

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

Fernanda Menezes de Sousa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDS
POLI(CAPROLACTONA)/POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)**

Campina Grande – PB

2018

Fernanda Menezes de Sousa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDS
POLI(CAPROLACTONA)/POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)**

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

Orientadora: Prof. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2018

S729p

Souza, Fernanda Menezes de.

Preparação e caracterização reológica e térmica de blendas poli (caprolactona) / poli (Butileno Adipato-Co-Tereftalato) / Fernanda Menezes de Souza. - Campina Grande, 2018.

93 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho".

Referências.

1. Blendas PCL/PBAT. 2. PBAT. 3. Blendas. 4. Reologia. 5. Análise Térmica. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Título.

CDU 678.742.2(043)

FERNANDA MENEZES DE SOUZA


**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDS
POLI (CÁPROLACTONA)/POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)**

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

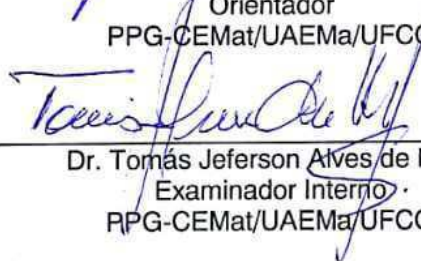
Aprovada em: 23/08/2018



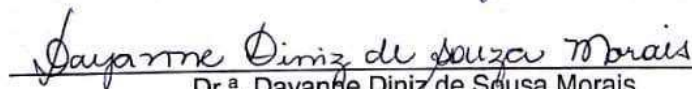
Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Eduardo Luis Canedo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



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



Dr.^a. Dayanne Diniz de Sousa Morais
Examinadora Externa
UAEMa/UFCG/PNPD/CAPES

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha saúde, minha força para alcançar meus objetivos e minha inteligência.

Aos meus pais Cândido e Edileuza e a minha irmã Raissa, que são os melhores familiares que Deus poderia ter me dado. Obrigada por nunca desistirem de mim e sonharem junto comigo. Essa conquista é de vocês. Muito obrigada por acreditarem na pequena aqui.

As minhas tias, Elieda e Eleneuda, que sempre torceram por mim. Vibraram com minhas conquistas e me deram força e suporte para continuar a jornada em momentos difíceis. Obrigada.

A minha orientadora Laura por todo o carinho, apoio nas horas mais difíceis e por sempre estar presente e disponível para mim quando eu mais necessitei. Obrigada por nunca me deixar desamparada e sempre me motivar a ser uma pesquisadora melhor. Muito obrigada!

Ao meu orientador Eduardo, pela oportunidade de conhecê-lo e poder dividir com o mundo um pouco do que aprendi com você. Obrigada por todos os ensinamentos, toda a paciência comigo, toda a calma para me ensinar e, principalmente, por todas as minhas conquistas nestes dois anos de companheirismo. Espero que esse meu aprendizado com o senhor ainda perdure. Muito obrigada!

A todos os meus amigos, especialmente Gabriela, Lizzia e Vithória, que estiveram sempre presentes nos meus dias de luta (e de glória também), e os ausentes fisicamente, mas que sempre tem uma palavra de incentivo nas horas difíceis, a amizade de cada um de vocês é muito importante para mim. Obrigada meus amigos. A Tatiara, por todo o apoio, correções e ensinamentos. Obrigada por se tornar uma companheira de trabalho e “co-orientadora”.

Ao meu Grupo de Pesquisa, por nos tornamos família e sempre ajudarmos um ao outro.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo preparar blendas PCL/PBAT com teores variando entre 10 e 90% de cada componente e analisar suas características reológicas, estabilidade térmica e comportamento na cristalização e fusão. Os polímeros PCL e PBAT puros e as blendas PCL/PBAT foram processados num misturador interno de laboratório. A reometria de torque foi analisada, e as amostras processadas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelam a formação de uma blenda imiscível. A taxa de degradação durante o final do processamento foi estimada e revelou que todas as amostras são estáveis e degradam minimamente. Observou-se que o coeficiente de temperatura da viscosidade é independente da composição, mas o índice de pseudoplasticidade depende significativamente da mesma. Os testes de DSC revelam uma forte interação entre os componentes da blenda. Através da modelagem cinética, foi visto que o modelo de Pseudo-Avrami apresenta divergências aceitáveis por resultados derivados de DSC, sendo considerado adequado. A estabilidade térmica não é alterada com a formação das blendas. As imagens de MEV indicam uma moderada adesão interfacial.

Palavras-chave: PCL; PBAT; Blendas; Reologia. Análise térmica

ABSTRACT

The goal of the present work is to prepare PCL/PBAT blends with 10 to 90% of each component, and to analyze their rheological characteristics, thermal stability, crystallization and melting behavior. Pure PCL and PBAT polymers and PCL/PBAT blends were melt processed in an internal laboratory mixer and characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained are consistent with the formation of an immiscible blend. The rate of degradation during the end of processing was estimated and revealed that all samples are stable and degrade minimally. It has been observed that the viscosity temperature coefficient is independent of the composition, but the pseudoplasticity index depends significantly on it. The DSC tests reveal a strong interaction between the components of the blend. Through the kinetic modeling, it was seen that the Pseudo-Avrami model presents acceptable divergences from results derived from DSC, being considered adequate. The thermal stability is not altered with the formation of the blends. SEM images indicate moderate interfacial adhesion.

Keywords: PCL; PBAT; Blends; Rheology. Thermal Analysis.

PUBLICAÇÕES

Lizzia T. A. Reul, Camila A. B. Pereira, **Fernanda M. Sousa**, Raquel M. Santos, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo, Polycaprolactone/babassu compounds: rheological, thermal, and morphological characteristics. *Polymer Composites* [DOI: 10.1002/pc.24861] (2018).

Anna Raffaella M. Costa, Lizzia T. A. Reul, **Fernanda M. Sousa**, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo, Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. *Polymer Testing* **69**, 266-285 (2018).

Fernanda M. Sousa, Anna Raffaella M. Costa, Lizzia T. A. Reul, Felipe B. Cavalcanti, Laura H. Carvalho, Tatiara G. Almeida, Eduardo L. Canedo, Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. *Polymer Bulletin* [DOI: 10.1007/s00289-018-2428-5] (2018).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura química da policaprolactona	22
Figura 2 – Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster PBAT.....	23
Figura 3 – Típico gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico (Canedo, 2017). ..	27
Figura 4 – Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL, PBAT e das blendas, a 150°C.	39
Figura 5 – Região de ampliação das curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL, PBAT e das blendas no intervalo de 10-15 min.	40
Figura 6 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 25PCL/75PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.	43
Figura 7 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 50PCL/50PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.	43
Figura 8 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 75PCL/25PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.	44
Figura 9 – Gráfico de $\ln Z$ em função de $T-T_0$ para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.....	45
Figura 10 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C, para a blenda 25PCL/75PBAT.....	46
Figura 11 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C, para a blenda 50PCL/50PBAT.....	47

Figura 12 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C, para a blenda 75PCL/25PBAT.....	47
Figura 13 – Gráfico de $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ para as velocidades de rotações dos rotores a 30, 60 e 120 rpm, para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, respectivamente.....	48
Figura 14 – Dependência do índice de pseudoplasticidade com a composição nas blendas PCL/PBAT.	49
Figura 15 – Torque ajustado a 160°C em função do tempo para o processamento da PCL, das blendas e do PBAT, no intervalo de 12-15 min.	52
Figura 16 – Torque ajustado médio a 160°C no intervalo de 12-15 min. como função da composição das blendas PCL/PBAT.....	54
Figura 17 – Curvas DSC para o PCL, PBAT e blendas.	56
Figura 18 – Avaliação dos picos de cristalização.....	57
Figura 19 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido (evento C1A) como função da temperatura nas amostras de PCL e blendas.	57
Figura 20 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido (evento C1B) como função da temperatura nas amostras de PBAT e blendas.....	58
Figura 21 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PCL, PBAT e blendas: temperatura pico de cristalização (a), cristalinidade (b) e taxa máxima de cristalização (c).	60
Figura 22 – Cristalinidade total (PCL + PBAT) exibida durante a cristalização a partir do fundido (C1) como função da composição.	61
Figura 23 – Excesso de cristalinidade durante a cristalização a partir do fundido (C1).	62
Figura 24 – Avaliação dos picos de fusão.....	63
Figura 25 – Evolução da fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) durante o reaquecimento para o PCL e blendas, para o evento F2A.....	64

Figura 26 – Evolução da fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) durante o reaquecimento para o PBAT e blendas, para o evento F2B.	64
Figura 27 – Parâmetros da segunda fusão para o PCL, PBAT e blendas: temperatura pico (a), cristalinidade (b) e taxa máxima de fusão (c).	66
Figura 28 – Cristalinidade total (a) e excesso de cristalinidade (b) durante a fusão.	67
Figura 29 – Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) a partir do fundido (evento C1A) como função da temperatura das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.	69
Figura 30 – Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) a partir do fundido (evento C1B) como função da temperatura das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.	70
Figura 31 – Evolução da fração fundida (a) e taxa de fusão (b) durante o reaquecimento (evento F2A) para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.	71
Figura 32 – Evolução da fração fundida (a) e taxa de fusão (b) durante o reaquecimento (evento F2B) para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.	71
Figura 33 – Plots de Avrami (y versus $\ln \phi$) para a cristalização não isotérmica a partir do fundido, evento C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT.	73
Figura 34 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami ($\ln K$ e n) como funções da taxa de resfriamento para a cristalização a partir do fundido (evento C1A) da blenda 50PCL/50PBAT.	74
Figura 35 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami ($\ln K$ e n) como funções da taxa de resfriamento para a cristalização a partir do fundido (evento C1B) da blenda 50PCL/50PBAT.	75
Figura 36 – Cristalinidade relativa experimental (círculos) e predição do modelo Pseudo-Avrami (linhas) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT versus temperatura.	76

Figura 37 – Discrepância entre o modelo Pseudo-Avrami e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido da blenda 50PCL/50PBAT, para os eventos C1A e C1B.	77
Figura 38 – Curvas de Mo ($\ln\tau$ versus $\ln\phi$) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT.	78
Figura 39 – Parâmetros de Mo, $\ln F$ e α , para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, para a blenda 50PCL/50PBAT.	79
Figura 40 – Cristalinidade relativa experimental (círculos) e predição do modelo de Mo (linhas) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT versus tempo.	80
Figura 41 – Discrepância entre o modelo de Mo e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido da blenda 50PCL/50PBAT, para os eventos C1A e C1B.	81
Figura 42 - Curvas termogravimétricas da PCL, PBAT e blendas.	82
Figura 43 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 25PCL/75PBAT, com magnificação de 2000× (a) e 10000× (b).	83
Figura 44 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 50PCL/50PBAT, com magnificação de 5000× (a) e 10000× (b).	84
Figura 45 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 75PCL/25PBAT, com magnificação de 2000× (a) e 5000× (b).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características da PCL.....	31
Tabela 2 – Características do PBAT	31
Tabela 3 – Massa das composições de cada material.....	33
Tabela 4 – Parâmetros de processamento terminais (10-15 min).....	53
Tabela 5 – Reprodutibilidade dos torque ajustado médio terminal para os polímeros PCL e PBAT, e para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.	55
Tabela 6 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PCL, PBAT e blendas.	59
Tabela 7– Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PCL, PBAT e blendas.....	65
Tabela 8 – Super-resfriamento para a cristalização a partir do fundido.	68
Tabela 9 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1A).	73
Tabela 10 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1B).	74
Tabela 11 – Correlação dos parâmetros do modelo Pseudo-Avrami	75
Tabela 12 – Parâmetros de Mo para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1A).....	78
Tabela 13 – Parâmetros de Mo para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1B).....	79
Tabela 14 – Correlação dos parâmetros do modelo de Mo	80
Tabela 15 - Análise termogravimétrica.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Taxa de cristalização ou fusão
c_{\max}	Taxa máxima de fusão ou cristalização
C1	Primeira cristalização a partir do fundido
CO ₂	Dióxido de carbono
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
f	Fator de preenchimento da câmara de processamento
F1	Fusão durante o aquecimento inicial
F2	Fusão durante o reaquecimento
K	Constante
m	Massa da batelada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Índice de pseudoplasticidade
N	Velocidade de rotação dos rotores
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PCL	Policaprolactona
PDLLA	Poli(D-ácido láctico)
PE	Polietileno
PHB	Poli(3-hidroxi-butirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(L-ácido láctico)
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
R_M	Taxa de variação relativa da massa molar média ponderal
rpm	Rotações por minuto
R_Z	Taxa de variação relativa do torque ajustado
T	Temperatura no interior da câmara de processamento
T_0	Temperatura da parede da câmara
T^*	Temperatura de referência
\bar{T}	Temperatura média
T_g	Temperatura de transição vítrea

TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
T_p	Temperatura pico de fusão
V_f	Volume livre da câmara
w_{pcl}	Fração mássica de PCL
w_{pbat}	Fração mássica de PBAT
Z	Torque no misturador interno
Z^*	Torque ajustado à temperatura de referência
$\overline{Z^*}$	Torque ajustado médio no intervalo Δt

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Coeficiente exponencial de temperatura do material
ΔH_c	Calor latente de cristalização
ΔH_m	Calor latente de fusão
Δt	Intervalo de tempo
ΔX_c	Cristalinidade
ρ	Densidade
η	Viscosidade do fundido
$\tau_{1/2}$	Tempo para 50% de transformação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Polímeros Biodegradáveis	21
2.1.1	Policaprolactona (PCL).....	22
2.1.2	Poli(Butileno Adipato-co-Tereftalato) (PBAT)	23
2.2	Blendas Poliméricas.....	24
2.3	Processamento de Polímeros	26
2.4	Revisão Específica.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais.....	31
3.2	Metodologia.....	32
3.2.1	Preparação das Amostras	32
3.2.2	Caracterização Reológica.....	33
3.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
3.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	37
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Processamento	39
4.2	Caracterização Reológica	41
4.2.1	Coeficiente de Temperatura da Viscosidade (β).....	42
4.2.2	Índice de Pseudoplasticidade n	45
4.2.3	Degradação Durante o Processamento.....	50
4.2.4	Reprodutibilidade.....	54
4.3	Caracterização Térmica	55

4.3.1	Cristalização	56
4.3.2	Fusão.....	63
4.3.3	Super-resfriamento	68
4.3.4	Reprodutibilidade.....	69
4.3.5	Cinética de cristalização	72
4.4	Análise Termogravimétrica.....	82
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros se destacam dos demais materiais devido à sua versatilidade, o que permite que os mesmos possam ser utilizados nas mais diversas aplicações. A utilidade destes materiais pode ser melhorada misturando vários polímeros para produzir blendas poliméricas ou adicionando cargas para formar compósitos de matriz polimérica (Elias & Mülhaupt, 2016).

A má administração do descarte desses materiais após uso é um grande problema e tem gerado impactos negativos no meio ambiente (Okada, 2002; Kershaw, 2015). Diante disto, pesquisadores na academia e na indústria vêm buscando alternativas para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado desses produtos. A produção e utilização de polímeros biodegradáveis surge como mais uma alternativa, a qual, devido à sua viabilidade técnica e econômica, apresenta elevado potencial de expansão (Brito *et al.*, 2011). Um grande número de empresas tem investido neste mercado de novas aplicações e inovações. Segundo estudo realizado por (Kaiser, 2014), o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar dos 10-15%, em 2014, para 25-30% até 2020.

Embora os polímeros biodegradáveis apresentem vantagens do ponto de vista ecológico, estes materiais apresentam um custo mais elevado e propriedades mecânicas que não são equivalentes às dos polímeros convencionais (Franchetti e Marconato, 2006). Uma das formas de melhorar as propriedades térmicas e reológicas destes materiais é associá-los com outros polímeros formando blendas. Um exemplo é a blenda de policaprolactona (PCL) e polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT).

A policaprolactona é um poliéster termoplástico alifático biodegradável de elevada cristalinidade e de origem sintética (Labet e Thielemans, 2009). Conhecido por sua flexibilidade e biodegradabilidade (Wu, 2010), a PCL pode ser processada por meio de formas convencionais de transformação de termoplásticos, tais como extrusão e moldagem por injeção (Woodruff e Hutmacher, 2010). Já o polibutileno adipato-co-tereftalato é um copoliéster termoplástico alifático-aromático sintético e de baixa cristalinidade, com propriedades térmicas e mecânicas semelhantes às de alguns polietilenos. O mesmo pode ser aplicado em filmes para embalagens alimentícias, artefatos termomoldados, injetados, soprados e extrusados (Averous, 2004; Yamamoto *et al.*, 2005).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é preparar blendas PCL/PBAT em misturador interno de laboratório em proporções entre 10 e 90% de cada componente e analisar suas características reológicas, estabilidade térmica e comportamento na cristalização e fusão em função da composição.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

O uso de polímeros biodegradáveis em substituição aos plásticos convencionais, surge como uma das alternativas para solução dos problemas causados pelo descarte inadequado de plásticos no meio ambiente. O acúmulo de resíduos plásticos nos últimos anos tem gerado um número significativo de pesquisas sobre a viabilidade do uso de polímeros biodegradáveis em lugar dos plásticos convencionais em várias aplicações. Essa é uma ação alternativa complementar para atender a demandas específicas, como por exemplo: nas indústrias de embalagens, utensílios agrícolas, bens consumíveis, produtos higiênicos, entre outros (Bastioli, 2005).

Segundo a *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Norma D883 de 2000, polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a degradação resulta da ação de micro-organismos como bactérias, fungos e algas. Geralmente, tais polímeros são poliésteres que possuem ligações éster hidrolisáveis e, por esta razão, são facilmente atacados por micro-organismos através de hidrólise (Rosa *et al.*, 2002).

Os polímeros biodegradáveis são agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos. Polímeros biodegradáveis naturais são aqueles formados durante o ciclo de crescimento dos organismos vivos e sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados formados no interior das células por processos metabólicos complexos. Polissacarídeos (celulose, amido), ácidos algínicos, poliésteres (Polihidroxialcanoatos) e polipeptídeos naturais (gelatinas), são exemplos de polímeros naturais (Brito *et al.*, 2011). Polímeros biodegradáveis sintéticos são os ésteres alifáticos, que possuem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Exemplos desses polímeros são: poli (ácido lático) (PLA), policaprolactona (PCL) e polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) (Chandra e Rustgi, 1998; Brito *et al.*, 2011).

A biodegradação dos polímeros ocorre, principalmente, por meio de dois mecanismos distintos, que dependem da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica (Scott, 2000).

2.1.1 Policaprolactona (PCL)

A policaprolactona (PCL) é um polímero biodegradável sintético, alifático linear, biocompatível e hidrofóbico. Sua temperatura de transição vítrea fica em torno de -62°C e seu ponto de fusão na faixa de $58-60^{\circ}\text{C}$ dependendo do grau de cristalinidade (Mohanty *et al.*, 2005; Perez *et al.*, 2008; Martins, 2011). A representação de sua estrutura química é mostrada na Figura 1.

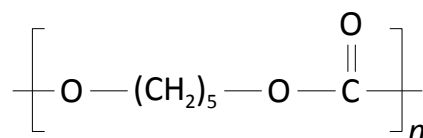


Figura 1 – Representação da estrutura química da policaprolactona

A PCL é um polímero semicristalino, com grau de cristalinidade que pode chegar a 69% (Labet e Thielemans, 2009). É conhecida por sua biodegradabilidade e flexibilidade, podendo ser processada por meios convencionais de processamento de termoplásticos, como extrusão e moldagem por injeção. Baseado em seu caráter biodegradável, é utilizada na biomedicina como, por exemplo, em matriz de sistemas de liberação controlada de fármacos (Chandra e Rustgi, 1998; Woodruff e Hutmacher, 2010; Wu, 2010; Averous e Pollet, 2012).

Devido ao seu caráter hidrofóbico, a policaprolactona pode ser solubilizada à temperatura ambiente em uma variedade de solventes orgânicos (benzeno, tolueno, clorofórmio), e possui a capacidade de formar blendas miscíveis com muitos polímeros, como por exemplo, com o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(bisfenol A), além de blendas compatíveis mecanicamente com polietileno (PE) e borracha natural (Labet e Thielemans, 2009; Woodruff e Hutmacher, 2010). A PCL inicia sua degradação térmica em temperaturas acima de 220°C em atmosfera de oxigênio e acima de 340°C em atmosfera de nitrogênio (Vogel e Siesler, 2008).

De acordo com a Qy Research Report (Qyresearchreports, 2016), que atua como fonte de dados de pesquisas de mercado nos ramos da energia, produtos químicos, maquinário e materiais, o mercado global da policaprolactona está sendo

cada vez mais impulsionado pela crescente demanda deste material por parte das indústrias automobilísticas e de dispositivos médicos, entre outras, em menor escala.

2.1.2 Poli(Butileno Adipato-co-Tereftalato) (PBAT)

O PBAT, comercialmente conhecido como Ecoflex[®], produzido pela BASF, é um copolímero sintético biodegradável que surge como alternativa de substituição aos polímeros convencionais. O PBAT é um copoliéster alifático aromático, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico com um bom balanço entre as propriedades físicas e biodegradação. É um polímero flexível, apresentando maior alongamento na ruptura que a maioria dos poliésteres biodegradáveis. A parte alifática é a responsável pela sua biodegradabilidade e a parte aromática proporciona boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (Bittmann *et al.*, 2012).

Durante sua decomposição, o PBAT se comporta como um composto orgânico normal. São necessárias poucas semanas ou meses para que os microorganismos presentes no solo, particularmente em adubos, degradem completamente este copoliéster sem deixar resíduos (Tan *et al.*, 2008). Na Figura 2 encontra-se representada a estrutura química do PBAT.

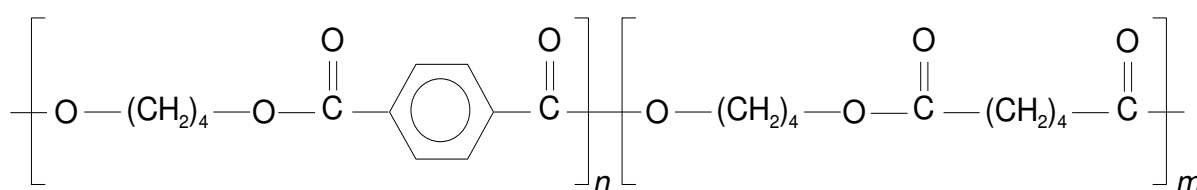


Figura 2 – Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster PBAT.

O PBAT é indicado para embalagens alimentícias, quando combinado com outros materiais degradáveis de fontes renováveis, pois mantém o aroma, frescor e sabor dos alimentos. Quando adicionado a embalagens de amido espumado, lhes fornece resistência ideal, reduzindo sua susceptibilidade à quebra e aumentando sua resistência à gordura, umidade e variação de temperatura (Tan *et al.*, 2008; Bittmann *et al.*, 2012).

A facilidade de degradação unida às suas propriedades de permeabilidade seletiva, são consideradas nas possibilidades de uso, principalmente quando se necessita de um plástico que possa ser resistente ao rasgo e perfuração e ser compostável após o descarte (Müller *et al.*, 1998; Müller *et al.*, 2001; Yamamoto *et al.*, 2005).

O PBAT foi desenvolvido especialmente para a aplicação em filmes flexíveis. Os filmes de PBAT abrem um novo horizonte para o descarte de embalagens, uma vez que são totalmente biodegradáveis (Al-ityry, 2012).

2.2 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas correspondem à mistura física de pelo menos duas substâncias macromoleculares, como polímeros e copolímeros, com teor superior a 2% em massa, sem que haja reação química entre eles (Barlow e Paul, 1984; Utracki 1989; 2002). O desenvolvimento de blendas é uma alternativa viável e econômica à obtenção de novos materiais, devido seu baixo custo quando comparado ao custo gerado na síntese de novos materiais (Kuchnier, 2014).

A escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve obedecer aos critérios de custo, propriedades e processabilidade desejadas. É também importante que os aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, processabilidade, equipamentos e necessidade de aditivos sejam analisados (Manson & Sperling, 1976).

Para a preparação de uma blenda, dois conceitos devem ser considerados: miscibilidade e compatibilidade (KRAUSE, 1978; BARLOW & PAUL, 1984; UTRACKI, 1989). A miscibilidade está relacionada aos fatores termodinâmicos, uma vez que uma blenda miscível apresenta apenas uma fase e suas características dependem da composição e de fatores externos (temperatura e pressão). Quando uma blenda é dita miscível suas propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes (Kuchnier, 2014).

Blendas miscíveis apresentam homogeneidade na escala nanométrica ou molecular e o polímero exibem temperatura de transição vítrea (T_g) intermediária às T_g s dos polímeros puros. Em blendas parcialmente miscíveis apenas uma pequena parte de um dos componentes é dissolvida no outro e o polímero apresenta duas T_g s

intermediárias e dependentes da concentração de cada fase. Nas blendas imiscíveis, a adesão interfacial entre os polímeros é fraca, há a separação de fases na mistura e coexistem duas fases distintas e duas T_gs distintas, referentes a cada polímero puro (Kuchnier, 2014).

As blendas imiscíveis podem ser classificadas como compatíveis ou incompatíveis, de acordo com as propriedades físicas finais. Uma blenda é dita compatível quando suas propriedades finais exibem um comportamento favorável em relação ao objetivo que se pretendia atingir, ou seja, há um sinergismo entre as propriedades físicas. Já uma blenda incompatível é aquela que geralmente exhibe baixas propriedades mecânicas, resultante da morfologia instável e da baixa adesão interfacial entre os componentes (Martim, 2004).

Algumas propriedades físicas das blendas imiscíveis dependem da composição de acordo com a “regra das misturas”, que permite avaliar a propriedade para a mistura a partir dos valores das propriedades dos componentes individuais e a composição da mistura em termos de frações mássicas. Volume específico e capacidade calorífica de blendas imiscíveis e de compósitos são exemplos de propriedades que cumprem com a regra das misturas.

Desvios positivos da regra das misturas, ou seja, quando a propriedade da mistura supera o valor previsto pela regra, sugerem a existência de interações atrativas entre as fases; dizemos então que a blenda é compatível e que existe sinergismo entre os componentes. Desvios negativos da regra das misturas, isto é, quando a propriedade da mistura é inferior ao valor previsto pela regra, indicam fortes interações repulsivas entre as fases; dizemos então que a blenda é incompatível (Thomas, 2014).

O processamento de blendas geralmente ocorre através de um processo mecânico que ocorre no estado fundido, onde há a incorporação dos componentes da mistura.

Nas misturas de dois líquidos imiscíveis, normalmente uma fase é contínua e a outra é dispersa na forma de partículas (isométricas ou não isométricas). Ocasionalmente as duas fases são contínuas (*co-continuidade* das fases). Existem casos intermediários. Uma fase pode ser ao mesmo tempo contínua e descontínua. Exemplo: a fase contínua pode formar gotículas dentro das gotas maiores da fase dispersa.

Em geral, a fase maior (maior fração volumétrica ϕ) ou menos consistente (menor viscosidade η) é contínua, e a fase menor ou mais viscosa é dispersa. Em primeira aproximação, para determinar que fase é contínua e que fase é dispersa avalia-se o parâmetro:

$$\xi = \frac{\phi_I}{\phi_{II}} \cdot \frac{\eta_{II}}{\eta_I} \quad (1)$$

Para $\xi > 1$ a fase I é contínua e a fase II dispersa; para $\xi < 1$ a fase II é contínua e a fase I dispersa. Este critério aproximado é válido para baixas taxa de deformação (Sperling, 1997).

A viscosidade depende exponencialmente da temperatura e o coeficiente de temperatura ($\beta = d \ln \eta / dT$) depende do polímero, variando tipicamente entre 0.01 e 0.5 °C⁻¹. Durante o processamento a temperatura varia no tempo (misturador interno) ou ao longo da rosca (extrusora) e diferenças no ponto de fusão e na dependência da viscosidade com a temperatura *podem* resultar na mudança de ξ em torno de 1. Se isso acontecer, nesse ponto ocorre uma *inversão de fase*: a fase contínua passa a ser dispersa e vice versa (Shi & Wetzel, 2009).

2.3 Processamento de Polímeros

Os misturadores internos são equipamentos utilizados para o processamento descontínuo (*batch*) de materiais poliméricos. Esses equipamentos foram desenvolvidos na segunda metade do século XIX, a partir de misturadores abertos e semiabertos, para o processamento da borracha natural, muito antes da síntese de termoplásticos. Em escala de laboratório, revelaram-se extremamente úteis para testar novos materiais e aditivos e na preparação de pequenas quantidades (da ordem de 50 a 500 g por batelada) de blendas e compósitos de matriz polimérica termoplástica, tanto no âmbito acadêmico quanto industrial. Os misturadores internos de laboratório são frequentemente comercializados como reômetros de torque (Canedo, 2017).

Durante o processamento, o misturador fornece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O resultado do processamento no misturador é realizado em quatro estágios, os quais são ilustrados na Figura 3.

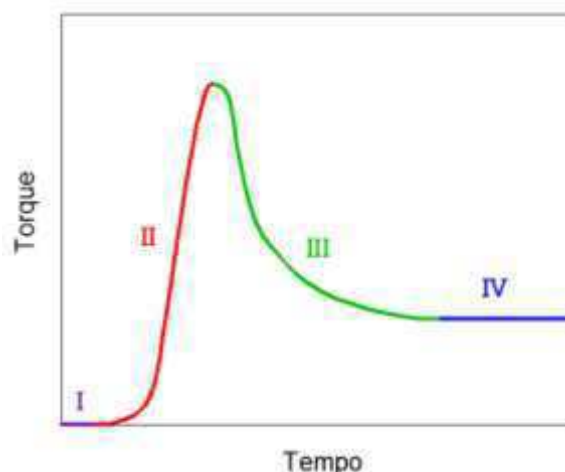


Figura 3 – Típico gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico (Canedo, 2017).

No primeiro estágio (I), ocorre a deformação elástica das partículas, onde o torque é aproximadamente nulo. Algumas vezes este estágio pode não ser observado pois o misturador pode iniciar o registro apenas quando há mudança de torque significativa. No segundo estágio (II), há dissipação de energia pelo atrito entre as partículas de sólido presente e pela deformação plástica das partículas poliméricas, resultando em um aumento do torque. No terceiro estágio (III), acontece a fusão do polímero, fazendo com que o torque diminua. No estágio IV, ocorre a estabilização do torque pelo escoamento do fluido fundido (Canedo, 2017).

Durante o processamento, os polímeros fundidos apresentam um comportamento Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento e um comportamento pseudoplástico em elevadas taxas de cisalhamento (Zborowski Sobrinho, 2011). De acordo com Canedo (2017), a relação entre o torque no misturador interno Z , a temperatura no interior da câmara de processamento T e a velocidade de rotação dos rotores N pode ser expressa pela equação:

$$Z = kN^n \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (2)$$

onde k é uma constante (que depende do equipamento, do material e das outras condições de processamento), n é o índice de pseudoplasticidade, β é um coeficiente que mede a sensibilidade da viscosidade com a temperatura e T_0 é a temperatura da parede da câmara.

Para testes realizados em diferentes temperaturas e na mesma velocidade de rotação dos rotores, o coeficiente β pode ser estimado pela regressão linear de $\ln(Z)$ versus $(T - T_0)$. É possível eliminar a dependência do torque com a temperatura evidenciada na equação (1), definindo o torque ajustado Z^* à temperatura de referência T^* , como mostra a equação (2):

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (3)$$

Para testes realizados em diferentes velocidades de rotação dos rotores, o índice de pseudoplasticidade n pode ser estimado pela regressão linear de $\ln(Z^*)$ versus $\ln(N)$.

2.4 Revisão Específica

Apesar da vasta quantidade e do crescente interesse no desenvolvimento de blendas poliméricas PCL/polímeros biodegradáveis e/ou PBAT/polímeros biodegradáveis, não foi possível encontrar na literatura menção sobre o estudo da blenda PCL/PBAT. Portanto, a relevância do estudo proposto sobre o efeito da composição de blendas PCL/PBAT processadas em misturador interno, na estabilidade térmica e comportamento durante a cristalização e fusão dessa blenda, está justificada. Porém, é importante avaliar os comportamentos da PCL e PBAT na formação de blendas com outros polímeros biodegradáveis.

Rosa *et al.* (2005) investigaram as propriedades térmicas de misturas de PCL com acetato de celulose (AC) (PCL/AC) em diferentes proporções (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100)% em peso, respectivamente, com e sem a adição de 10% em peso de polietileno glicol (PEG 400 e PEG 1500). A adição de PEG resultou no aumento da temperatura de fusão cristalina (T_m) da PCL e AC em todas as formulações contendo AC, apresentando maiores valores para a adição com o PEG1500, assim como também aumentou a cristalinidade da fase PCL nas misturas, o que, segundo os autores, sugere uma forte interação dos grupos hidroxila do PEG com as cadeias do AC, alterando a organização das cadeias da fase PCL. Por MEV, foram verificadas a imiscibilidade e a fraca adesão de fases dessas blendas.

López-Rodríguez *et al.* (2006) estudaram o comportamento de cristalização de blendas de PCL com poli(L-ácido láctico) (PLLA) e com poli(D-ácido láctico) (PDLLA). Por DSC e DMA das blendas, notou-se a presença de duas temperaturas de transição vítrea (T_g) próximas às dos componentes puros. Observou-se ainda, por DMA, que ocorreu uma mudança da posição do pico $\tan\delta$ de 64 para 57°C, sugerindo uma miscibilidade parcial da PCL na fase rica em PLA. Por MEV, constatou-se a separação de fases e uma transição na morfologia das fases para domínios interligados.

Simões *et al.* (2009) investigaram as propriedades térmica e morfológica de blendas de PCL/PLA obtidas por extrusão e moldadas por injeção. As composições ponderais das blendas, com incrementos de 25% de PLA, variaram de 0 – 100 de PCL. A imiscibilidade das blendas foi confirmada por DSC, com a verificação de dois picos de fusão independentes. A morfologia das blendas foi analisada por MEV, nas quais os autores observaram separação de fases para todas as misturas PCL/PLA, com a fase do PLA de geometria esférica e dispersa na matriz de PCL e com algum grau de deformação, dando lugar a inversão de fases quando o conteúdo de PCL foi inferior a 50%.

Um estudo realizado por Al-Itry *et al.* (2012), visando a melhoria da estabilidade térmica, propriedades reológicas e mecânicas do PLA, PBAT e suas blendas por extrusão reativa com epóxi funcionalizado, mostrou que ambos os materiais degradam sob temperatura, o que foi confirmado pela investigação reológica, onde a viscosidade diminuiu em tempo de residência elevado. A degradação térmica dos poliésteres (PLA e PBAT) foi primeiramente investigada por análise térmica (TG) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Segundo os autores, comparado com PLA, a temperatura de início da degradação térmica é significativamente mais elevada para PBAT. Também foi relatado que não ocorreu nenhuma modificação significativa na cadeia do PBAT após processado em até 200°C (Signori, 2009). Os autores mostraram que os polímeros puros degradam-se durante o processamento, levando a uma diminuição da massa molar, e das propriedades mecânicas e reológicas. Em seguida, realizaram a extrusão reativa dos polímeros com várias quantidades do extensor da cadeia, nomeado Joncryl. Concluíram que a incorporação deste oligômero multifuncional propiciou uma melhoria da estabilidade térmica de ambos os polímeros. A técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) e as medidas de viscosidade intrínseca do PLA modificado e PBAT

confirmaram o aumento da viscosidade e da massa molar, o que foi associado com a extensão de cadeia e formação de cadeias ramificadas.

Signori *et. al.*, (2009) investigaram o efeito do processamento de PLA e PBAT em um misturador descontínuo (mixer), aumentando a temperatura e variando as condições do processo, e estudaram o papel desses parâmetros de processo nas características termomecânicas e morfológicas de blendas PLA/PBAT (75/25). As frações elevadas de PLA proporcionaram uma dispersão melhorada de PBAT na matriz PLA, resultando em redução do diâmetro médio da fase dispersa. Verificou-se que houve formação de copolímeros PLA-PBAT durante o processamento em elevadas temperaturas. Dois fatores fundamentais favoreceram a síntese de copolímeros durante o processo: a presença de oligômeros de PLA e a razão de viscosidade na fusão do PLA e do PBAT processados nas mesmas condições que a blenda. A baixa viscosidade dos polímeros favoreceu esse processo, proporcionando uma superfície de interface aumentada. Portanto, as blendas produzidas sob fortes condições de degradação de PLA, favoreceram a formação de copolímeros PLA/PBAT que mostraram compatibilidade melhorada entre as fases PLA e PBAT.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Policaprolactona (PCL)

A PCL de nome comercial Capa™ 6500 foi fornecida pela Perstorp (Suécia) e adquirida junto à MCassab, em pellets. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características da PCL

Densidade (25°C)	1,145 g/cm ³
Ponto de fusão	58-60°C
Cristalinidade	35-40%
Índice de fluidez ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg)	1,6-2,2 dg/min

Poli (Butileno Adipato-co-Tereftalato) (PBAT)

O PBAT é um poliéster biodegradável poli(butileno adipato co-tereftálico), fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F C1200. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 2

Tabela 2 – Características do PBAT

Densidade (25°C)	1,25-1,27 g/cm ³
Ponto de fusão	120-140°C
Cristalinidade	10-15%
Índice de fluidez ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg)	2,7-4,9 dg/min

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Amostras

Os insumos, em forma de grânulos, foram utilizados como recebidos, ou seja, sem uma etapa de secagem prévia ao processamento, de acordo com as recomendações de cada fabricante.

Os polímeros PCL e PBAT puros e as blendas PCL/PBAT foram processados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores do tipo Roller a 60 rpm, temperatura da parede da câmara mantida a 150°C durante 15 minutos. Em seguida o material foi triturado em um moinho de facas.

O cálculo da massa de cada batelada m foi realizado de acordo com a equação:

$$m = \rho f V_F \quad (4)$$

onde ρ é a densidade da blenda, f é o fator de preenchimento da câmara de processamento e V_F é o volume livre da câmara. Para o Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller, $V_F = 310 \text{ cm}^3$. O fator de preenchimento utilizado foi $f = 0,7$ (70%), utilizando a densidade estimada à temperatura ambiente, de acordo com a recomendação do fabricante do equipamento. Para estimar a densidade da blenda, utilizou-se a regra das misturas:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_{pcl}}{\rho_{pcl}} + \frac{w_{pbat}}{\rho_{pbat}} \quad (5)$$

onde w_{pcl} e w_{pbat} são as frações mássicas do PCL e PBAT na blenda, ρ_{pcl} e ρ_{pbat} são as densidades do PCL e PBAT e ρ é a densidade da blenda. As massas dos componentes foram então avaliadas levando em consideração as respectivas frações mássicas:

$$\begin{aligned} m_{pbat} &= w_{pbat} \times m \\ m_{pcl} &= w_{pcl} \times m \end{aligned} \quad (6)$$

Os resultados estão dispostos na Tabela 3:

Tabela 3 – Massa das composições de cada material.

Material	m	m_{PCL}	m_{PBAT}	Composição
PBAT Puro	273,42 g	-	273,42 g	0:1
10PCL/90PBAT	271,25 g	27,12 g	244,13 g	10:90
25PCL/75PBAT	266,91 g	66,73 g	200,18 g	25:75
50PCL/50PBAT	260,40 g	130,20 g	130,20 g	50:50
75PCL/25PBAT	253,90 g	190,40 g	63,47 g	75:25
90PCL/10PBAT	249,55 g	224,60 g	24,95 g	90:10
PCL Puro	247,38 g	247,38 g	-	1:0

3.2.2 Caracterização Reológica

Os parâmetros reológicos dos polímeros puros e das blendas nas condições de processamento (índice de pseudoplasticidade, coeficiente de temperatura da viscosidade) foram determinados a partir dos dados do misturador interno de laboratório utilizado para a preparação das amostras, para as blendas com 25, 50 e 75% de cada componente de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.1, e aplicados à análise reológica de todas as composições, contendo 0, 10, 25, 50, 75, 90 e 100% de cada componente.

A taxa de degradação durante o último estágio de processamento do fundido foi estimada em todos os casos como função da composição e das condições de processamento, a partir do torque médio ajustado \bar{Z}^* e da taxa de variação do torque ajustado dZ^*/dt :

$$R_Z = -\frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (7)$$

e

$$R_M = \frac{1}{2,5n+1} R_Z \quad (8)$$

onde R_Z e R_M são as taxas de diminuição do torque ajustado e da massa molar média ponderal do material, respectivamente (Canedo, 2017).

3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Testes de DSC foram realizados no equipamento TA DSC Q20, com amostras de massa entre 7 e 8 mg, em cadinho de alumínio fechado e perfurado, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Um programa de temperatura em três estágios foi utilizado: aquecimento de 25°C até 160°C a 20°C/min; resfriamento até 0°C, a 10°C/min; reaquecimento até 160°C a 10°C/min. Na blenda 50PCL/50PBAT, com o objetivo de obter dados para a modelagem cinética do processo de cristalização a partir do fundido, a etapa de resfriamento foi implementada com taxas de resfriamento de 2,5, 5, 10, 20 e 40°C/min.

A temperatura e taxa de mudança de fase e a cristalinidade exibida durante a fusão e cristalização não isotérmica a partir do fundido foram determinadas com auxílio de software desenvolvido no Grupo de Pesquisa (programa INTEGRAL). A metodologia de análise de dados empregada é discutida em detalhe em Canedo *et al* (2016), e foi amplamente testada (Wellen e Canedo, 2014; Wellen e Canedo, 2015; Wellen *et al*, 2015a; Wellen *et al*, 2015b; Wellen *et al*, 2015c; Souza *et al*, 2016; Lima Jr *et al*, 2016; Wellen e Canedo, 2016; Ries *et al*, 2016a; Ries *et al*, 2016b; Vitorino *et al*, 2016; Silva *et al*, 2017; Jaques *et al*, 2017a; Jaques *et al*, 2017b; Jaques *et al*, 2018; Costa *et al*, 2018).

O software do instrumento fornece a temperatura da amostra T (°C) e o fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança J (mW) como funções do tempo t (min) à razão de 300 pontos por minuto.

A partir do gráfico de J versus t são determinados visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das linhas de base antes e depois do evento. A conversão (fração mássica cristalizada ou fundida) $x = x(t)$ é avaliada como:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (9)$$

onde J é o fluxo de calor durante o evento, J_0 uma linha de base virtual, e

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (10)$$

é o calor latente total trocado entre a amostra e a vizinhança durante o evento de mudança de fase. A taxa de cristalização ou fusão $c = c(t)$ é:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (11)$$

Parâmetros característicos de cada evento foram estimados. O calor latente de cristalização por unidade de massa ou entalpia específica de cristalização:

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_P m_S} \quad (12)$$

onde m_S é a massa da amostra e w_P a fração mássica do componente em questão; a cristalinidade do material exibida durante o evento é:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (13)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. Para a PCL o valor $\Delta H_m^0 = 145$ J/g foi utilizado (Crescenzi et al, 1972),. Para o PBAT foi utilizado $\Delta H_m^0 = 114$ J/g. (Gan et al, 2004)

3.2.3.1 Cinética de Cristalização

A cinética da cristalização não isotérmica a partir do fundido é estudada através de testes conduzidos em diferentes taxas de resfriamento. O modelo mais simples para correlacionar os dados de cristalinidade relativa x como função do tempo τ , medidos a taxa $\phi > 0$ constante, é chamado *Pseudo-Avrami* porque utiliza equações formalmente idênticas as às correspondentes no modelo de Avrami para cristalização isotérmica. Na sua forma integral, o modelo Pseudo-Avrami é expresso como:

$$x = 1 - \exp(-K\tau^n) \quad (14)$$

onde $K = K(\phi)$ e $n = n(\phi)$ são os parâmetros que podem ser estimados pela regressão dos dados experimentais de x versus τ , através da relação linear, derivada da anterior:

$$y = \ln\left(\ln\frac{1}{1-x}\right) = \ln K + n \ln \tau \quad (15)$$

Resultados experimentais na zona aproximadamente linear do gráfico y versus $\ln \tau$, preferencialmente na zona entre 5% e 95% de cristalinidade relativa, são utilizados para estimar os parâmetros e suas incertezas. A distorção dos dados experimentais pelo duplo logaritmo na Eq.(15) não permite estimar a qualidade do ajuste do modelo aos dados considerando apenas a incerteza dos parâmetros. No presente trabalho a qualidade do ajuste é julgada através da diferença entre os valores previstos pela Eq.(16) – avaliado com os parâmetros K e n determinados pela regressão – e os valores experimentais, como funções de x e de ϕ :

$$\Delta = x_{\text{previsto}} - x_{\text{experimental}} \quad (16)$$

Cabe assinalar que o modelo Pseudo-Avrami é puramente empírico. Os parâmetros do modelo não têm nenhuma relação com os parâmetros de Avrami avaliados em testes isotérmicos, e não têm significado físico algum (Piorkowska e Galeski, 2013; Vyazovkin, 2015).

Outros modelos tem sido sugeridos na literatura para correlacionar os resultados de cristalização não isotérmica a partir do fundido obtidos por DSC. O modelo atribuído a Mo (Liu *et al.*, 1997, 1998; An *et al.*, 1998) correlaciona a taxa de resfriamento ϕ como função do tempo τ à cristalinidade relativa x constante, através da expressão:

$$\phi = F \tau^{-\alpha} \quad (17)$$

onde $F(x)$ e $\alpha(x)$ são os parâmetros do modelo. O modelo de Mo requer uma etapa prévia de interpolação (realizada com o programa INTERPOL) para obter a informação necessária:

$$x = x(\tau) @ \phi = \text{constante} \rightarrow \phi = \phi(\tau) @ x = \text{constante} \quad (18)$$

Os parâmetros de Mo são determinados, para cada cristalinidade relativa, pela regressão dos dados experimentais de ϕ versus τ , através da relação linear derivada da Eq.(19):

$$\ln \phi = \ln F - \alpha \ln \tau \quad (19)$$

A qualidade do ajuste do modelo de Mo aos dados é julgado através da diferença entre os valores do tempo previstos invertendo a Eq.(20) – avaliados com

os parâmetros F e α determinados pela regressão – e os valores experimentais. A diferença é normalizada com um tempo característico do processo; no caso presente, com o tempo necessário para atingir 50% da conversão

$$\Delta^* = \frac{\tau_{previsto} - \tau_{experimental}}{\tau_{1/2}} \quad (20)$$

O modelo de Mo é uma correlação puramente empírica dos resultados experimentais. Os parâmetros do modelo não têm relação com a microcinética de cristalização.

