

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDS PLA/EVOH BIODEGRADÁVEIS
COM CARACTERÍSTICAS DE BARREIRA A GASES E VAPORES**

Luiza Gouvêa Santos

São Carlos - SP

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS PLA/EVOH BIODEGRADÁVEIS
COM CARACTERÍSTICAS DE BARREIRA A GASES E VAPORES**

Luiza Gouvêa Santos

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr^a. Lidiane Cristina Costa

Coorientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agencia financiadora: CNPq - 134655/2016-8

São Carlos - SP

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Fátima e Rodrigo, e ao meu namorado, Victor, meus maiores incentivadores e companheiros.

VITAE DA CANDIDATA

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2015).

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Luiza Gouvêa Santos, realizada em 20/07/2018:



Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar



Prof. Dr. Nelson Marcos Larocca
UFSCar



Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa
UFABC

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

À Prof^a. Dr^a. Lidiane Cristina Costa pela orientação, pelas longas horas no laboratório, pelas discussões, pelo corte das amostras de microscopia, pelo carinho e a amizade durante esses anos.

Ao prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação e pelas discussões enriquecedoras para o desenvolvimento do projeto.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e amor incondicionais. Vocês são meus maiores exemplos.

Ao Victor Grobberio pelo carinho, apoio, compreensão e pelos muitos finais de semana trabalhando juntos.

A toda minha família pelo apoio e em especial a Alice e ao Lucas, por trazerem alegria aos meus dias com os sorrisos inocentes e brincadeiras leves.

Aos meus amigos do PPG-CEM Eduardo Backes, Fernanda Tanaka, Larissa Sanchez, Liliane Leite, Lívia Gonçalves, Lucas Castro, Marília Sonogo, Murillo Romero, Paulo Tokobaro, Talita Rigolin e Thomas Bello pela ajuda no laboratório, amizade e companhia.

Aos amigos Bárbara Mafra, Felipe Dantas, João Paulo Fernandes, Karina Satiko, Maria Costa, Olavo Bianchin, Rafaela Carioli e Thiago Pama.

Ao Dr. Cesar Beatrice pelo auxílio no laboratório e discussões durante o trabalho

Ao Dr. Nelson Larocca pelo treinamento nos equipamentos de permeação, auxílio no laboratório, discussões durante o trabalho e contribuições no exame de qualificação.

Ao prof. Dr. Juliano Marini pelo treinamento para os ensaios reológicos, pelas conversas descontraídas no laboratório e pelas discussões no decorrer do trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Silvia Helena Prado Bettini pelas contribuições no exame de qualificação e discussões durante o trabalho.

Aos técnicos do laboratório de polímeros do DEMa, Fernando, Lourival, Osvaldo, Osvaldo Correa e Vitor.

Ao DEMa, CCDM e LCE pela utilização dos equipamentos e das instalações.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático, atóxico, transparente e biodegradável, produzido a partir de matérias-primas renováveis. Este polímero atende a vários requisitos para aplicação em embalagens, porém é frágil e apresenta propriedades menores de barreira a gases e ao vapor de água, em comparação a polímeros utilizados atualmente nesta aplicação. A formação de blendas de PLA com o poli (etileno-co-álcool vinílico) (EVOH), que possui transparência e boas propriedades de barreira a gases, apresenta-se como uma alternativa vantajosa para modificar esse polímero, a fim de se obter melhores propriedades mecânicas e de barreira, sem a perda da transparência. Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de nanoblendas PLA/EVOH biodegradáveis para aplicação em embalagens por meio de extrusão reativa seguida da produção de filmes. O EVOH foi adicionado em 3, 5 e 10% em massa. Dois sistemas de compatibilização, contendo o grupo reativo epóxi, além de um catalisador da reação entre o epóxi e a hidroxila, foram utilizados para modificação interfacial. A influência do teor da fase dispersa, do uso dos diferentes compatibilizantes e da presença do catalisador nas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas, ópticas e de barreira, assim como na morfologia das blendas, foi analisada. Foi possível observar redução no diâmetro das partículas dispersas de EVOH na matriz de PLA, através de extrusão reativa e adição dos sistemas compatibilizantes. A redução foi ainda mais significativa com o uso do catalisador $ZnSt_2$, atingindo valores muito próximos à escala nanométrica, porém resultou na degradação da matriz PLA. As blendas compatibilizadas com GMA e peróxido apresentaram o melhor desempenho mecânico, entretanto ainda muito próximo ao da matriz PLA. As propriedades de barreira de todas as blendas foram superiores à do PLA. As blendas apresentaram transparência quando o filme é posicionado próximo ao objeto, apresentando assim propriedade óptica suficiente para aplicação em embalagens.