A modelagem dos processos de cristalização tem dois objetivos principais: explicar os resultados cinéticos e morfológicos, e proporcionar métodos analíticos ou numéricos para prever os resultados cinéticos de processos reais. O comportamento preditivo de um modelo analítico é útil na medida em que o modelo possa ser inserido nos protocolos de processamento e fabricação de materiais, para desenvolver e controlar processos comerciais nos que a cristalização é mais um entre outros fenômenos que ocorrem simultaneamente; por exemplo, moldagem de peças, formação de fibras e filmes, etc (Schultz, 2001)

Os modelos macrocinéticos clássicos da cristalização não isotérmica (Pseudo Avrami, Ozawa, Mo) são correlações empíricas globais, sem fundamento nos mecanismos microcinéticos de nucleação e crescimento cristalino. Os parâmetros dos modelos não podem ser “interpretados” em termos microscópicos. Porém, se predizem os resultados obtidos dentro de um grau de aproximação aceitável, tem grande importância prática no desenvolvimento de processos de transformação de polímeros. O grau de aproximação considerado aceitável depende, neste caso, da aplicação. Modelos que predizem apenas a ordem de magnitude da taxa de cristalização e sua dependência com as condições de processamento podem, às vezes, ser considerados aceitáveis para algumas aplicações (Canedo *et al*, 2016)

3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram conduzidas no equipamento DTG-60H da Shimadzu, utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio, com massa aproximada das amostras de 12 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25 a 600°C. Foram utilizadas as blendas processadas em misturador interno. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

O instrumento fornece a massa m (mg) em função da temperatura T (°C) em taxa de aquecimento constante ϕ . Os resultados experimentais foram analisados manualmente a partir do gráfico de massa relativa à massa inicial, $m^* = m/m_0$ versus temperatura. Os estágios de perda de massa são identificados e as massas m^*_{1} e m^*_{2} e temperaturas T_1 e T_2 iniciais e finais de cada estágio determinadas extrapolando as tangentes à curva $m^*(T)$. A perda de massa Δm e a temperatura média $T_{1/2}$ são então estimadas para cada estágio:

$$\Delta m = m_1^* - m_2^* \quad (21)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (22)$$

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Corpos de prova foram obtidos por compressão em prensa hidráulica da marca Marconi MA 098, a 150°C. A morfologia das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, foi investigada através das imagens de superfícies dos corpos de prova fraturadas manualmente, após imersão em nitrogênio líquido. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar qualitativamente a interface entre os polímeros PCL e PBAT, a fim de verificar a adesão entre as fases nas blendas. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro e visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550, com voltagem de 15 kV, utilizando detectores elétrons secundários para investigar a topografia dos materiais. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processamento

As amostras obtidas foram codificadas como: PCL, 10PCL/90PBAT, 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT, 75PCL/25PBAT, 90PCL/10PBAT e PBAT. Onde, PCL e PBAT correspondem, respectivamente, a policaprolactona pura e ao poli(butileno adipato-co-tereftalato) processados nas mesmas condições das blendas.

O software do misturador forneceu os dados de temperatura e torque versus tempo, a intervalos de 1 segundo. Na Figura 4 são apresentadas as curvas de temperatura e torque versus tempo para a PCL, o PBAT e as blendas.

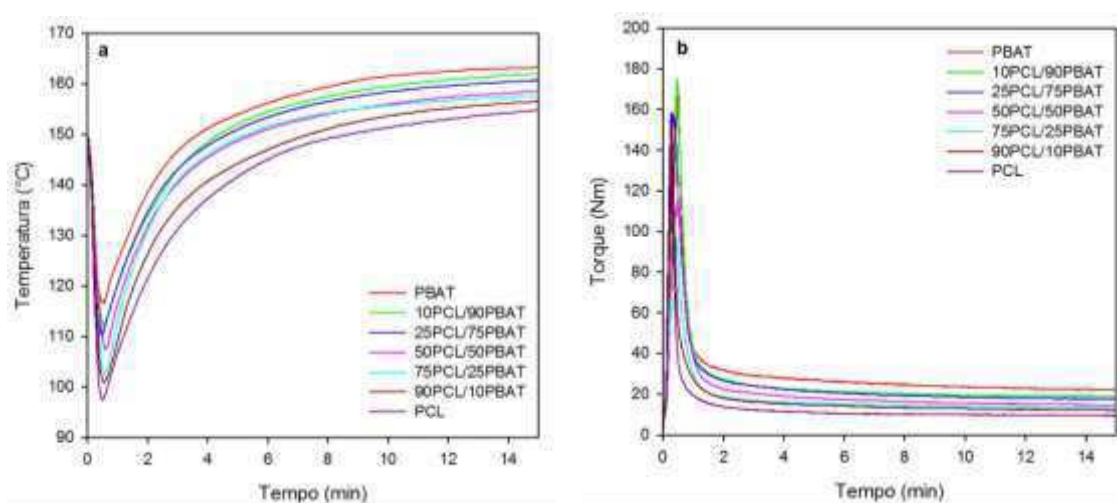


Figura 4 – Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL, PBAT e das blendas, a 150°C.

Observa-se que a temperatura em função do tempo sofre uma redução, associada à introdução dos insumos na temperatura ambiente, e atinge uma considerável estabilidade após 8 minutos de processamento até o tempo final. O torque aumenta no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando o polímero funde (ou amolece) e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. O torque decresce com o tempo, atingindo um platô aproximadamente estável a partir de 8 minutos de processamento. A partir de 6 minutos de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido.

A Figura 5 (uma ampliação da Figura 4) mostra a evolução da temperatura e do torque no intervalo final (10-15 minutos) de processamento para todas as amostras testadas.

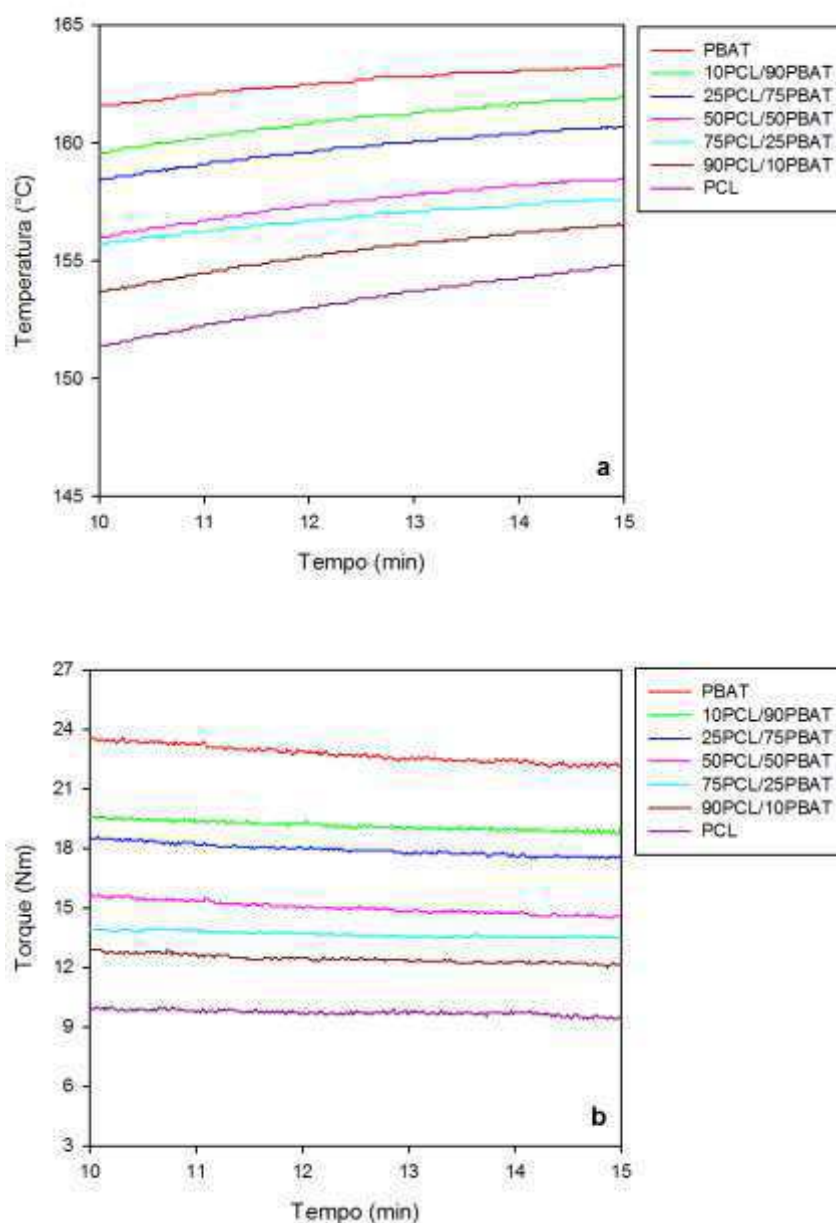


Figura 5 – Região de ampliação das curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL, PBAT e das blendas no intervalo de 10-15 min.

Observa-se nos últimos 5 minutos de processamento um discreto aumento da temperatura. Nota-se também que a temperatura aumenta com o aumento do teor de PBAT nas blendas. Com relação ao torque observa-se uma pequena redução do

torque em função do tempo (esse efeito é melhor percebido no PBAT puro). Os resultados também evidenciam que o torque aumenta com o aumento da quantidade PBAT nas blendas.

4.2 Caracterização Reológica

De acordo com Canedo(2017), para um polímero fundido e termicamente estável, no estágio final de processamento no misturador interno e em que a relação entre tensão e taxa de cisalhamento pode ser expressa pela lei da potência com consistência m_0 (medida à temperatura de referência T^*) e índice de pseudoplasticidade n , a relação entre o torque Z , a temperatura T e a velocidade de rotação dos rotores N (todos, em princípio, funções do tempo) é:

$$Z = B_n(\kappa) f V_F N^n m_0 \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (23)$$

onde $B_n(\kappa)$ é um coeficiente numérico, f é o fator de preenchimento, V_F é o volume livre da câmara de processamento e β é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade.

$$Z = AN^n \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (24)$$

onde A é uma constante.

O misturador interno de laboratório não é um instrumento de alta precisão e não permite estimar o valor absoluto da viscosidade de um polímero fundido, blenda ou compósito com precisão suficiente. Porém, é adequado para estudos comparativos, onde é necessário estimar a viscosidade de um sistema ou conjunto de condições de processamento em relação à de outro sistema ou conjunto de condições. Permite ainda caracterizar (reologicamente) os sistemas poliméricos através dos coeficientes β e n . A análise dos resultados de torque-temperatura-tempo fornecido pelo misturador neste tipo de aplicações é conhecido como “reometria de torque” e o misturador interno de laboratório é chamado às vezes de “reômetro de torque” por esse motivo. Cabe assinalar que as taxas de cisalhamento médias na câmara de processamento do misturador se limitam ao intervalo 10-100 s⁻¹.

A expressão (23) permite avaliar os coeficientes β e n a partir de testes da temperatura e torque finais em duas séries de experimentos: (a) testes à velocidade

de rotação dos rotores N constante e diferentes temperaturas da parede da câmara de processamento T_0 , e (b) testes à temperatura da parede da câmara de processamento T_0 constante e diferentes velocidades de rotação dos rotores N . A configuração do equipamento (modelo, tipo de rotores, volume livre) e o fator de preenchimento se mantêm constantes em todos os casos.

4.2.1 Coeficiente de Temperatura da Viscosidade (β)

Para testes realizados à mesma velocidade de rotação dos rotores, com diferentes temperaturas da parede da câmara T_0 , escolhendo uma temperatura de referência comum $T^* = T_0$, tem-se:

$$Z = A_1 \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (25)$$

onde A_1 é uma constante. Para minimizar as flutuações do torque e da temperatura no estágio final de processamento é conveniente utilizar valores médios num pequeno intervalo de tempo, resultando em:

$$\bar{Z} = A_1 \exp\{-\beta(\bar{T} - T_0)\} \quad (26)$$

ou

$$\ln \bar{Z} = \ln A_1 - \beta(\bar{T} - T_0) \quad (27)$$

Uma regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $(\bar{T} - T_0)$, permite determinar o coeficiente β .

Para o caso presente foram realizadas bateladas com as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT processadas no Haake Rheomix 3000 com rotores contrarrotacionais de alta intensidade do tipo roller, operando a 60 rpm e diferentes valores de temperatura da parede da câmara (130°C, 150°C e 170°C), durante 15 minutos; As Figuras 6-8 apresentam os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) obtidos para temperaturas da parede da câmara de processamento de 130°C, 150°C e 170°C. A temperatura de referência escolhida foi $T_0=160^\circ\text{C}$.

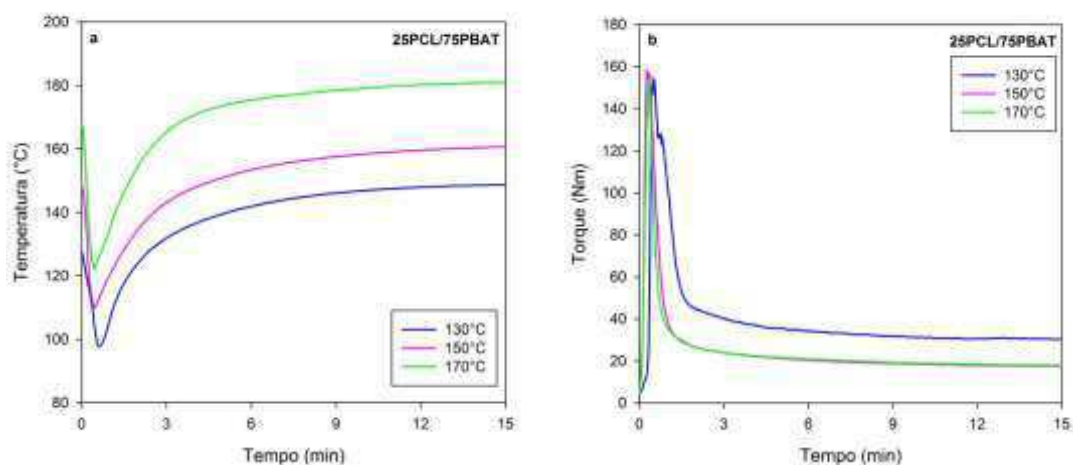


Figura 6 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 25PCL/75PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.

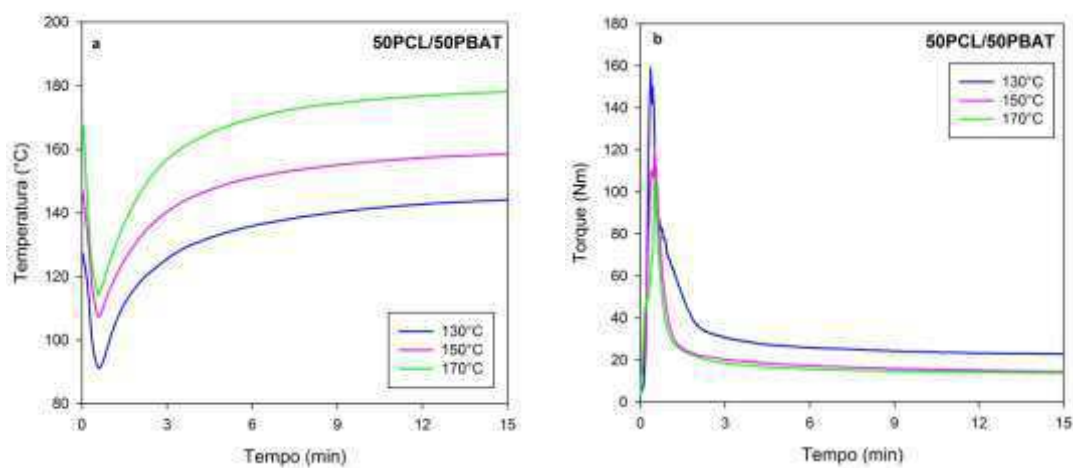


Figura 7 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 50PCL/50PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.

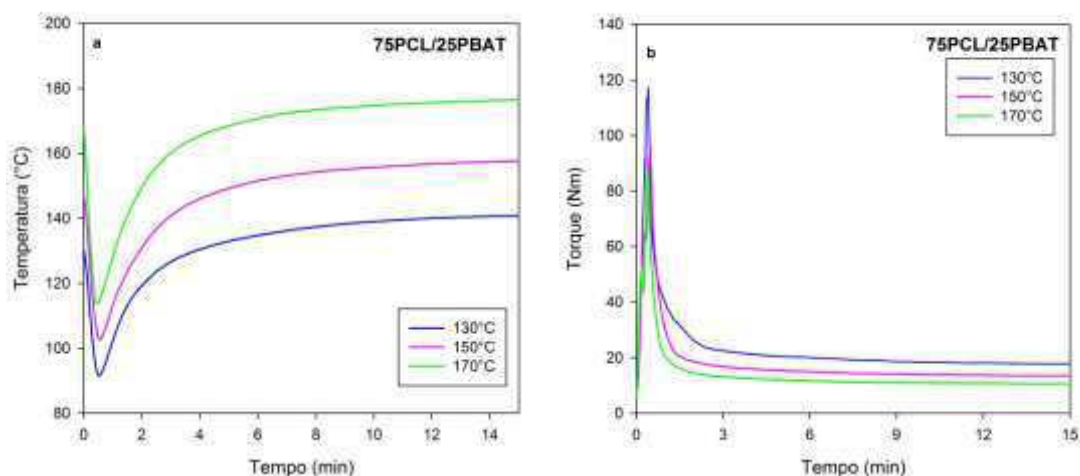
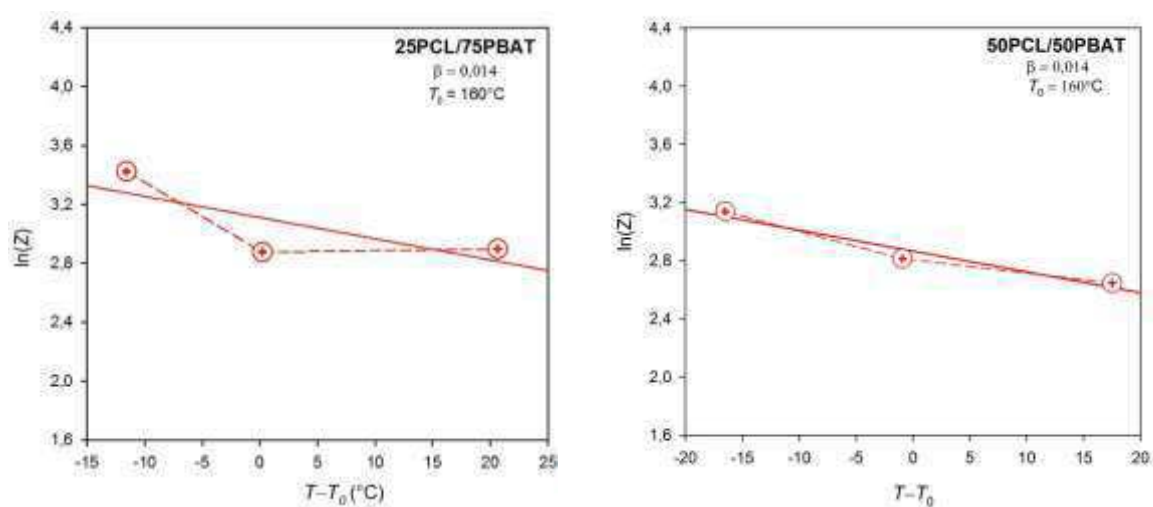


Figura 8 –Curvas de temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para a blenda 75PCL/25PBAT para temperaturas da parede da câmara em 130°C, 150°C e 170°C.

Os gráficos de temperatura e torque em função do tempo comprovam que ambos são virtualmente constantes no intervalo de tempo 10-15 minutos, independentes do tempo. Nota-se que o torque tende a diminuir à medida em que a temperatura se eleva.

A Figura 9 apresenta os gráficos de $\ln(Z)$ em função de $T-T_0$ para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, respectivamente.



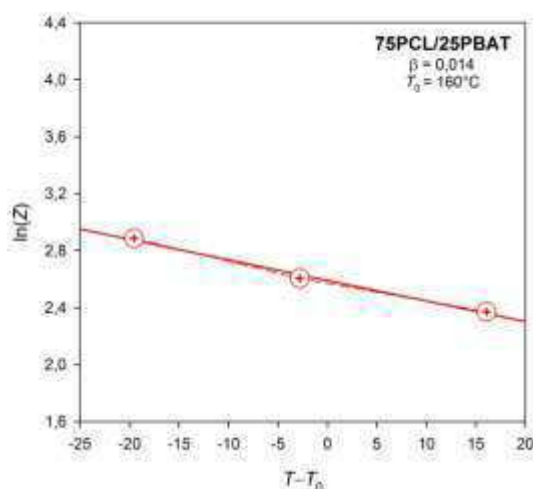


Figura 9 – Gráfico de $\ln Z$ em função de $T-T_0$ para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

O coeficiente de temperatura da viscosidade das blendas, obtido pela regressão linear dos dados, foi $\beta = 0,014^\circ\text{C}^{-1}$, independente da composição no intervalo testado.

4.2.2 Índice de Pseudoplasticidade n

Para testes realizados à diferentes velocidades de rotação dos rotores, com a mesma temperatura da parede da câmara, observa-se que a temperatura final de processamento varia significativamente com a velocidade dos rotores. A situação é diferente do caso anterior: a temperatura $T = T(t)$ é uma *variável de processo*, mas a velocidade dos rotores N é uma *condição operativa* que pode ser mantida constante em valor escolhido. Por esse motivo, reordenamos a Eq.(25) e definimos o torque ajustado Z^* à temperatura de referência $T^* = T_0$:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} = AN^n \quad (28)$$

Para minimizar as flutuações do torque e da temperatura no estágio final de processamento é conveniente utilizar valores médios num pequeno intervalo de tempo, resultando em:

$$\overline{Z^*} = \overline{Z \exp\{\beta(T - T_0)\}} = AN^n \quad (29a)$$

ou

$$\ln \overline{Z^*} = \ln A + n \ln N \quad (29b)$$

Uma regressão linear de $\ln \overline{Z^*}$ versus $\ln N$ permite determinar o coeficiente n . Observe que o coeficiente de temperatura β é utilizado na avaliação do torque ajustado. Portanto, a determinação de β e n precisam ser conduzidas nessa ordem.

Para o caso presente, foram realizados testes com as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT no misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores contrarrotacionais de alta intensidade do tipo roller, à temperatura da parede constante $T_0 = 150^\circ\text{C}$ e em 3 velocidades diferentes de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm), durante 15 minutos; bateladas de 266,91 g, 260,4 g e 253,9 g, respectivamente (fator de preenchimento $\approx 0,70$ à temperatura ambiente). As Figuras 10-12 apresentam os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) obtidos para as velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm.

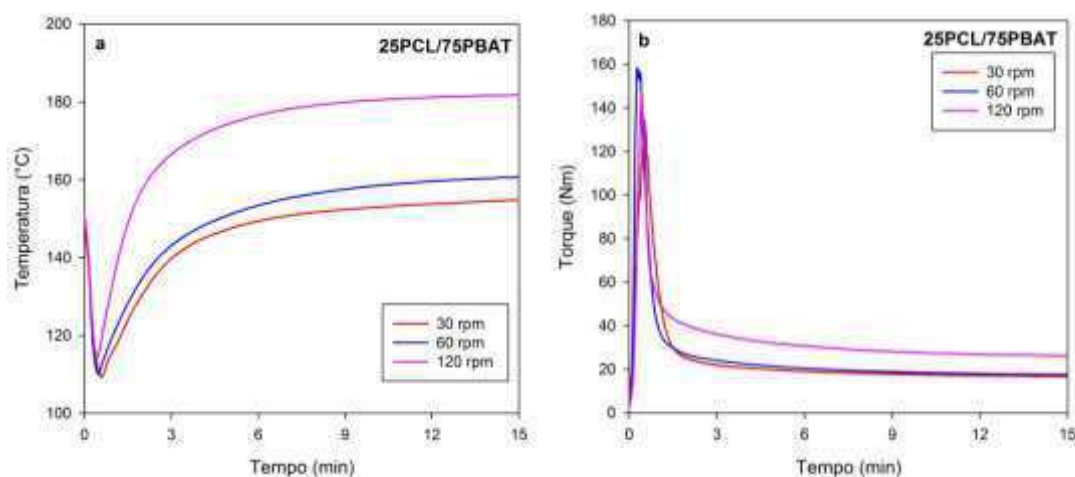


Figura 10 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C , para a blenda 25PCL/75PBAT.

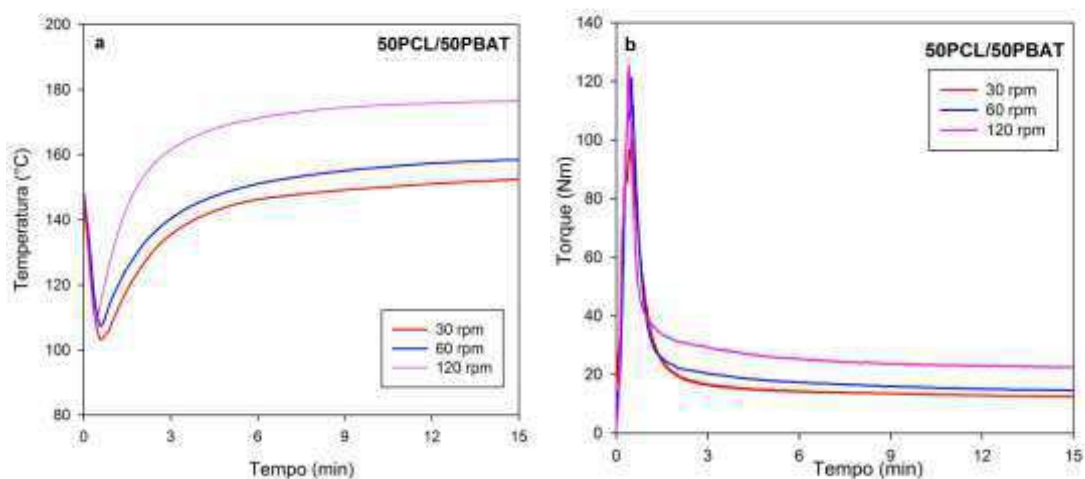


Figura 11 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C, para a blenda 50PCL/50PBAT.

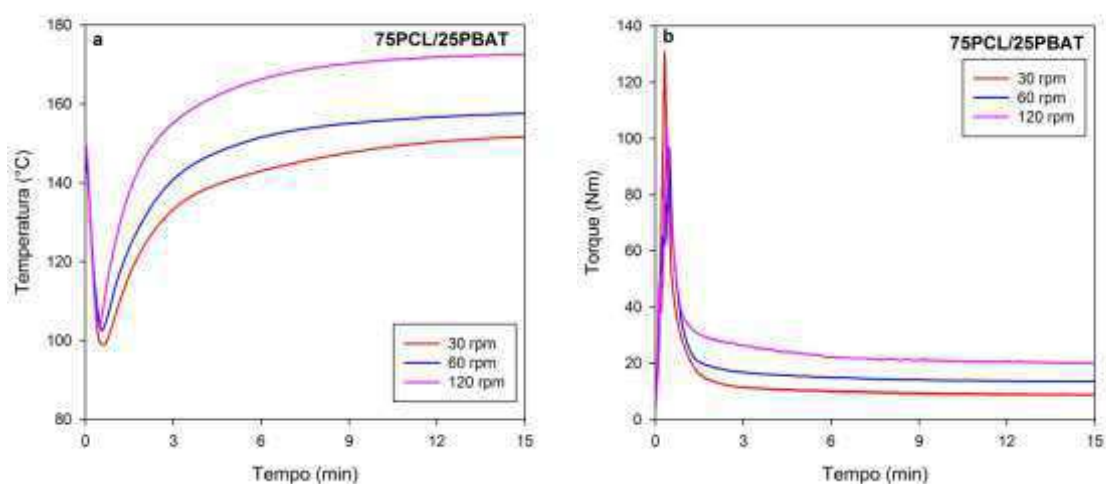


Figura 12 – Curvas de (a) temperatura (T) e (b) torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C, para a blenda 75PCL/25PBAT.

Os gráficos de temperatura e torque em função do tempo comprovam que ambos são virtualmente constantes no intervalo de tempo 10-15 minutos, independentes do tempo. Nota-se que a temperatura é mais elevada a 120 rpm e o torque aumenta com o aumento da velocidade dos rotores.

A Figura 13 mostra o gráfico obtido através da Eq.(29b), com a linha correspondente à regressão linear. Vale ressaltar que o índice de pseudoplasticidade obtido é um valor local, válido apenas no intervalo de taxas de cisalhamento médias predominantes na câmara de processamento do misturador ($10\text{-}100\text{ s}^{-1}$).

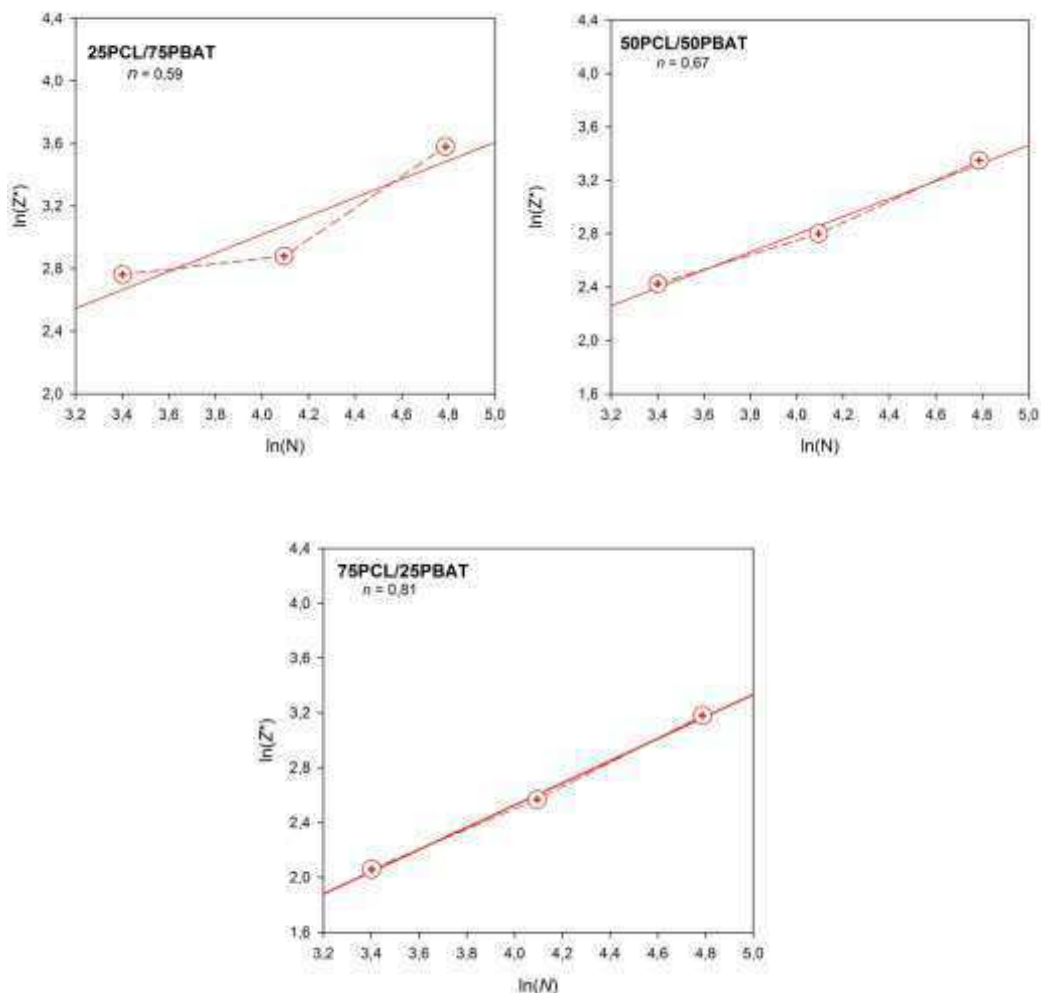


Figura 13 – Gráfico de $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ para as velocidades de rotações dos rotores a 30, 60 e 120 rpm, para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, respectivamente.

Primeiramente foi avaliado o torque ajustado de acordo com a Eq. (27) para uma temperatura de referência $T_0=160^\circ\text{C}$ no intervalo de tempo 12-15 minutos, utilizando o coeficiente β determinado na primeira etapa. A partir do torque ajustado médio foi avaliado o índice de pseudoplasticidade pela regressão linear de $\ln Z^*$ versus

In N . Obtendo-se assim os valores $n = 0,59$ para a blenda 25PCL/75PBAT, $n = 0,67$ para a blenda 50PCL/50PBAT e $n = 0,81$ para a blenda 75PCL/25PBAT.

Observa-se que, no estado fundido, as blendas se comportam como fluidos não Newtonianos (pseudoplásticos) e seu comportamento reológico depende da composição, aproximando-se ao comportamento Newtoniano do PCL puro ($n = 0,94$) (Reul, 2018) à medida em que aumenta seu conteúdo na blenda. O índice de pseudoplasticidade diminui à medida em que aumenta o conteúdo de PBAT na blenda, como mostra a Figura 14.

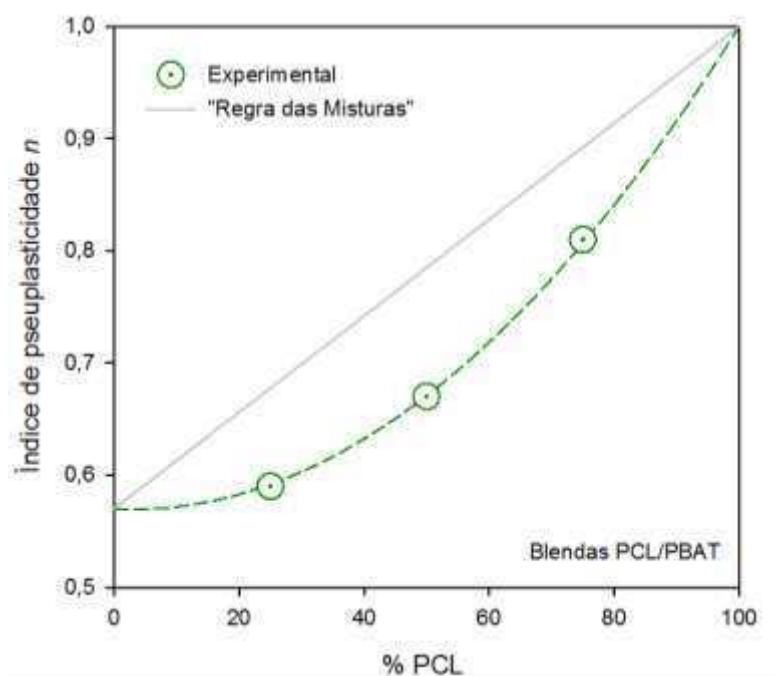


Figura 14 – Dependência do índice de pseudoplasticidade com a composição nas blendas PCL/PBAT.

Observa-se também que a dependência do índice de pseudoplasticidade com a composição, expressa em frações mássicas, não é linear, desviando-se negativamente da chamada “lei das misturas” (Figura 14). A dependência do índice de pseudoplasticidade n com a fração mássica de PBAT na blenda w pode ser representada pela função quadrática:

$$n = 0,57 - 0,03w + 0,46w^2$$

4.2.3 Degradação Durante o Processamento

Em testes realizados no misturador interno à velocidade dos rotores constante, o torque Z é diretamente proporcional à viscosidade do fundido η durante o último estágio do processamento (o processamento do fundido):

$$Z \propto \eta \quad (30)$$

A viscosidade do fundido é uma propriedade muito sensível à pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal (M_w) de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (Deal e Larson, 2006). Para o processamento à temperatura constante de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade n (Alves *et al.*, 2016; Canedo, 2017):

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (31)$$

Porém, o torque também depende da temperatura. Consequentemente, a variação do torque durante o estágio final de processamento pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e a variação da massa molar da matriz.

O efeito da temperatura na viscosidade – portanto no torque – pode ser eliminado utilizando um torque ajustado:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (32)$$

Onde Z^* é o torque ajustado à temperatura de referência T^* (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido T); esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse T^* ; β é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso da PCL, o valor $\beta \approx 0,014^\circ\text{C}^{-1}$ (seção 4.2.1).

Escolhido um intervalo de tempo ao final do processamento Δt (no caso presente o intervalo entre 12 e 15 minutos de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura T^* é uma medida da taxa de degradação:

$$R_Z = \frac{1}{\bar{Z}^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (33)$$

onde \bar{Z}^* é o torque ajustado médio no intervalo Δt . Se o tempo é expresso em minutos, $100R_Z$ é a “% de variação do torque ajustado por minuto de processamento”.

A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar:

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} = \frac{1}{2,5+n} R_Z \quad (34)$$

Se o tempo é expresso em minutos, $100R_M$ é a “% de variação da massa molar média ponderal por minuto de processamento”.

Um procedimento semelhante vem sendo utilizado em nosso grupo de pesquisa para o estudo da degradação e recuperação durante o processamento de termoplásticos aditivados, blendas e compósitos (Costa *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017).

A Figura 15 apresenta o torque ajustado a 150°C – avaliado de acordo com a Eq.(17) – em função do tempo nos últimos 3 minutos de processamento.

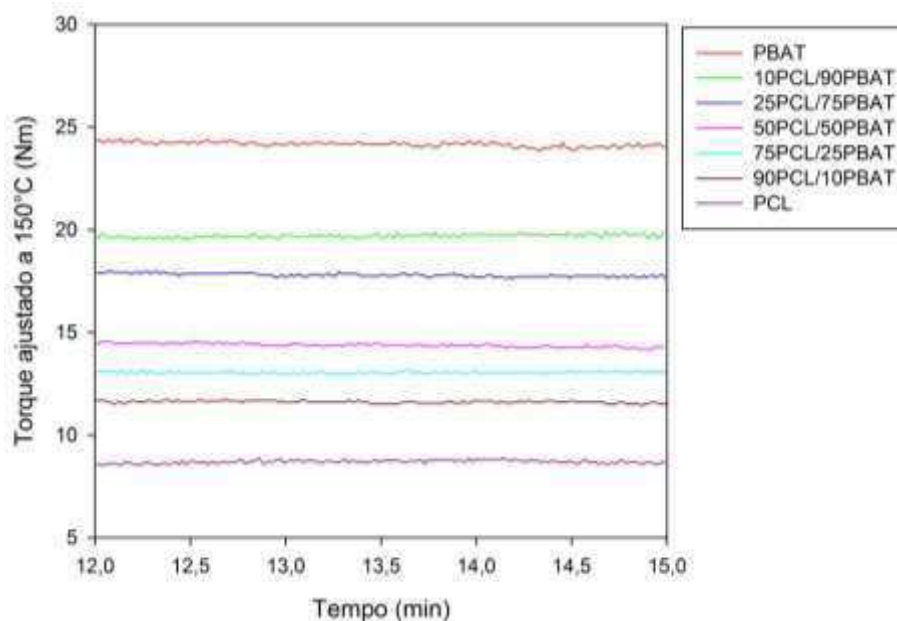


Figura 15 – Torque ajustado a 160°C em função do tempo para o processamento da PCL, das blendas e do PBAT, no intervalo de 12-15 min.

Observa-se que o torque ajustado – função da massa molar – é virtualmente constante, independente do tempo, em quase todos os casos. Para quantificar os fenômenos observados foram avaliados vários parâmetros (Tabela 4) correspondentes ao estágio final de processamento, incluindo a temperatura e o torque ajustado médios no intervalo, \bar{T} e \bar{Z}^* respectivamente, a taxa de variação do torque ajustado, dZ^*/dt , e duas versões da taxa de degradação: a taxa relativa de redução do torque ajustado (R_Z) e a taxa relativa de redução da massa molar média ponderal (R_M), avaliadas de acordo com as Equações. (33) e (34), respectivamente.

Tabela 4 – Parâmetros de processamento terminais (10-15 min).

Amostra	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-R_Z$ (min ⁻¹)	$-R_M$ (min ⁻¹)
PBAT	163,0 ± 0,0	24,16 ± 0,02	0,0038	0,0012
10PCL/90PBAT	161,5 ± 0,1	19,71 ± 0,01	0,0026	0,0008
25PCL/75PBAT	160,2 ± 0,1	17,80 ± 0,01	0,0040	0,0013
50PCL/50PBAT	158,0 ± 0,1	14,34 ± 0,01	0,0061	0,0019
75PCL/25PBAT	157,2 ± 0,1	13,03 ± 0,01	0,0006	0,0002
90PCL/10PBAT	156,0 ± 0,1	11,61 ± 0,01	0,0027	0,0008
PCL	154,0 ± 0,1	8,70 ± 0,01	0,0031	0,0009

Os resultados da Tabela 4 mostram que a PCL e as blendas são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento. A taxa de variação do torque ajustado diminuiu aproximadamente 0,33% e a taxa de variação da massa molar média ponderal diminuiu 0,1%, por minuto de processamento (no intervalo de 12 a 15 minutos).

A Figura 16 apresenta o torque ajustado médio no estágio final de processamento. Nas condições de processamento, o torque é diretamente proporcional à viscosidade, portanto a figura pode ser analisada em termos da viscosidade da blenda.

A dependência do torque – isto é, da viscosidade – com a composição, Figura 16, sugere uma blenda imiscível com inversão da fase dispersa para frações mássicas de PCL em torno de 0,7 (70%). Este comportamento corresponde à categoria das blendas com desvio negativo-positivo (NPDB = *negative-positive deviating blends*) de acordo com a classificação de Utracki (Kamal *et al.*, 2014). Para valores menores que a composição crítica, a blenda é formada por uma dispersão de partículas de PCL numa matriz (contínua) de PBAT. Para valores maiores que a composição crítica, a blenda é formada por uma dispersão de partículas de PBAT numa matriz (contínua) de PCL. É possível que em torno de 70% PCL/30% PBAT seja observada uma morfologia co-contínua.

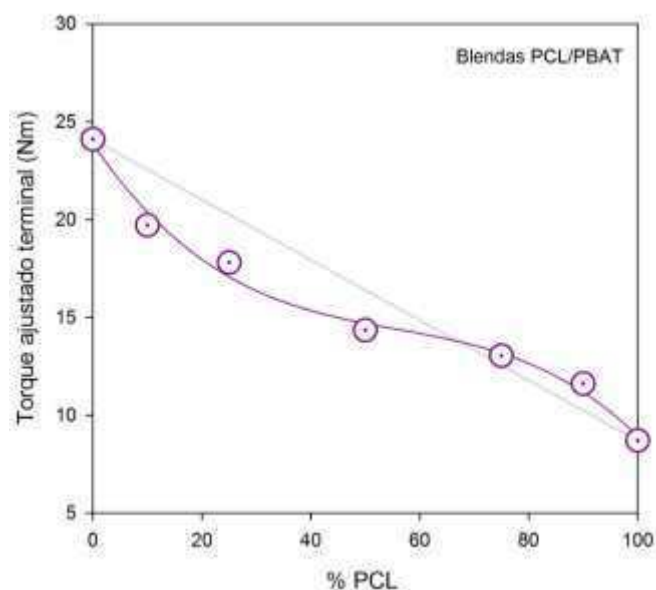


Figura 16 – Torque ajustado médio a 160°C no intervalo de 12-15 min. como função da composição das blendas PCL/PBAT.

4.2.4 Reprodutibilidade

Foram feitas duplicatas no processamento da PCL, do PBAT e das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT. Os resultados do torque ajustado médio encontram-se na Tabela 5. Observa-se que a incerteza nos valores do torque é menor que 8%, o que é considerado aceitável. Os valores da taxa de degradação são tão pequenos (menores que 0,2% por minuto de processamento) que sua incerteza não é significativa.

Tabela 5 – Reprodutibilidade dos torque ajustado médio terminal para os polímeros PCL e PBAT, e para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

Amostra	\bar{Z}^* (Nm)	
PCL (1)	8,70	9,44 ± 0,74
PCL (2)	10,18	
25PCL/75PBAT (1)	17,80	17,75 ± 0,06
25PCL/75PBAT (2)	17,69	
50PCL/50PBAT (1)	14,34	15,49 ± 1,15
50PCL/50PBAT (2)	16,64	
75PCL/25PBAT (1)	13,03	13,07 ± 0,10
75PCL/25PBAT (2)	13,11	
PBAT (1)	24,16	24,16 ± 0,00
PBAT (2)	24,16	

4.3 Caracterização Térmica

A Figura 17 ilustra o fluxo de calor trocado entre a amostra e a vizinhança nos três estágios de temperatura, nos testes de DSC conduzidos à taxa de 10°C/min, para o PCL, PBAT e blendas.

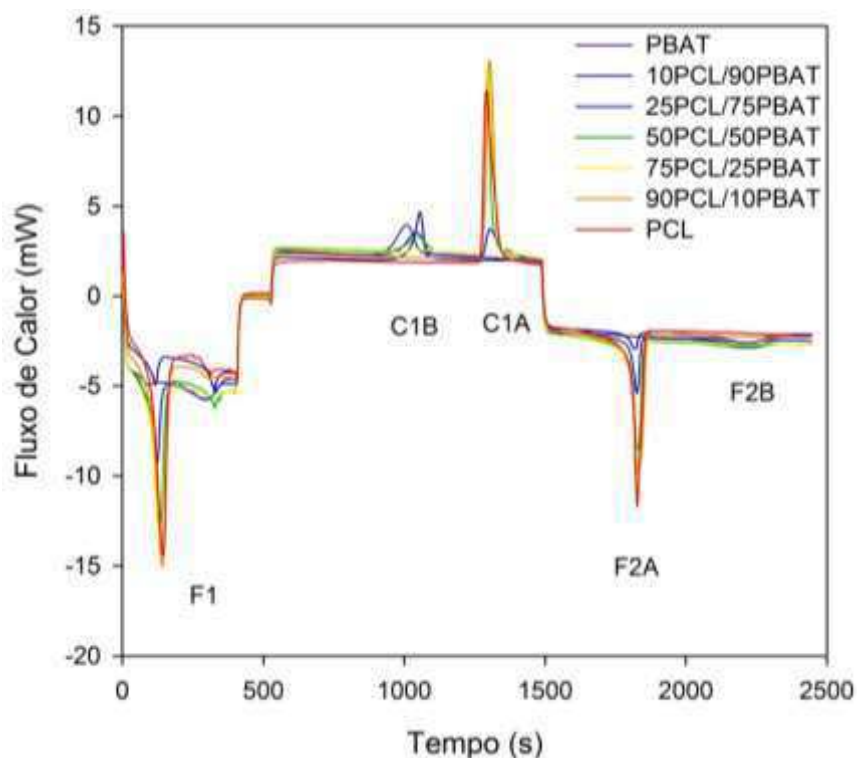


Figura 17 – Curvas DSC para o PCL, PBAT e blendas.

São observados três eventos de mudança de fase: a primeira fusão durante o aquecimento inicial (F1), a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento (C1), com picos de cristalização separados para a PCL (C1A) e para o PBAT (C1B), e a segunda fusão durante o reaquecimento (F2), com um pico agudo e profundo para a fusão da PCL (F2A) e um pico raso relacionado à fusão do PBAT (F2B). A primeira fusão foi desconsiderada e os eventos de cristalização e segunda fusão foram analisados.

4.3.1 Cristalização

A determinação dos parâmetros de cristalização, para cada pico, foi avaliada separadamente a partir da determinação visual das temperaturas inicial e final de cristalização. A Figura 18 ilustra um exemplo, para o caso da blenda 10PCL/90PBAT, onde C1A e C1B indicam a cristalização do PCL e do PBAT, respectivamente.

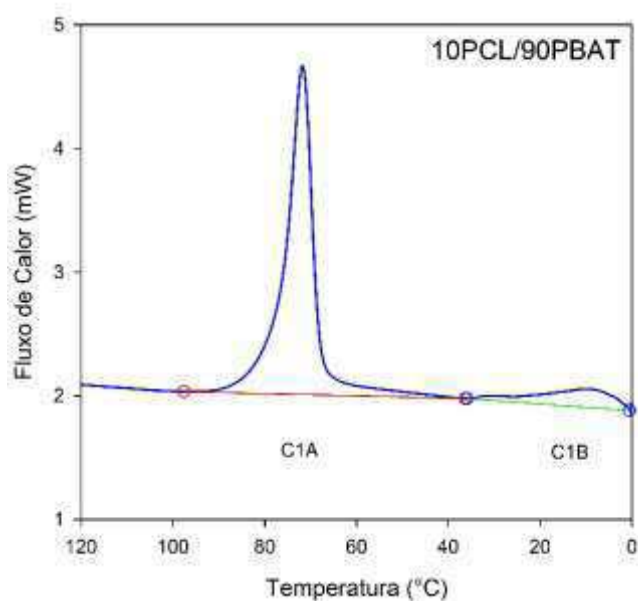


Figura 18 – Avaliação dos picos de cristalização.