Palavras-chave: PLA/EVOH; blendas biodegradáveis

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE PLA/EVOH NANOBLENDS WITH BARRIER CHARACTERISTICS TO GASES AND VAPOR

Poly (lactic acid) (PLA) is a non-toxic, transparent and biodegradable aliphatic polyester, produced from renewable raw materials. This polymer meets several requirements for packaging applications, but is fragile and has lower gas and water vapor barrier properties, compared to polymers currently used in this application. The formation of PLA blends with poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH), which has transparency and good gas barrier properties, is an advantageous alternative to modify this biodegradable polymer, in order to obtain better mechanical and barrier properties without loss of transparency. This research objective was to develop biodegradable PLA/EVOH nanoblends, for packaging application, through reactive extrusion followed by the production of films. EVOH was added in 3, 5 and 10 wt%. Two compatibilization systems, containing epoxy as the reactive group, and a catalyst of the reaction between epoxy and hydroxyl, were used for interfacial modification. The influence of the dispersed phase content, the use of different compatibilizers and the presence of the catalyst in the thermal, mechanical, rheological, optical and barrier properties, as well as the morphology of the blends, were analyzed. It was possible to observe a reduction in the diameter of the dispersed EVOH particles in the PLA matrix through reactive extrusion and addition of compatibilizing systems. The reduction was even more significant with the use of the catalyst, reaching values very close to the nanometric scale, but resulted in the degradation of the PLA matrix. The blends compatibilized with GMA and peroxide presented the best mechanical performance, however still very close to the PLA matrix. The barrier properties of all blends were higher than those of PLA. The blends showed transparency when the film is positioned close to the object, thus presenting sufficient optical property for packaging application.

Keywords: PLA/EVOH; biodegradable blends

PUBLICAÇÕES

L.G. Santos, L.C. Costa, L.A. Pessan. DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE PLA/PBT NANOBLENDS. In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT - Março 2017).

L.G. Santos, L.C. Costa, L.A. Pessan. DESENVOLVIMENTO DE BLENDS BIODEGRADÁVEIS DE PLA/EVOH. In: 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol - Outubro 2017).

L.G. Santos, L.C. Costa, L.A. Pessan. STUDY OF BARRIER PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION OF PLA/PBT NANOBLENDS. In: 33rd International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-33 - Dezembro 2017).

L.G. Santos, L.C. Costa, L.A. Pessan, Development of biodegradable PLA/PBT nanoblends, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 1–9. Doi:10.1002/app.45951

L.G. Santos, L.C. Costa, L.A. Pessan, STUDY OF MORPHOLOGY, CRYSTALLINITY, OPTICAL AND BARRIER PROPERTIES OF PLA/EVOH BLENDS. In: a submeter.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
3.1 Poli (ácido láctico).....	7
3.1.1 Biodegradação do PLA.....	8
3.2 Poli (etileno-co-álcool vinílico).....	9
3.3 Blendas Poliméricas.....	11
3.4 Microrreologia	14
3.5 Tensão interfacial entre polímeros fundidos	16
3.6 Compatibilização Reativa.....	20
3.6.1 Reações químicas entre PLA e EVOH.....	22
3.6.2 Reações químicas entre PLA e GMA.....	24
3.7 Propriedades de Nanoblendas Poliméricas	27
3.8 Propriedades ópticas de blendas poliméricas.....	28
3.9 Propriedades de Barreira em Polímeros.....	30

3.9.1	Difusão e Permeabilidade de Gases.....	31
3.9.2	Transporte em Blendas Imiscíveis.....	33
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	37
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
5.1	Materiais.....	43
5.1.1	Poli (ácido láctico).....	43
5.1.2	Poli (etileno-co-álcool vinílico).....	43
5.1.3	Metacrilato de Glicidila e Peróxido de Dicumila.....	43
5.1.4	Copolímero aleatório de etileno-metacrilato de glicidila.....	44
5.1.5	Estearato de Zinco.....	45
5.2	Estudo preliminar - Reometria de Torque.....	45
5.3	Extrusão reativa e produção de filmes planos.....	46
5.4	Reometria Capilar.....	49
5.5	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	49
5.6	Caracterização dos filmes.....	50
5.6.1	Propriedades Térmicas.....	50
5.6.2	Propriedades Mecânicas.....	51
5.6.3	Propriedades Reológicas.....	52
5.6.4	Propriedades de Barreira.....	53
5.6.4.1	Permeação de Vapor de Água.....	53
5.6.4.2	Permeação a gases (O ₂ e CO ₂).....	54
5.6.5	Propriedades Ópticas.....	57
5.6.6	Morfologia.....	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
6.1	Estudo prévio.....	59
6.1.1	Reometria de torque.....	59

6.1.2	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	61
6.1.3	Reometria rotacional utilizando placas paralelas	63
6.1.4	Caracterização da matéria prima.....	66
6.2	Estudo dos filmes extrudados	67
6.2.1	Calorimetria exploratória diferencial	67
6.2.2	Análise do comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento.....	81
6.2.3	Morfologia.....	86
6.2.4	Análise do comportamento reológico em regime oscilatório de cisalhamento e análise da tensão interfacial das blendas	92
6.2.5	Propriedades mecânicas	101
6.2.6	Propriedades de barreira.....	108
6.2.7	Propriedades ópticas.....	113
7	CONCLUSÕES.....	125
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
	APÊNDICE A	141
	APÊNDICE B	143
	APÊNDICE C	145
	APÊNDICE D	149
	APÊNDICE E	151