As curvas de fluxo de calor versus tempo foram integradas, evento a evento, utilizando o programa INTEGRAL, para obter a fração cristalizada ou cristalinidade relativa (x) e o fluxo de calor normalizado ou taxa de cristalização (c) como funções da temperatura, para todas as amostras, como ilustram as Figuras 19 e 20, para os eventos C1A (PCL) e C1B (PBAT), respectivamente.

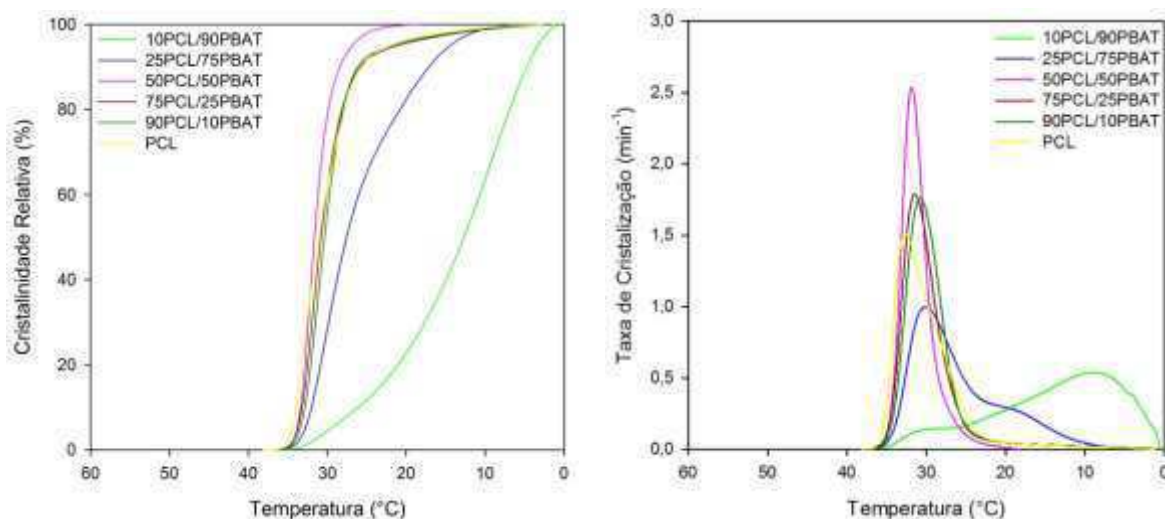


Figura 19 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido (evento C1A) como função da temperatura nas amostras de PCL e blendas.

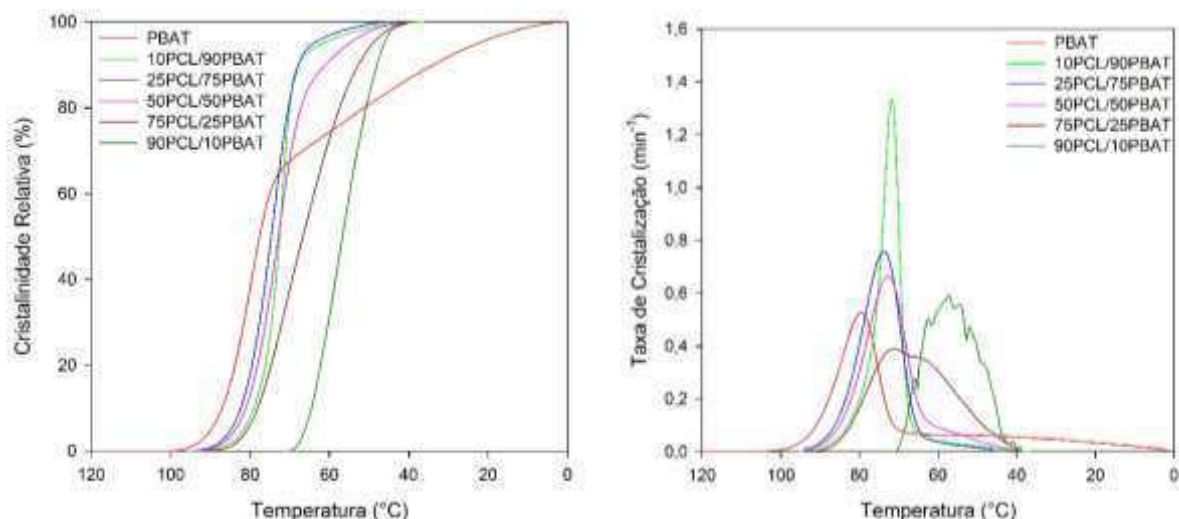


Figura 20 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido (evento C1B) como função da temperatura nas amostras de PBAT e blends.

Para o evento C1A, o aumento do teor de PBAT na blenda resulta no deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas de cristalização a partir do fundido. Simultaneamente, a taxa de cristalização diminui com o aumento do teor de PBAT na blenda e, pode-se observar a formação de picos complexos para as blends com 90% e 75% de PBAT. Ambas as observações se excluem para a blenda 50PCL/50PBAT, que apresenta a temperatura mais elevada na cristalização a partir do fundido, como também a maior taxa de cristalização.

Para o evento C1B, Figura 20, o aumento do teor de PBAT na blenda resulta no deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas na cristalização a partir do fundido, com o aumento simultâneo da taxa de cristalização.

A Tabela 06 apresenta os resultados para os picos de cristalização a partir do fundido para o PCL, PBAT e suas blends.

Tabela 6 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PCL, PBAT e blendas.

Composição	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_c	C_{max}	$\tau_{\frac{1}{2}}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min^{-1})	(min)	(J/g)	(%)
PCL	36,4	31,1	4,9	31,6	32,7	1,512	0,55	54,3	37,4
10PCL/90PBAT C1A	34,8	12,7	0,9	33,9	8,8	0,538	2,21	22,4	15,5
10PCL/90PBAT C1B	92,0	72,6	40,9	51,1	71,8	1,336	1,95	17,9	15,7
25PCL/75PBAT C1A	35,7	27,6	7,0	28,7	30,1	0,987	0,82	52,5	36,2
25PCL/75PBAT C1B	93,2	74,7	47,2	46,0	73,8	0,758	1,85	1,5	16,2
50PCL/50PBAT C1A	35,7	31,6	20,2	15,5	31,8	2,539	0,44	55,0	37,9
50PCL/50PBAT C1B	91,8	72,9	41,6	50,2	72,8	0,665	1,89	19,2	16,9
75PCL/25PBAT C1A	36,1	30,8	02,8	33,3	31,4	1,792	0,56	60,1	41,4
75PCL/25PBAT C1B	88,9	66,7	40,7	48,3	71,1	0,390	2,22	16,0	14,0
90PCL/10PBAT C1A	36,0	30,4	2,8	33,1	30,8	1,758	0,59	59,0	40,7
90PCL/10PBAT C1B	69,9	56,8	39,6	30,3	57,3	0,593	1,31	2,6	2,3
PBAT	97,8	80,8	68,0	29,8	79,6	0,837	1,70	15,1	13,2

A Figura 21 ilustra graficamente três parâmetros característicos dos eventos de cristalização, C1A (PCL) e C1B (PBAT), para todas as amostras testadas: a temperatura pico de cristalização (T_c), a cristalinidade (ΔX_c) e a taxa máxima de cristalização (C_{max}).

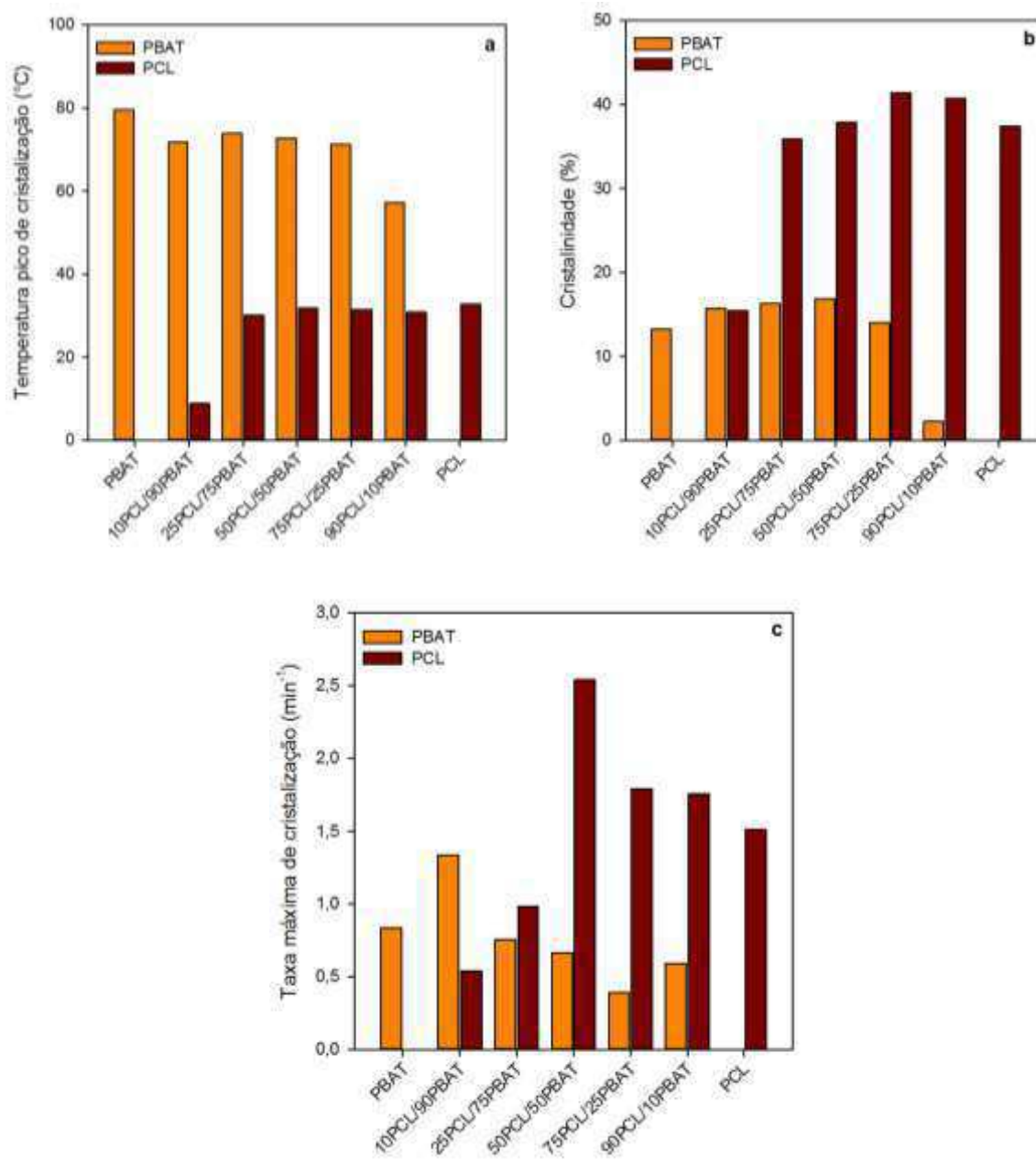


Figura 21 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PCL, PBAT e blendas: temperatura pico de cristalização (a), cristalinidade (b) e taxa máxima de cristalização (c).

Analisando a Tabela 06 e a Figura 21 nota-se que, para o evento C1A, a temperatura de cristalização independe do teor de PCL para as blendas com mais de 25% de PCL. A cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PCL na blenda, para blendas entre 10% e 75% de PCL. Para as amostras com teores acima de 75% de PCL a cristalinidade diminui em torno de 2% a 9% com relação à blenda

75PCL/25PBAT. A taxa de cristalização aumenta com o aumento do teor de PCL, para blendas entre 10% e 50% de PCL. Para as amostras com teores acima de 50% de PCL a taxa de cristalização diminui discretamente.

Para o evento C1B, a temperatura de cristalização é independente do teor de PBAT para as blendas com mais de 25% de PBAT. A cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PBAT na blenda, para blendas entre 10% e 75% de PBAT. Para as amostras com teores acima de 75% de PBAT a cristalinidade diminui em torno de 22% com relação à blenda 75PCL/25PBAT. A taxa de cristalização diminui com o teor de PBAT na blenda, exceto para a blenda 90PCL/10PBAT.

Geralmente, as blendas 10PCL/90PBAT e 90PCL/10PBAT apresentam um comportamento anômalo se comparados às demais blendas. Estas composições não seguem as tendências observadas para as blendas intermediárias, indicando que um componente parece não interferir na cristalização do outro. Isto pode ser um indicativo do grau de interação entre os componentes da blenda para estas composições.

A cristalinidade total exibida durante o resfriamento, isto é, a cristalinidade obtida nos eventos C1A e C1B, correspondentes a cristalização a partir do fundido da PCL e do PBAT, é apresentada como função da composição da blenda na Figura 22.

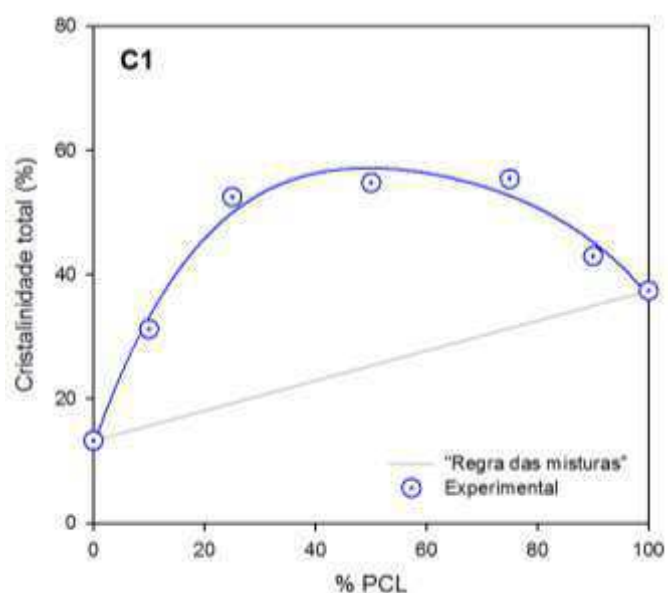


Figura 22 – Cristalinidade total (PCL + PBAT) exibida durante a cristalização a partir do fundido (C1) como função da composição.

Na figura, a reta cinza corresponde à cristalinidade prevista pela chamada “regra das misturas”, que corresponde à uma combinação linear das cristalinidades dos componentes da blenda:

$$X'_c = w_{PCL}X_{PCL(C1A)} + (1-w_{PCL})X_{PBAT(C1B)} \quad (35)$$

A cristalinidade X'_c deveria ser observada se não houvesse interação entre os componentes, isto é, se o processo de cristalização de cada componente fosse independente da presença do outro. Verifica-se que a cristalinidade total observada experimentalmente X_c é muito maior que a prevista pela regra das misturas (efeito conhecido como *desvio positivo* da regra das misturas), o que sugere uma boa interação entre PCL e PBAT, onde a presença de cada componente favorece a cristalização do outro. A diferença entre X_c e X'_c é o excesso de cristalinidade:

$$\Delta X_c^{ex} = X_c - X'_c \quad (36)$$

uma medida *quantitativa* da interação entre os componentes (em relação à cristalinidade), ilustrada na Figura 23:

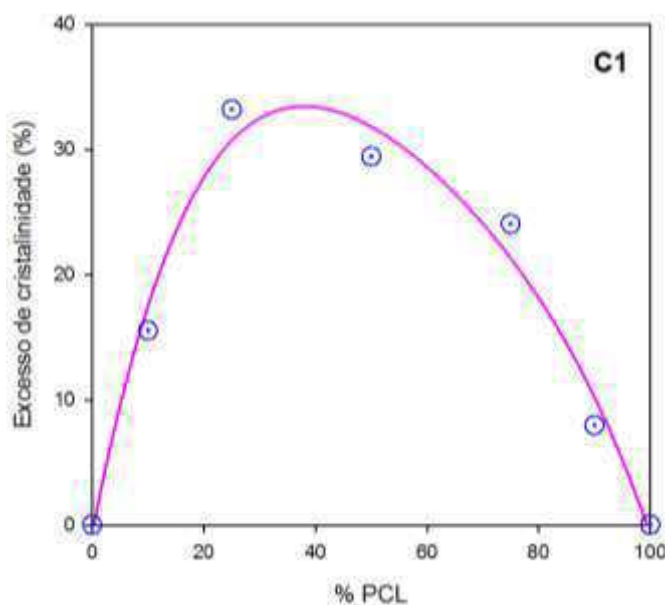


Figura 23 – Excesso de cristalinidade durante a cristalização a partir do fundido (C1).

Observa-se um excesso máximo de cristalinidade de 34% para a blenda com 40% PCL e 60% PBAT. Comparando este valor (34%) com a cristalinidade da PCL e

do PBAT puros (37% e 13%) pode-se concluir que a interação PCL-PBAT é considerada boa.

4.3.2 Fusão

Cada pico de fusão também foi avaliado separadamente para determinar os parâmetros de fusão, a partir da determinação visual das temperaturas inicial e final de fusão. Um exemplo das análises está descrito na Figura 24, para o caso da blenda 10PCL/90PBAT, onde F2A e F2B indicam a fusão do PCL e do PBAT, respectivamente.

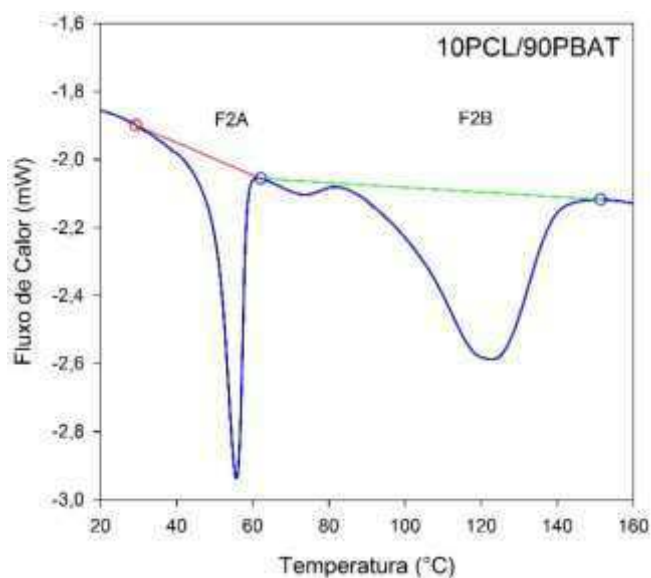


Figura 24 – Avaliação dos picos de fusão.

A segunda fusão de todas as composições foi avaliada separadamente. As Figuras 25 e 26 ilustram a fração fundida e a taxa de fusão, em função da temperatura, para todas as amostras estudadas.

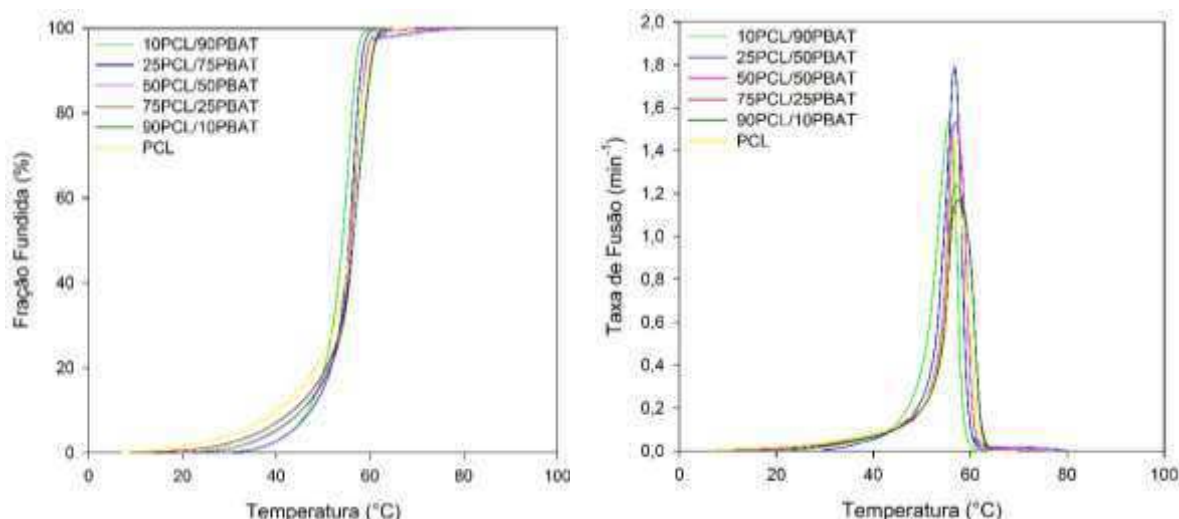


Figura 25 – Evolução da fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) durante o aquecimento para o PCL e blends, para o evento F2A.

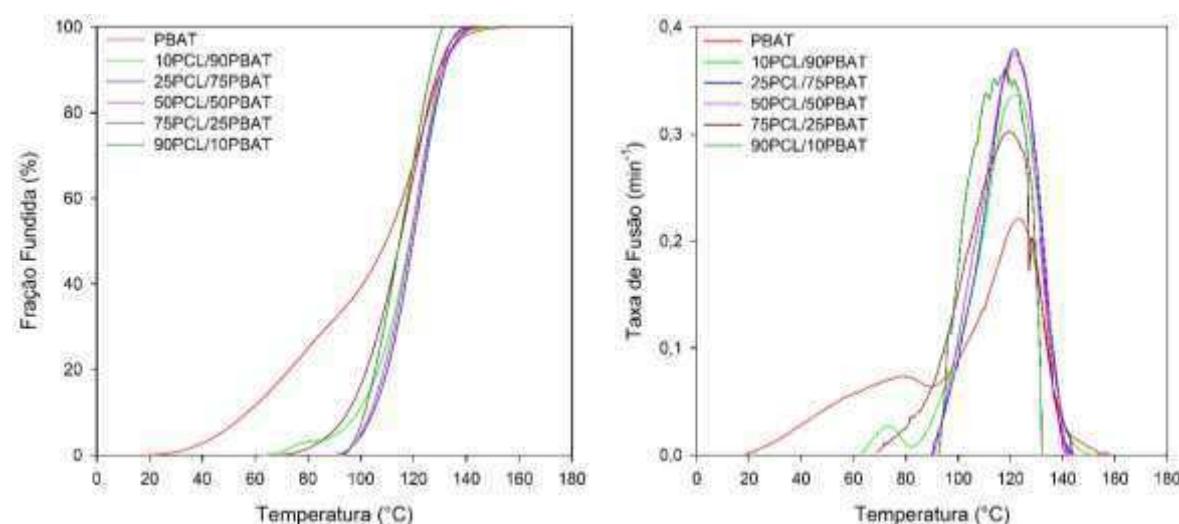


Figura 26 – Evolução da fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) durante o aquecimento para o PBAT e blends, para o evento F2B.

Analisando o evento F2A, nota-se que a temperatura de fusão não depende do teor de PBAT na blenda, uma vez que esta temperatura é virtualmente a mesma em todos os casos analisados. Já para o evento F2B, nota-se um pequeno deslocamento das curvas para a direita, indicando um aumento na temperatura de fusão, para blends com até 50% de PBAT.

Para ambos os eventos, F2A e F2B, a taxa de fusão é maior nas blendas com menores teores de PCL. Os dados indicam que o PCL funde numa faixa de temperatura entre 30°C e 80°C, e o PBAT entre 90°C e 140°C. A blenda 75PCL/25PBAT (evento F2B) começa a fundir em torno de 70°C, o que foi atribuído à elevada quantidade de PCL, que tem um ponto de fusão mais baixo do que o PBAT.

A Tabela 07 resume os resultados para os picos da segunda fusão do PCL, PBAT e suas blendas.

Tabela 7– Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PCL, PBAT e blendas.

Composição	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_m	C_{max}	$\tau_{\frac{1}{2}}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)					(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PCL	8,6	55,7	62,9	54,2	56,7	1,452	4,73	57,8	39,9
10PCL/90PBAT F2A	34,5	54,2	60,3	25,8	55,7	1,572	1,97	47,0	32,4
10PCL/90PBAT F2B	65,0	118,5	146,8	81,8	122,2	0,337	5,35	13,1	11,5
25PCL/75PBAT F2A	31,1	55,5	61,7	30,5	56,8	1,792	2,45	57,0	39,3
25PCL/75PBAT F2B	91,2	119,8	142,5	51,3	121,5	0,379	2,86	12,2	10,7
50PCL/50PBAT F2A	22,3	56,0	73,0	50,6	56,9	1,531	3,38	60,6	41,8
50PCL/50PBAT F2B	91,9	118,7	139,4	47,6	121,4	0,375	2,69	11,3	9,9
75PCL/25PBAT F2A	14,1	56,4	64,0	49,8	57,4	1,169	4,25	61,3	42,3
75PCL/25PBAT F2B	70,9	114,9	141,8	70,8	119,4	0,302	4,40	16,1	14,1
90PCL/10PBAT F2A	24,2	56,4	63,3	39,1	57,1	1,238	3,25	58,2	40,1
90PCL/10PBAT F2B	93,4	114,8	131,4	38,0	117,7	0,359	2,14	8,2	7,2
PBAT	22,5	109,6	152,5	130,3	78,6	0,221	8,75	23,0	20,2

Os parâmetros da segunda fusão para todas as amostras testadas estão representados na Figura 27.

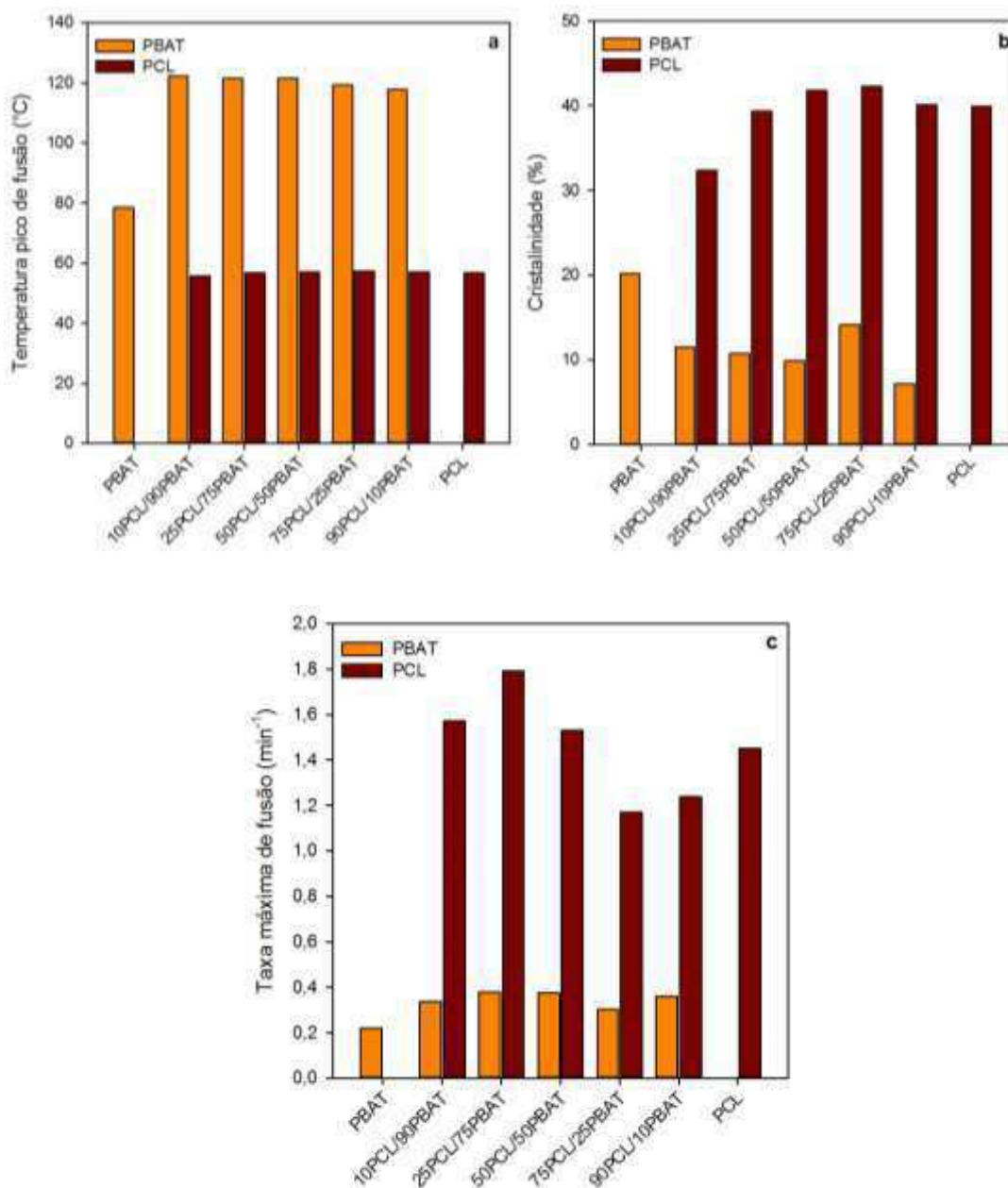


Figura 27 – Parâmetros da segunda fusão para o PCL, PBAT e blends: temperatura pico (a), cristalinidade (b) e taxa máxima de fusão (c).

Os dados mostram que, para o evento F2A, a temperatura de fusão independe do teor de PCL. A cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PCL na blend, para blends entre 10% e 75% de PCL. Para as amostras com teores acima de 75% de PCL a cristalinidade diminui discretamente. Para as blends entre 25% e 75% de PCL há uma tendência de queda na taxa máxima de fusão.

Para o evento F2B, a temperatura de fusão independe do teor de PBAT para todas as blendas. A cristalinidade e a taxa de fusão são pouco afetadas com o aumento de teor de PBAT na composição das blendas. A taxa de fusão praticamente não se altera para o PBAT com a formação das blendas.

A cristalinidade total exibida durante o reaquecimento (eventos F2A e F2B), correspondentes à fusão da PCL e do PBAT, é apresentada como função da composição da blenda na Figura 28a.

Seguindo o mesmo procedimento utilizado na análise da cristalinidade total exibida durante a cristalização a partir do fundido, convém definir o excesso de cristalinidade além do previsto pela regra das misturas, Eqs. (35) e (36), a Figura 28b mostra o excesso de cristalinidade evidenciado na fusão.

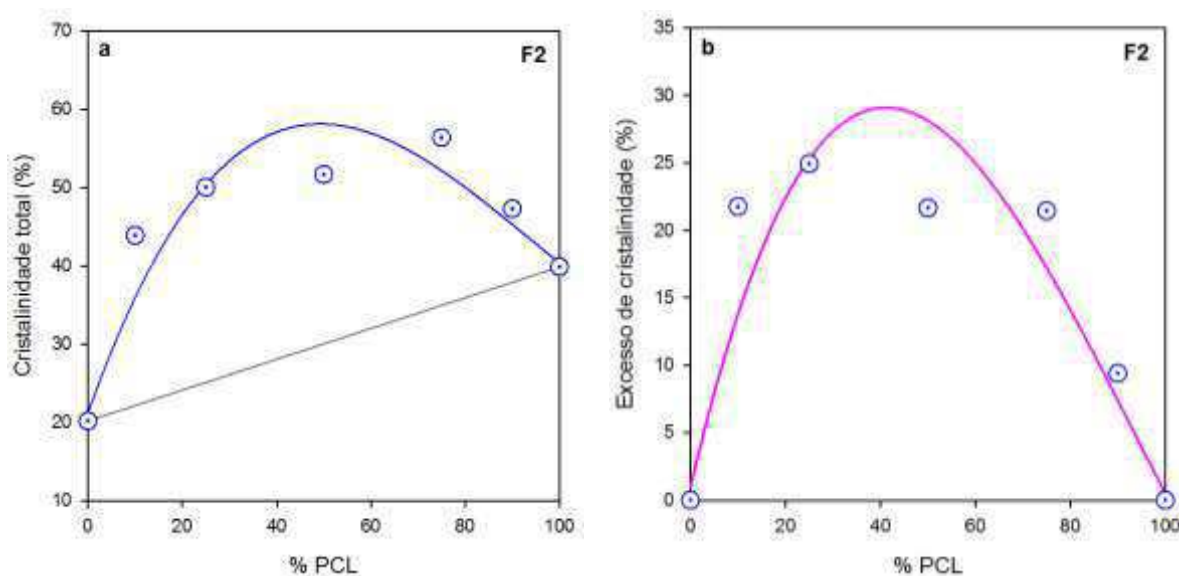


Figura 28 – Cristalinidade total (a) e excesso de cristalinidade (b) durante a fusão.

A dispersão dos resultados experimentais é maior que no caso da cristalização a partir do fundido. Verifica-se também o *desvio positivo* da regra das misturas e significativo excesso de cristalinidade, o que novamente aponta a uma boa interação entre PCL e PBAT.

4.3.3 Super-resfriamento

Quando resfriadas à taxas finitas, as substâncias cristalinas fundidas não cristalizam na temperatura de fusão, mas numa temperatura menor. Isto é, requerem certo grau de *super-resfriamento*. Geralmente, o super-resfriamento é pequeno e o estado super-resfriado altamente instável (Tabor, 1991).

Contrariamente ao que ocorre com a maioria das substâncias de baixa massa molar, nos polímeros semicristalinos o grau de super-resfriamento requerido para induzir a cristalização é muito elevado e o estado super-resfriado é consideravelmente estável (“metaestável”) (Elias, 1993). Uma medida da facilidade de cristalização é dada pela diferença entre a temperatura de fusão T_m e a temperatura de cristalização T_c :

$$\Delta T_{sf} = T_m - T_c \quad (37)$$

A Tabela 08 apresenta o grau de super-resfriamento ΔT_{sf} para algumas blendas estudadas.

Tabela 8 – Super-resfriamento para a cristalização a partir do fundido.

% PCL	PCL (C1A)			PBAT (C1B)		
	T_m	T_c	ΔT_{sf}	T_m	T_c	ΔT_{sf}
10				120,4	71,8	48,6
25	56,8	30,1	26,7	120,4	73,8	46,6
50	56,8	31,8	25,0	120,4	72,8	47,6
75	56,8	31,4	25,4	120,4	71,1	49,3
90	56,8	30,8	26,0			
100	56,8	32,7	24,1			

Verifica-se que o super-resfriamento para cristalização a partir do fundido das blendas PCL/PBAT é virtualmente independente da composição, atingindo os valores de $\Delta T_{sf} = 24,5 \pm 0,4$ °C para a PCL e $\Delta T_{sf} = 48,1 \pm 0,8$ °C para o PBAT. A diferença entre os dois valores reflete a relativa facilidade de cristalização da PCL em relação ao PBAT.

4.3.4 Reprodutibilidade

A fim de verificar o grau de concordância entre os experimentos realizados no misturador interno, foi realizado o teste de reprodutibilidade das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, analisando o grau de cristalização e fusão das mesmas.

4.3.4.1 Cristalização

As Figuras 29 e 30 ilustram os gráficos de cristalinidade relativa e taxa de cristalização como funções da temperatura, onde as linhas tracejadas correspondem à segunda batelada, denominada Batch 2, para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, para uma taxa de resfriamento igual a 10°C/min.

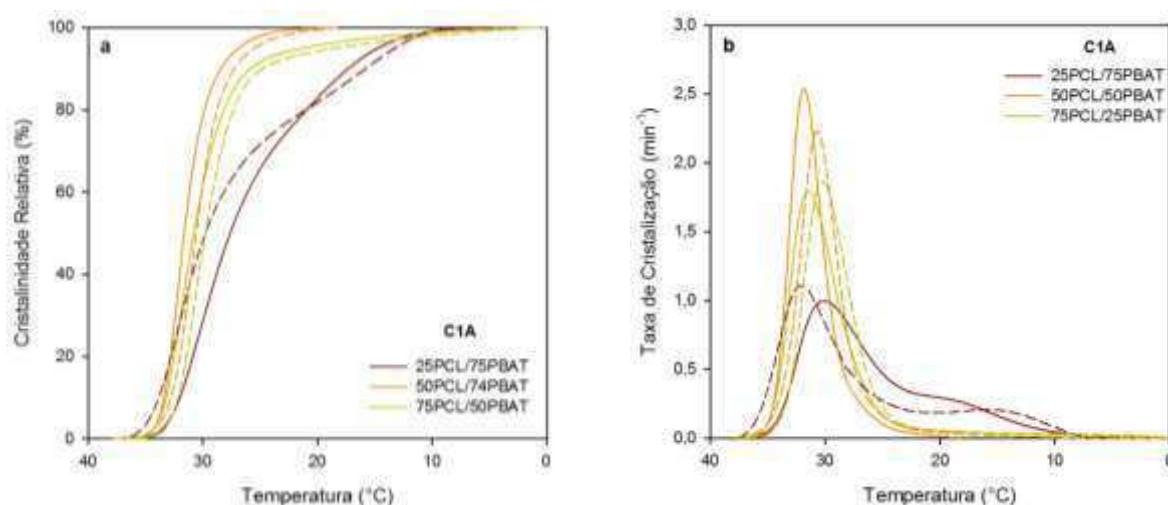


Figura 29 – Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) a partir do fundido (evento C1A) como função da temperatura das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

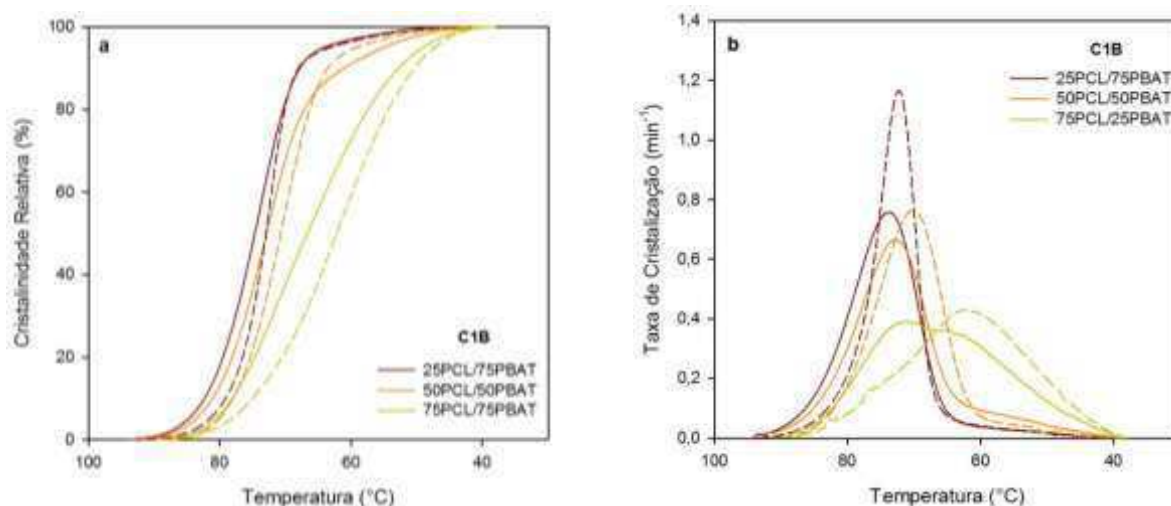


Figura 30 – Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) a partir do fundido (evento C1B) como função da temperatura das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

Para o evento C1A, a temperatura média de cristalização (ΔT_c) ficou em torno de 30,5°C para a blenda 25PCL/75PBAT, 31,3°C para a blenda 50PCL/50PBAT e 30,9°C para a blenda 75PCL/25PBAT. A cristalinidade ΔX_c , foi de 35,6% para a blenda 25PCL/75PBAT, 39% para a blenda 50PCL/50PBAT e 41,8% para a blenda 75PCL/25PBAT.

Para o evento C1B, a temperatura média de cristalização (ΔT_c) ficou em torno de 73,1°C para a blenda 25PCL/75PBAT, 71,4°C para a blenda 50PCL/50PBAT e 66,7°C para a blenda 75PCL/25PBAT. A cristalinidade ΔX_c , foi de 16,3% para a blenda 25PCL/75PBAT, 16,2% para a blenda 50PCL/50PBAT e 13,8% para a blenda 75PCL/25PBAT.

A análise das duplicatas revela que a reprodutibilidade da temperatura de pico de cristalização é ± 1 a 3 °C, e a reprodutibilidade do grau de cristalinidade é ± 1 a 3 %. Estes valores sugerem uma reprodutibilidade adequada dos resultados.

4.3.4.2 Fusão

As Figuras 31 e 32 ilustram os gráficos da fração fundida e a taxa de fusão como funções da temperatura, onde as linhas tracejadas correspondem à segunda

batelada, denominada Batch 2, para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, para uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min.

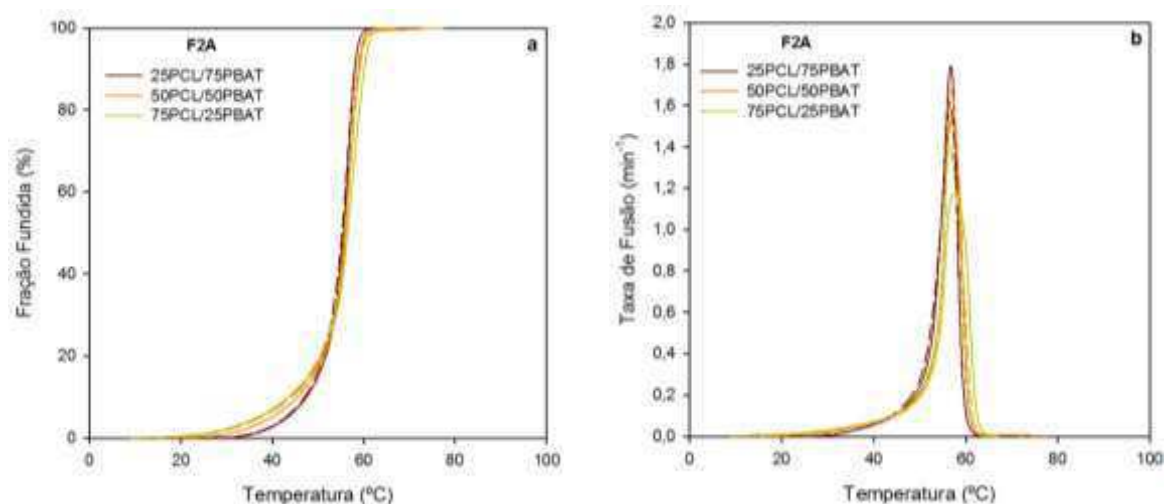


Figura 31 – Evolução da fração fundida (a) e taxa de fusão (b) durante o reaquecimento (evento F2A) para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

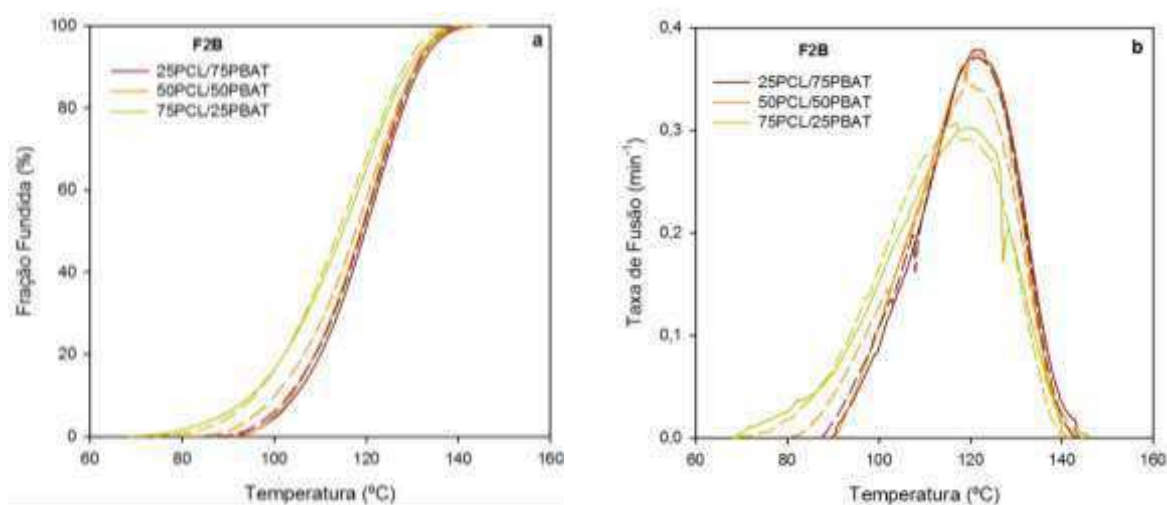


Figura 32 – Evolução da fração fundida (a) e taxa de fusão (b) durante o reaquecimento (evento F2B) para as blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT.

Para o evento F2A, a temperatura média de fusão, ΔT_f , para todas as blendas ficou na faixa de 54,1°C. A cristalinidade ΔX_c , variou entre 38,9% para a blenda 25PCL/75PBAT, 42,5% para a blenda 50PCL/50PBAT e 42,3% para a blenda 75PCL/25PBAT.

Para o evento F2B, a temperatura média de fusão, ΔT_f , para as blendas 25PCL/75PBAT e 50PCL/50PBAT ficou na faixa de 116°C. Para a blenda com 75% de PCL, ΔT_f foi de aproximadamente 97,1°C. A cristalinidade ΔX_c , variou entre 10,6% para a blenda 25PCL/75PBAT, 10,8% para a blenda 50PCL/50PBAT e 13,7% para a blenda 75PCL/25PBAT.

As Figuras 31 e 32 também sugerem uma reprodutibilidade adequada dos resultados, uma vez que as curvas para as mesmas composições, ficaram sobrepostas, indicando que as amostras possuem características semelhantes.

4.3.5 Cinética de cristalização

Para a obtenção de dados para à modelagem cinética do processo de cristalização a partir do fundido da blenda 50PCL/50PBAT, a etapa de resfriamento foi implementada com taxas de resfriamento de 2,5, 5, 10, 20 e 40°C/min.

4.3.5.1 Modelo Pseudo-Avrami

Algumas curvas de Avrami são apresentadas graficamente na Figura 33. A taxa de resfriamento ϕ é expressa sempre em °C/min; as unidades do parâmetro K são, nesse caso min^{-n} – dependentes do expoente n .

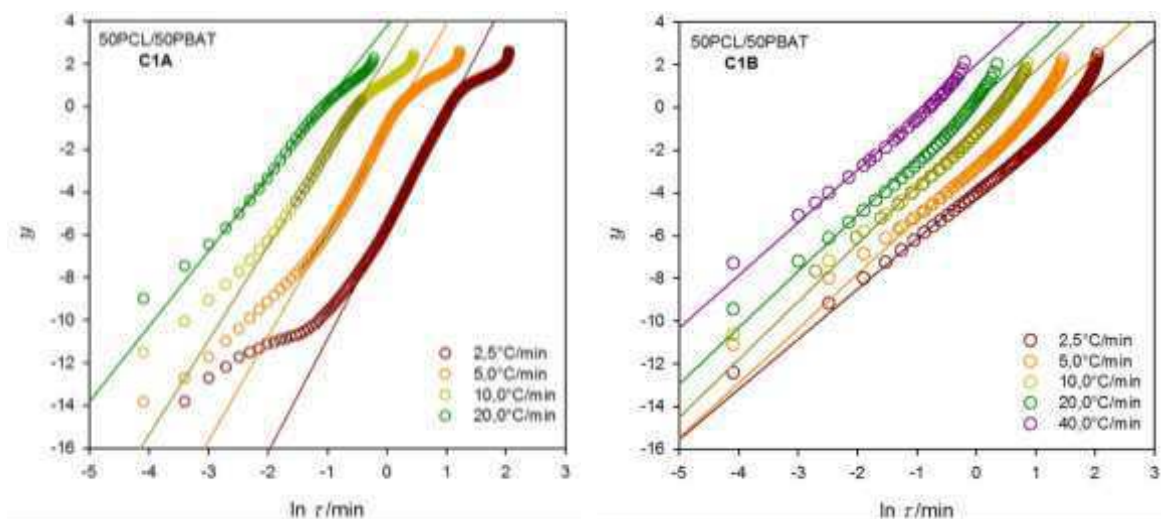


Figura 33 – Plots de Avrami (y versus $\ln \phi$) para a cristalização não isotérmica a partir do fundido, evento C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT.

Os parâmetros do modelo, $\ln K$ e n , assim como os desvios de suas estimativas por regressão linear (desvios absolutos \pm), para os eventos C1A e C1B, são apresentados nas Tabelas 09 e 10, respectivamente.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1A).

ϕ (°C/min)	$\ln K$		N		R^2
		\pm		\pm	
2,5	-5,5758	0,0077	5,3071	0,0104	0,9997
5	-1,0103	0,0304	4,8872	0,0480	0,9974
10	2,3314	0,0323	4,4265	0,0343	0,9993
20	3,788	0,0525	3,5230	0,0317	0,9992

Tabela 10 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1B).

ϕ (°C/min)	ln K		N		R^2
		\pm		\pm	
2,5	-3,8526	0,0158	2,3682	0,0124	0,9950
5	-2,7054	0,0112	2,5671	0,0169	0,9967
10	-0,9741	0,0217	2,7460	0,0270	0,9936
20	0,2478	0,0321	2,6892	0,0313	0,9954
40	2,0605	0,0325	2,5109	0,0263	0,9978

Os parâmetros do modelo Pseudo-Avrami dependem da taxa de resfriamento. É conveniente, portanto, investigar como variam com a taxa ϕ . As Figuras 34 e 35 apresentam os parâmetros como funções da taxa de resfriamento para os eventos C1A e C1B, respectivamente.

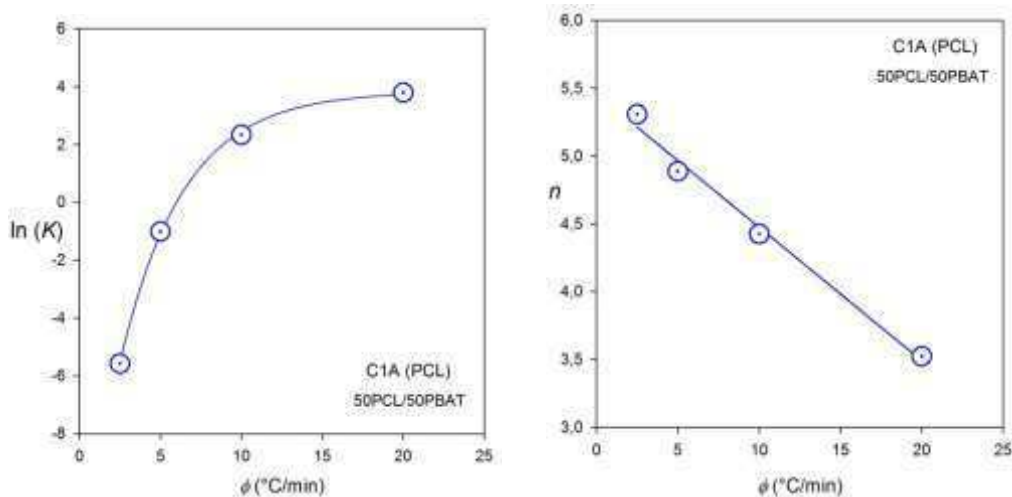


Figura 34 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami (lnK e n) como funções da taxa de resfriamento para a cristalização a partir do fundido (evento C1A) da blenda 50PCL/50PBAT.

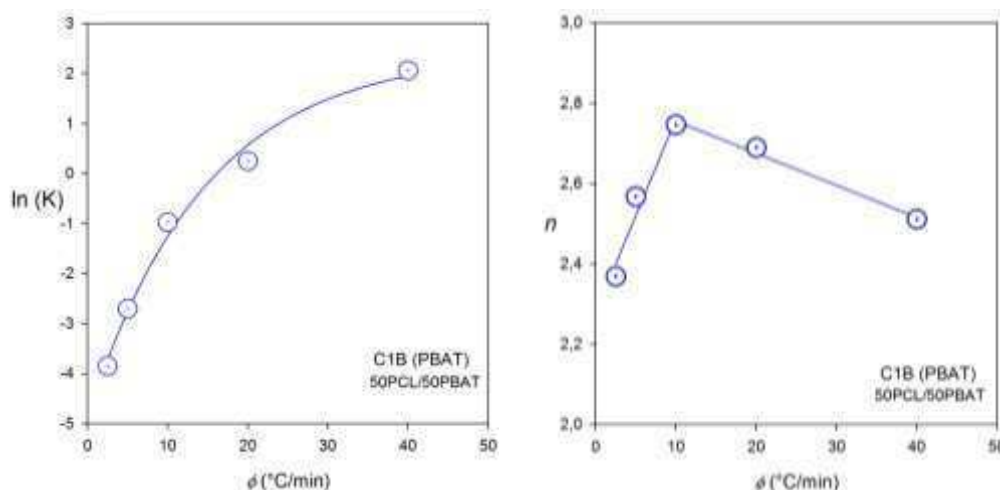


Figura 35 – Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami ($\ln K$ e n) como funções da taxa de resfriamento para a cristalização a partir do fundido (evento C1B) da blenda 50PCL/50PBAT.

Os parâmetros podem ser correlacionados através de expressões apropriadas a cada caso. Ainda que as correlações sejam puramente empíricas, podem ser de utilidade prática. O logaritmo do parâmetro K pode ser representado por exponenciais, e expressões lineares são mais adequadas para o expoente n . A Tabela 11 coleta os coeficientes obtidos pela regressão dos resultados apresentados nas Tabelas 09 e 10.

Tabela 11 – Correlação dos parâmetros do modelo Pseudo-Avrami

Polímero	Expressão	Coefficientes	Correlação
PCL	$\ln K = a + b[1 - \exp(-c\phi)]$	$a = -13,96 \pm 0,86$ $b = 17,79 \pm 0,78$ $c = 0,256 \pm 0,017$	$R^2 > 0,999$
	$n = a + b\phi$	$a = 5,458 \pm 0,083$ $b = -0,098 \pm 0,007$	$R^2 = 0,995$
PBAT	$\ln K = a + b[1 - \exp(-c\phi)]$	$a = -4,87 \pm 0,49$ $b = 7,29 \pm 0,52$ $c = 0,068 \pm 0,017$	$R^2 = 0,995$
	$n = a + b\phi$	$\phi \leq 10: a = 2,28$ $b = 0,05$	$R^2 = 0,95$

		$\phi \geq 10: a = 2,83$ $b = 7,99$	$R^2 = 0,99$
--	--	--	--------------

(K em min⁻ⁿ, ϕ em °C/min)

A Figura 36 compara a cristalinidade relativa “experimental” x_{exp} com a cristalinidade relativa prevista pelo modelo x_{pre} , ambas como funções da temperatura, para os eventos C1A e C1B, respectivamente.

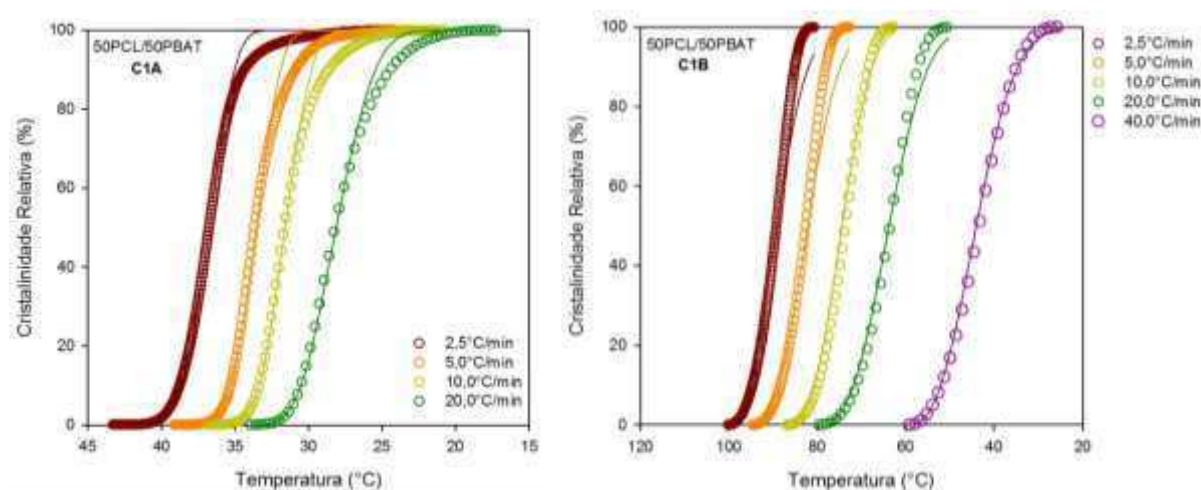


Figura 36 – Cristalinidade relativa experimental (círculos) e predição do modelo Pseudo-Avrami (linhas) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT versus temperatura.

A Figura 36 mostra que, visualmente, o modelo Pseudo-Avrami representa corretamente os resultados experimentais para cristalinidades relativas menores que 80%. Uma forma de apreciar as diferenças *quantitativas* entre dados experimentais e predições do modelo consiste em representar a discrepância:

$$\Delta = x_{pre} - x_{exp} \quad (38)$$

ao longo do processo de cristalização, Figura 37.

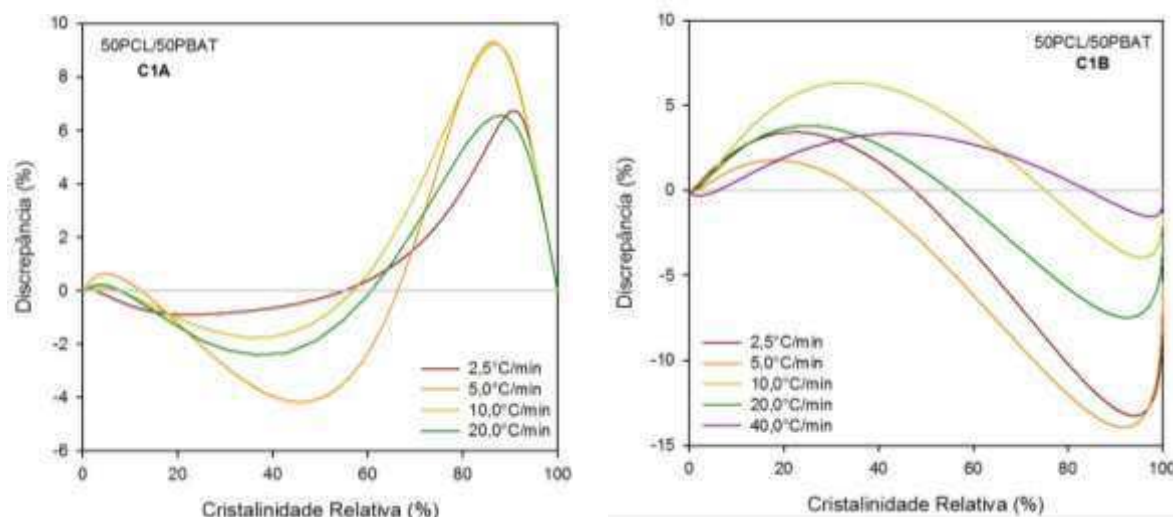


Figura 37 – Discrepância entre o modelo Pseudo-Avrami e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido da blenda 50PCL/50PBAT, para os eventos C1A e C1B.

Observa-se que o modelo, independente da taxa de resfriamento, subestima a cristalinidade relativa na primeira metade do processo de cristalização da PCL, evento C1A, e superestima a mesma durante a segunda metade. O oposto ocorre para a cristalização do PBAT, evento C1B. A discrepância varia entre +10% e -5% para a PCL e entre +8% e -15% para o PBAT. As divergências são aceitáveis para resultados derivados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), levando em consideração que modelos empíricos de cristalização não-isotérmica serão aplicados no desenvolvimento e controle de processos, uma área bastante tolerante em incertezas dessa magnitude.

4.3.5.2 Modelo de Mo

Através do programa INTERPOL, os tempos foram interpolados por 5 pontos, aproximadamente alinhados em retas no gráfico de Mo e foram conservados. As curvas de Mo são apresentadas graficamente na Figura 34. A taxa de resfriamento ϕ é expressa sempre em $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; a unidade do parâmetro F de Mo são nesse caso $(\text{min})^{\alpha}$ – dependentes o expoente α de Mo.

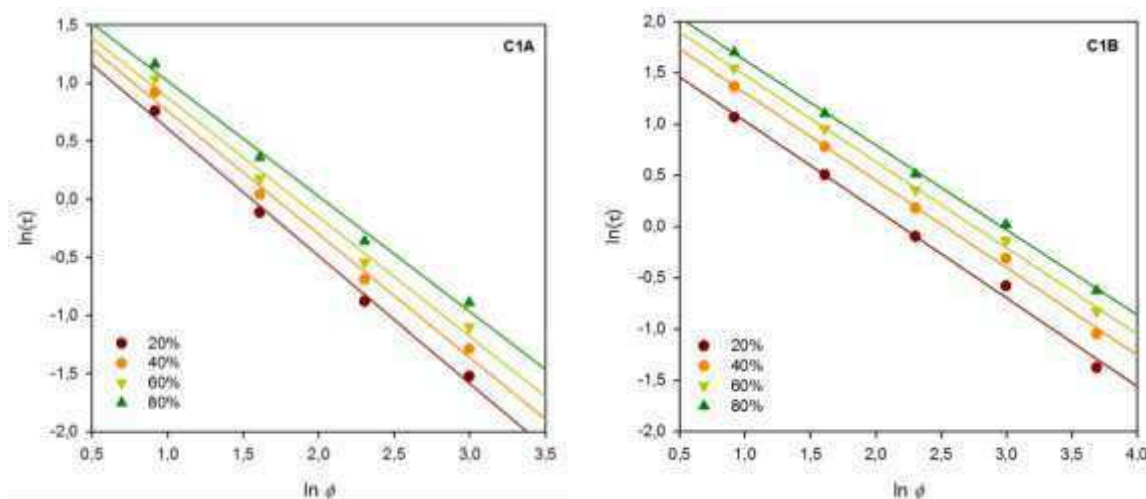


Figura 38 – Curvas de Mo ($\ln\tau$ versus $\ln\phi$) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT.

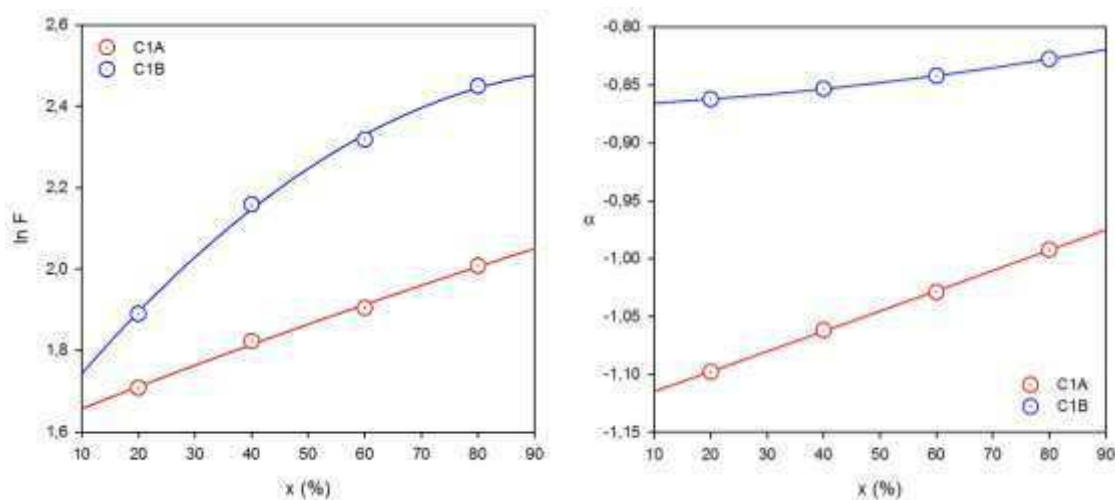
Os parâmetros de Mo, $\ln F$ e α , foram avaliados pela regressão linear dos dados da Figura 38. Os resultados, junto com os desvios absolutos, são apresentados nas Tabelas 12 e 13 e na Figura 39.

Tabela 12 – Parâmetros de Mo para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1A)

X (%)	$\ln F$		α		R^2
		\pm		\pm	
20	1,7081	0,1094	-1,0979	0,0520	0,9978
40	1,8227	0,1344	-1,0619	0,0639	0,9964
60	1,9046	0,1444	-1,0289	0,0687	0,9956
80	2,0084	0,1346	-0,9924	0,0640	0,9959

Tabela 13 – Parâmetros de Mo para a blenda 50PCL/50PBAT (evento C1B)

X (%)	lnF		α		R^2
		\pm		\pm	
20	1,8904	0,0962	-0,8623	0,0384	0,9979
40	2,1591	0,0700	-0,8533	0,0280	0,9984
60	2,3185	0,0542	-0,8421	0,0216	0,9990
80	2,4496	0,0424	-0,8276	0,0169	0,9994

Figura 39 – Parâmetros de Mo, lnF e α , para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, para a blenda 50PCL/50PBAT.

Os parâmetros podem ser correlacionados através de relações lineares (exceto o ln F para C1B, em que uma expressão quadrática parece mais adequada). A Tabela 14 coleta os coeficientes obtidos pela regressão dos resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 14 – Correlação dos parâmetros do modelo de Mo

Polímero	Expressão	Coefficientes	Correlação
PCL	$\ln F = a + bx$	$a = 1,615 \pm 0,012$ $b = 0,491 \pm 0,021$	$R^2 = 0,999$
	$\alpha = a + bx$	$a = 1,133 \pm 0,001$ $b = -0,175 \pm 0,002$	$R^2 = 0,999$
PBAT	$\ln F = a + bx = cx^2$	$a = 1,573 \pm 0,404$ $b = 1,778 \pm 0,230$ $c = -0,860 \pm 0,226$	$R^2 = 0,995$
	$\alpha = a + bx$	$a = 0,875 \pm 0,002$ $b = -0,058 \pm 0,004$	$R^2 = 0,999$

$$(F \text{ em } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{\alpha-1})$$

A Figura 40 compara a cristalinidade relativa “experimental” x_{exp} com a cristalinidade relativa prevista pelo modelo x_{pre} , ambas como funções do tempo, para os eventos C1A e C1B, respectivamente.

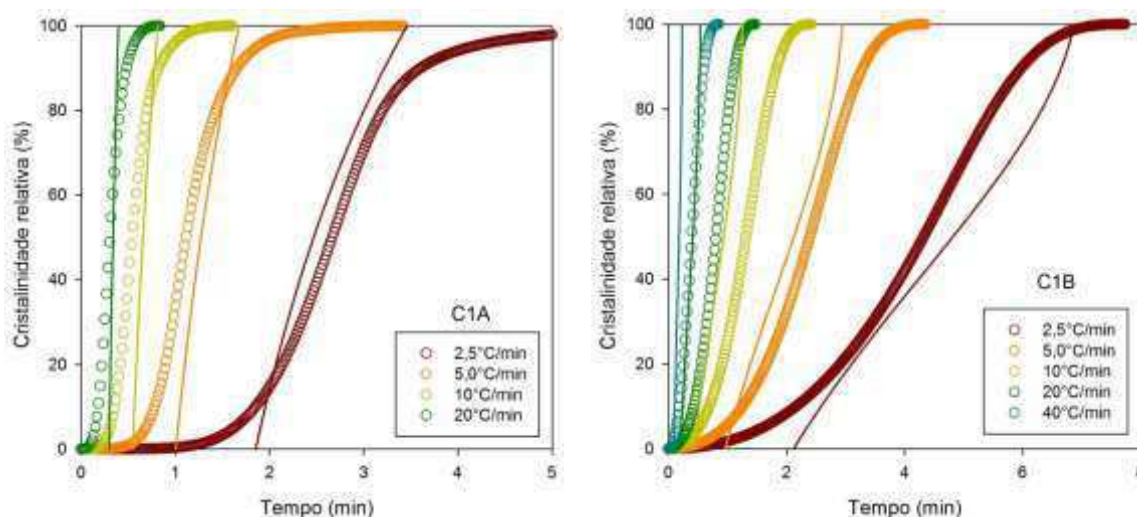


Figura 40 – Cristalinidade relativa experimental (círculos) e predição do modelo de Mo (linhas) para a cristalização a partir do fundido, eventos C1A e C1B, da blenda 50PCL/50PBAT versus tempo.

A Figura 40 mostra que o modelo de Mo não representa os resultados experimentais corretamente. Uma forma de apreciar as diferenças quantitativas entre dados experimentais e previsões do modelo consiste em representar a discrepância relativa, definida neste caso como:

$$\Delta = \frac{\tau_{pre} - \tau_{exp}}{\tau_{1/2}} \quad (39)$$

onde $\tau_{1/2}$ é um tempo característico do processo de cristalização, tomado neste caso como o tempo médio (o tempo necessário para atingir 50% de cristalinidade relativa). A Figura 41 apresenta a discrepância ao longo do processo de cristalização.

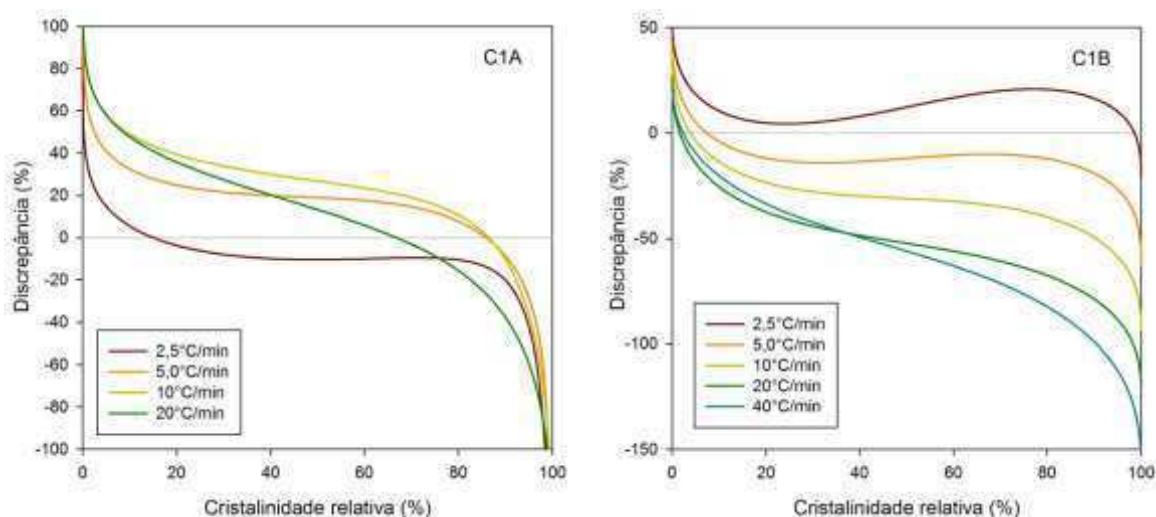


Figura 41 – Discrepância entre o modelo de Mo e os resultados experimentais versus cristalinidade relativa para a cristalização a partir do fundido da blenda 50PCL/50PBAT, para os eventos C1A e C1B.

Observa-se que o modelo de Mo, na faixa entre 10% e 90% de cristalinidade relativa, envolve incertezas da ordem de $\pm 50\%$ para a cristalização da PCL, evento C1A, e da ordem de $+50\%/-100\%$ para a cristalização do PBAT, evento C1B. Para aplicações no desenvolvimento e controle de processos, incertezas dessa magnitude são consideradas inaceitáveis. Conseqüentemente, o modelo de Mo não é recomendável, especialmente considerando que o modelo alternativo (Pseudo-Avrami) representa os mesmos resultados experimentais em forma mais precisa.

4.4 Análise Termogravimétrica

A Figura 42 ilustra a variação da massa relativa das amostras (%) em função da temperatura (°C), para os polímeros puros e todas as blendas, processados no misturador interno de laboratório.

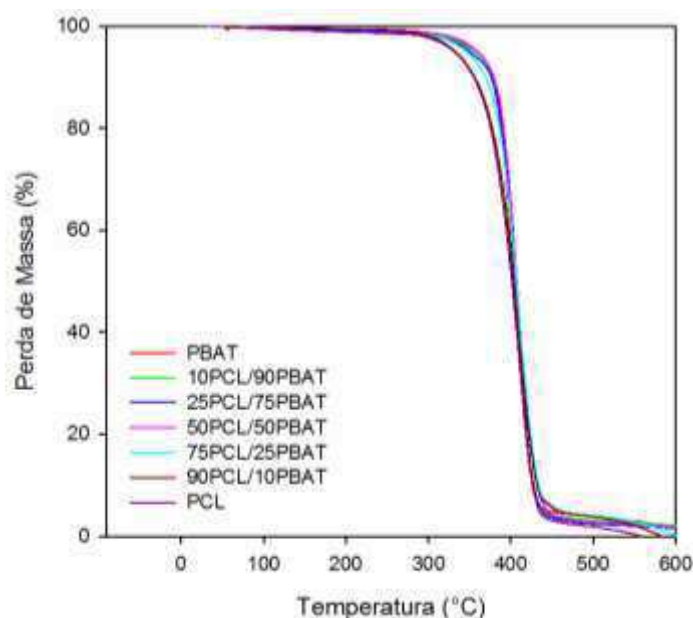


Figura 42 - Curvas termogravimétricas da PCL, PBAT e blendas.

Analisando as curvas termogravimétricas, massa relativa versus temperatura, foram obtidos dados representativos para a perda de massa, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.4, coletados na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise termogravimétrica

Sistema	T_1 (°C)	m_1 (%)	T_2 (°C)	m_2 (%)	$T_{50\%}$ (°C)	Δm (%)
PBAT	381,0	97,7	423,2	5,6	402,1	92,1
10PCL/90PBAT	376,9	99,0	429,3	4,0	403,1	95,0
25PCL/75PBAT	379,0	98,3	428,7	3,3	403,8	95,0
50PCL/50PBAT	384,5	98,6	427,8	3,6	406,2	95,0
75PCL/25PBAT	379,0	98,8	433,3	5,5	406,2	93,3
90PCL/10PBAT	368,7	99,3	433,0	11,4	400,8	87,9
PCL	372,2	98,3	429,8	4,9	401,0	93,4

Observa-se que a decomposição térmica ocorre em um único estágio em todos os casos, e que tanto o PBAT quanto a PCL e a blendas perdem $93 \pm 2\%$ da massa à temperatura em torno de $403 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, independente da composição. A formação das blendas não altera significativamente a decomposição térmica nem do PBAT nem da PCL.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 43 a 45, apresentam uma análise das superfícies fraturadas dos corpos de prova de impacto das blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 2000x a 10000x.

Na blenda 25PCL/75PBAT, Figura 43, nota-se uma segunda fase dispersa com a maioria das partículas com baixa aderência na fase matriz. Porém, ainda é possível ver algumas partículas aderidas.

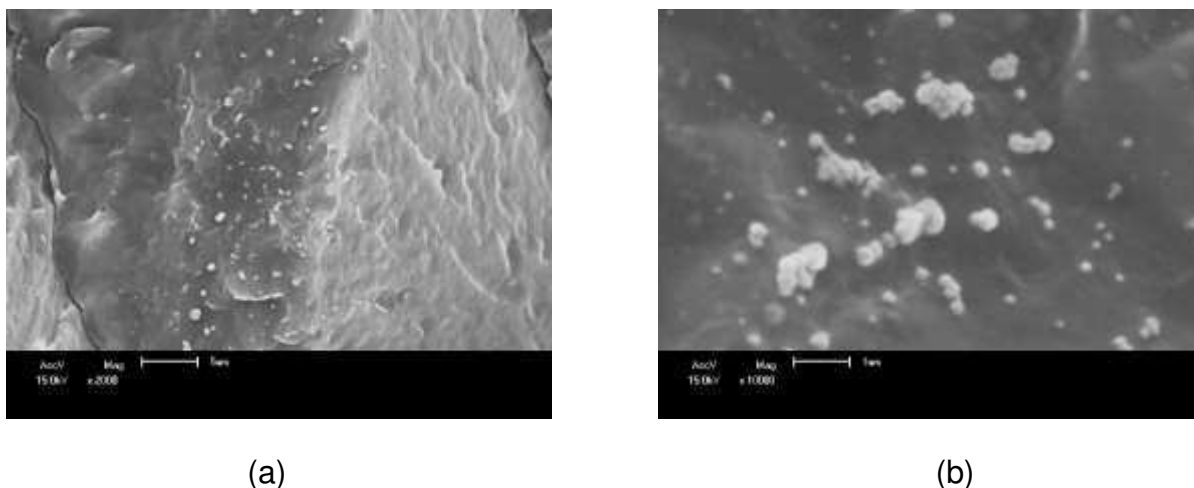
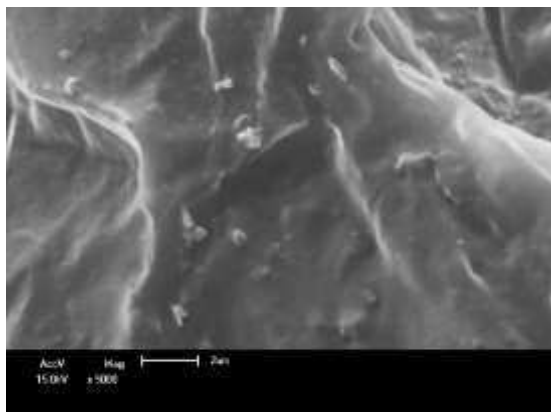
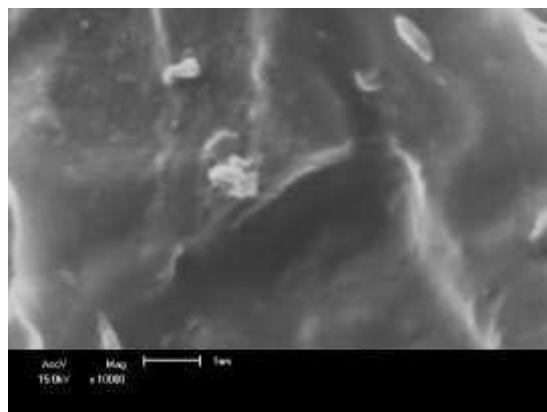


Figura 43 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 25PCL/75PBAT, com magnificação de 2000× (a) e 10000× (b).

Na blenda 50PCL/50PBAT, Figura 44, nota-se o mesmo comportamento. Porém as partículas da segunda fase, ou fase dispersa, estão menores e mais aderidas à fase matriz.



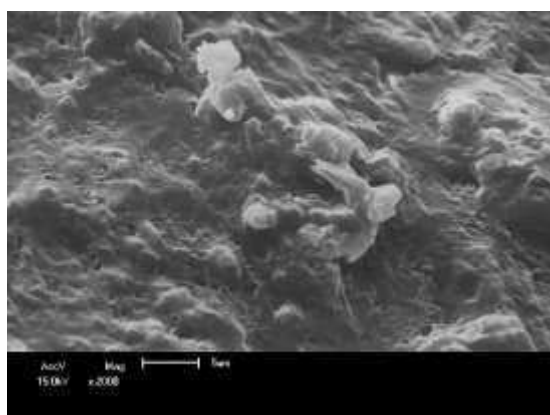
(a)



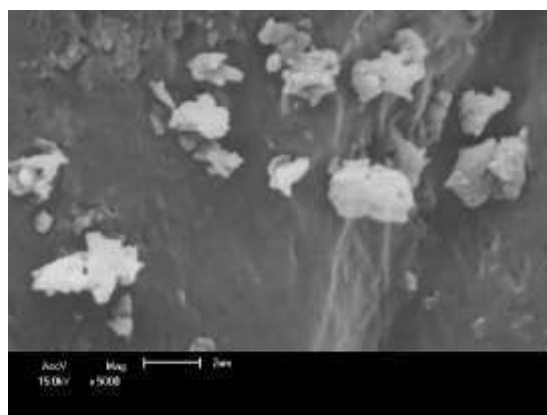
(b)

Figura 44 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 50PCL/50PBAT, com magnificação de 5000 \times (a) e 10000 \times (b).

Na blenda 75PCL/25PBAT, Figura 45, nota-se uma diferença na superfície de fratura, mais rugosa quando comparada às demais. Ainda é possível notar que o sistema é bifásico e, aparentemente, a segunda fase parece estar sendo removida da matriz.



(a)



(b)

Figura 45 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada da blenda 75PCL/25PBAT, com magnificação de 2000 \times (a) e 5000 \times (b).

5 CONCLUSÕES

Um resumo dos resultados obtidos em cada uma das caracterizações efetuadas mostra que:

Caracterização reológica:

- No estado fundido, no intervalo de taxas de cisalhamento testadas, as blendas se comportam como fluídos não Newtonianos e seu comportamento reológico depende da composição. Além disso, a variação do índice de pseudoplasticidade com a composição não é linear.
- A dependência da viscosidade com a composição sugere uma blenda imiscível, formada por partículas de PCL dispersas em uma matriz contínua de PBAT para misturas com menos de 70% em massa de PCL, e por partículas de PBAT dispersas em uma matriz contínua de PCL para blendas com mais de 70% em massa de PCL.
- Tanto os polímeros puros quanto as blendas testadas, são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento.

Caracterização térmica:

- A temperatura de cristalização da PCL (evento C1A) é independente do teor de PCL para blendas com mais de 25% de PCL. A cristalinidade aumenta com o teor de PCL na blenda. Para as amostras com teores acima de 75% de PCL a cristalinidade diminui em torno de 2% a 9% com relação à blenda 75PCL/25PBAT. A taxa de cristalização aumenta com o aumento do teor de PCL, para blendas entre 10% e 50% de PCL.
- A temperatura de cristalização do PBAT (evento C1B) é independente do teor de PBAT para as blendas com mais de 25% de PBAT. A cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PBAT na blenda, para blendas entre 10% e 75% de PBAT. Para as amostras com teores acima de 75% de PBAT a cristalinidade diminui em torno de 22% com relação à blenda 75PCL/25PBAT. A taxa de cristalização diminui com o teor de PBAT na blenda, exceto para a blenda 90PCL/10PBAT.
- As blendas 10PCL/90PBAT e 90PCL/10PBAT apresentam um comportamento anômalo se comparadas às demais blendas, indicando que um componente

parece não interferir na cristalização do outro. Isto pode ser um indicativo do alto grau de interação entre os componentes da blenda para estas composições.

- Há um excesso máximo de cristalinidade total de 34% para a blenda com 40% PCL e 60% PBAT. Comparando este valor (34%) com a cristalinidade da PCL e do PBAT puros (37% e 13%) pode-se concluir que a interação PCL-PBAT é bastante forte.
- A temperatura de fusão da PCL (evento F2A) é independente do teor de PCL. A cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PCL na blenda, para blendas entre 10% e 75% de PCL. Para as blendas entre 25% e 75% de PCL há uma tendência de queda na taxa máxima de fusão.
- A temperatura de fusão do PBAT (evento F2B) é independente do teor de PBAT para todas as blendas. A cristalinidade e a taxa de fusão são pouco afetadas com o aumento de teor de PBAT na composição das blendas. A taxa de fusão praticamente não se altera para o PBAT com a formação das blendas.
- Verifica-se que o super-resfriamento para cristalização a partir do fundido das blendas PCL/PBAT é virtualmente independente da composição.
- A estabilidade térmica das blendas é semelhante à dos componentes puros, observando-se a decomposição total (perda de massa maior que 90%) em torno de 400°C em todos os casos.

Cinética de cristalização:

- O modelo Pseudo-Avrami, independente da taxa de resfriamento, subestima a cristalinidade relativa na primeira metade do processo de cristalização da PCL, evento C1A, e superestima a mesma durante a segunda metade. As divergências são aceitáveis para resultados derivados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), levando em consideração que modelos empíricos de cristalização não-isotérmica serão aplicados no desenvolvimento e controle de processos, uma área bastante tolerante em incertezas dessa magnitude.
- O modelo de Mo, na faixa entre 10% e 90% de cristalinidade relativa, envolve incertezas da ordem de $\pm 50\%$ para a cristalização da PCL, evento C1A, e da ordem de $+50\%/ -100\%$ para a cristalização do PBAT, evento C1B. Consequentemente, o modelo de Mo não é recomendável, especialmente

considerando que o modelo alternativo (Pseudo-Avrami) representa os mesmos resultados experimentais em forma mais precisa.

Reprodutibilidade:

Os resultados sugerem uma excelente reprodutibilidade do torque ajustado médio nas blendas 25PCL/75PBAT, 50PCL/50PBAT e 75PCL/25PBAT, com variação entre duplicatas igual ou inferior a 2%. Em termos da análise do grau de cristalização e fusão das mesmas, a reprodutibilidade é adequada, uma vez que as curvas, para as mesmas composições, ficaram sobrepostas, indicando que as amostras possuem características semelhantes.

Morfologia:

Observou-se que a adesão interfacial aumentou com o teor de PBAT na blenda

Portanto, pode-se concluir que a blenda PCL/PBAT é imiscível e que existe uma boa interação entre os componentes da blenda que é refletida na cristalinidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparar corpos de prova para avaliar as propriedades mecânicas e estudar a biodegradabilidade em termos da composição da blenda.
- Estudar o processo de absorção de água e sua dependência com o teor de cada componente nas blendas.
- Processar as blendas em extrusora de dupla rosca, onde o tempo de residência é menor e o grau de mistura é significativamente maior, e caracterizar o produto obtido comparando com o material processado no misturador interno
- Preparar compósitos em que a blenda seja utilizada como matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898-1914, 2012.

ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; DA SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVES, T. S.; NETO, J. E. S.; SILVA, S. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

AN, Y., DONG, L., MO, Z., LIU, T., FENG, Z.; Nonisothermal crystallization kinetics of poly(β -hydroxybutyrate). *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **36**, 1305-1312 (1998).

AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

AVEROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable polymers. In: (Ed.). **Environmental silicate nano-biocomposites**: Springer, 2012. p.13-39.

BASTIOLI, C. Starch-based technology. **Handbook of biodegradable polymers. Rapra Technology Limited, Italy**, p. 1-4, 2005.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; Mechanical Compatibilization of Immiscible Blends. *Polymer Engineering Science*. v. 24, p. 525- 534, 1984.

BITTMANN, B.; BOUZA, R.; BARRAL, L.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.; ABAD, M. J. Nanoclay-reinforced poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites for packaging applications. **Polymer Composites**, v. 33, n. 11, p. 2022-2028, 2012.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros. Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**, 3a Edição. ANP PRH-28/DEQ/UFPE, Recife, PE, 2016. [<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.18611.48160>]

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª Edição. PPGCEMat-UFCG: Campina Grande, PB, 2017.[<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.23644.64647>]

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

CHI, C. K. & Wetzel, M. D.; **Continuous process visualization: visual observation, on-line monitoring, model-fluid extrusion and simulation**, in: I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009; pp. 473-576.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly (butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

COSTA, A. R. M.; ITO, E. N.; CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L.; Non-isothermal melt crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate), poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its mixture. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, accepted for publication (2018).

DEAL, J. M.; LARSON, R. G.; **Structure and rheology of molten polymers**. Hanser, Munich. 2006

ELIAS, H. G.; MÜLHAUPT. R.; *Plastics, General Survey*. In: Wiley-VCH (Ed 7th). *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Process*. Weinheim. 2016. p. 5-145.

ELIAS, H.G., *an Introduction to Plastics*. Wiley-VCH:Weinheim (Germany), 1993.

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

GAN Z. H., KUWABARA K., YAMAMOTO M., ABE H. & DOI Y. (2004). Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. *Polymer Degradation Stability*. 83 (2), 289-300.

JAQUES, N. G SILVA, I. D. S.; BARBOSA NETO, M. C.; RIES A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; Effect of heat cycling on melting and crystallization of PBT/TiO₂ compounds. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, accepted for publication (2018).

JAQUES, N. G SILVA, I. D. S.; RIES A.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds. Ozawa and Mo models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-017-6754-x (2017) – Includes Supplementary Information.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; DINIZ, R. K. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; Comparative study of the effect of TiO₂ and ZnO on the crystallization of PHB. *Revista Matéria*, DOI: 10.1590/S1517-707620170004.0214 (2017).

KAISER, H. Bioplastics Market Worldwide. <http://www.hkc22.com/bioplastics.html>, 2014. Disponível em: < <http://www.hkc22.com/bioplastics.html> >. Acesso em: 01/05.

KAMAL, M. R.; UTRACKI, L. A.; MIRZADEH, A. **Rheology of Polymer Blends and Alloys. In: L.A. Utracki & C. A Wilkie (editores), Polymer Blends Handbook.** New York-Heidelberg-Dordrecht-London: Springer: 2014.

KERSHAW, P. **Biodegradable Plastics and Marine Litter: Misconceptions, Concerns and Impacts on Our Marine Environments** 2015.

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

KUCHNIER, C. N., **Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas PLA/PBAT.** 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Unicamp. Campinas, São Paulo, 2014

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LIMA Jr, R. G.; ARRUDA, S. A.; WELLEN, R. M. R.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; ALMEIDA, Y. M. B.; nonisothermal melt crystallization in poly (ethylene terephthalate)/zinc oxide compounds. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3), Gramado RS, August 28-31, 2016.

LIU, T. MO, Z., WANG. S., ZHANG, H.; Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). *Polym. Eng. Sci.* **37**, 568-575 (1997).

LIU, T. MO, Z., WANG. S., ZHANG, H.; Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKMK. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 815-821 (1998).

LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N.; LÓPEZ-ARRAIZA, A.; MEAURIO, E., SARASUA, J. R. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Polymer Engineering & Science**, v.46, n.9, p.1299–1308, 2006.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. Polymers blends and composites. Plenum Press, New York, 1976, 515p.

MARINHO, V. A.; PEREIRA, C. A.; VITORINO, M. B.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MARTINS, J. D. S. **Membranas compósitas de policaprolactona/hidroxiapatite para aplicação estomatológica.** 2011. Faculdade de Ciências e Tecnologia

MARTIM, D.R.; PALLONE, E.M.J.A.; BOTTA F.W.J.; TOMASI, R. **Síntese de pós compósitos do sistema Al₂O₃-AlNi usando moagem reativa de alta energia.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16. 2004, Porto Alegre. Porto Alegre: UFRGS, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites.** CRC press, 2005. ISBN 0203508203.

MÜLLER, R.-J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.-D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of biotechnology**, v. 86, n. 2, p. 87-95, 2001.

MÜLLER, R.-J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W.-D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer degradation and stability**, v. 59, n. 1-3, p. 203-208, 1998.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 1, p. 87-133, 2002.

PEREZ, C.; ALVAREZ, V.; VAZQUEZ, A. Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 480, n. 1, p. 259-265, 2008.

PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A. Overall crystallization kinetics. In: Ewa Piorkowska, Gregory C. Rutledge (eds), *Handbook of Polymer Crystallization*. Wiley: Hoboken NJ, 2013.

QYRESEARCHREPORTS. Soaring Demand for Polycaprolactone in Automotive and Medical Devices Industries to Boost Global Polycaprolactone Market. 2016. Disponível em: < <http://www.qyresearchreports.com/news/soaring-demand-for-polycaprolactone-in-automotive-and-medical-devices-industries-to-boost-global-polycaprolactone-market.htm> >.

REUL, L.T.A; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E.L.; **Características reológicas e térmicas de compósitos Policaprolactona/babaçu**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 12, n. 3 (2017) 174-182. 2017.

RIES A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; WELLEN, R. M. R.; Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. *Polymer Testing* **50**, 241-246 (2016).

RIES A.; CANEDO, E. L.; SOUTO, C. R WELLEN, R. M. R.; Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with zinc oxide. *Thermochimica Acta* **637**, 74-81 (2016).

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; 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. S.; GUEDES C. G. F.; CASARIN, F.; BRAGANÇA, F. C. The effect of the Mw of PEG in PCL/CA blends. **Polymer Testing: Material Properties**, v.24, p.542-548, 2005.

SCHULTZ, J. M. **Polymer Crystallization. The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers**. American Chemical Society, Washington DC/Oxford University Press, Oxford, 2001.

SCOTT, G. 'Green' polymers. **Polymer degradation and stability**, v. 68, n. 1, p. 1-7, 2000.

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

SILVA, I. D. S. .; JAQUES, N. G.; BARBOSA NETO, M. C.; AGRAWAL, P.; RIES A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; Melting and crystallization of PBT/ZnO compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-017-6749-7 (2017) – Includes Supplementary Information.

SIMÕES C. L.; VIANA, J. C.; CUNHA, A. M. Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p.345–352, 2009.

SOUSA, J.C.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L.; *Crystallization and melting of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposites with coconut fiber*. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3), Gramado RS, August 28-31, 2016.

SPELRLING, L. H.; **Polymeric Multicomponent Materials - An Introduction**. Wiley Interscience, New York, 1997; pp. 44-51.

TABOR, D., *Gases, Liquids, Solids and Other States of Matter*, 3rd Edition. Cambridge University Press: Cambridge (UK), 1991.

TAN, F. T.; COOPER, D. G.; MARIĆ, M.; NICELL, J. A. Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. **Polymer Degradation and stability**, v. 93, n. 8, p. 1479-1485, 2008.

Thomas, S. / Grohens, Y. / Jyotishkumar, P. (eds.): *Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces* (978-3-527-33153-6)

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

ULTRACKI, L. A. (Ed.). *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002.

VYAZOVKIN, S. *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer: Berlin, 2015.

V. CRESCENZI, G. MANZINI, G. CALZOLARI, C. BORRI, Thermodynamics of fusion of poly- ϵ -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. *Eur. Polym. J.* **8**, 449-463 (1972).

VITORINO, M. B. C., Cipriano, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H., Nonisothermal crystallization of poly(ϵ -hydroxybutyrate)/babassu eco-

composites. Kinetics of crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **126**, 755-769 (2016).

VOGEL, C.; SIESLER, H. W. Thermal Degradation of Poly (ϵ -caprolactone), Poly (L-lactic acid) and their Blends with Poly (3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy. Macromolecular symposia, 2008, Wiley Online Library. p.183-194.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L., On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing* **40**, 33-38 (2014).

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L., Complex cold crystallization peaks in PET/PS blends. *Polymer Testing* **41**, 26-32 (2015).

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; LIMA, C. A. V.; ALMEIDA, Y. M. B.; RABELLO, M. S., The effect of polystyrene on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Materials Research (BR)* **18**, 235-239 (2015).

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S., Melting and crystallization of PHB/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. *Journal of Materials Research* **30**, 3211-3226 (2015) – Includes Supplementary Information.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; Photodegradation and photostabilization of poly(3-hydroxybutyrate). *Materials Research (BR)* **19**, 759-764 (2016).

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARAÚJO, I. C.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L.; Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). Effect of heating/cooling rates on phase transformation. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **25**, 296-304 (2015).

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010.

WU, C. S. Preparation and characterizations of polycaprolactone/green coconut fiber composites. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 2, p. 948-956, 2010.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters:“Ecoflex®”. **Biopolymers Online**, 2005.

ZBOROWSKI SOBRINHO, L. Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada., 2011.