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Resumo das principais publicações na área de nanoblendas (ϕ_d é o diâmetro da fase dispersa).....	27
Tabela 3.2 - Valores de permeabilidade dos polímeros mais utilizados em embalagens. Adaptado [80]	33
Tabela 5.1 - Composições estudadas no reômetro de torque, onde P=PLA, E=EVOH, L=Lotader, G=GMA, Pe=Peróxido e Zn=estearato de zinco	45
Tabela 5.2 - Composições das blendas e materiais puros extrudados, onde P=PLA, E=EVOH, L=Lotader, G=GMA, Pe=Peróxido e Zn=estearato de zinco	47
Tabela 5.3 - Composições prensadas após a etapa de extrusão	49
Tabela 6.1 - Dados de massa molar do PLA 4032D <i>pellet</i> e moído, e das composições PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn processadas no Haake.....	63
Tabela 6.2 - Razão de viscosidades entre os materiais que compõe as blendas nas taxas de cisalhamento máxima e mínima do processo de extrusão	67
Tabela 6.3 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura e entalpia de cristalização a frio (T_{cc} e ΔH_{cc}), temperatura e entalpia de fusão cristalina (T_m e ΔH_{Tm}) e o grau de cristalinidade (X_c) das composições estudadas no 1º aquecimento a 10 °C/min	79
Tabela 6.4 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura e entalpia de cristalização (T_c e ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c) das composições estudadas no resfriamento a 10 °C/min	80
Tabela 6.5 - Micrografias obtidas por MET dos filmes extrudados e prensados (ρ) das blendas. O nome da amostra está abaixo da imagem a qual ele corresponde. A fase dispersa EVOH foi tingida com RuO_4	87
Tabela 6.6 - Diâmetro numérico médio mínimo ($d_{n,min}$), máximo ($d_{n,máx}$) e diâmetro numérico médio equivalente ($d_{n,eq}$) das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH.....	92
Tabela 6.7 - Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido	100

Tabela 6.8 - Aspecto visual das blendas estudadas e dos polímeros puros, com uma espessura média de 0,1 mm. O nome da amostra está posicionado acima da imagem..... 122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura química do poli (ácido láctico), uma molécula quiral. O átomo de carbono com o asterisco é um carbono quiral.....	7
Figura 3.2 - Hidrólise do PLA e diminuição da massa molar. Adaptado [17]	8
Figura 3.3 - Biodegradação do PLA em compostagem a 60°C. Adaptado [17]..	8
Figura 3.4 - Estrutura química do poli (etileno-co-álcool vinílico)	9
Figura 3.5 - Taxa de transmissão de oxigênio de vários polímeros versus umidade relativa, testado a 20°C. BO: Bi orientado, O: Orientado, U: Não plastificado. Adaptado [27]	10
Figura 3.6 - Ilustração do papel da energia de interação polímero-polímero na estrutura e nas propriedades de blendas poliméricas. Adaptado [36].....	14
Figura 3.7 - Representação esquemática quebra de gotas newtonianas em função da razão de viscosidades em fluxo cisalhante e extensional. Adaptado [38,39]	15
Figura 3.8 - Descrição idealizada do processo de coalescência induzida por fluxo para gotas Newtonianas. Adaptado [38].....	16
Figura 3.9 - Ilustração geral do efeito dos métodos de compatibilização no tamanho da partícula, onde d_p é o diâmetro da partícula. Adaptado [18]	21
Figura 3.10 - Três possíveis reações de troca em poliésteres. R_1 , R_2 , R_3 e R_4 representam a continuação da cadeia de poliéster. Adaptado [52].....	23
Figura 3.11 - Degradação térmica do PLA induzido pelo EVOH. Adaptado [14]	24
Figura 3.12 - Estrutura do EVOH-g-PLA. Adaptado [53].....	24
Figura 3.13 - Possíveis reações entre os grupos epóxi do GMA e os finais de cadeia carboxila (Reação 1) e hidroxila (Reação 2) do PLA. Adaptado [56]....	25
Figura 3.14 - Mecanismo da enxertia de GMA na cadeia de PLA no estado fundido. Adaptado [61]	26
Figura 3.15 - Caminho de difusão generalizado para uma blenda polimérica, não orientada e biaxialmente orientada, de matriz permeável e fase dispersa com boas propriedades de barreira. Adaptado [18]	36
Figura 5.1 - Estrutura química do metacrilato de glicidila.....	44
Figura 5.2 - Estrutura química do peróxido de dicumila	44

Figura 5.3 - Estrutura química do Lotader AX8840	44
Figura 5.4 - Estrutura química do estearato de zinco	45
Figura 5.5 - O perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas, contendo 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.....	46
Figura 5.6 - Dimensões e geometria do corpo de prova do ensaio de resistência ao rasgo, onde 1" = 25,4mm	51
Figura 5.7 - Dimensões e geometria do corpo de prova do ensaio de resistência à propagação do rasgo.....	52
Figura 5.8 - Esquema da medida de permeação ao vapor de água.....	53
Figura 5.9 - Ilustração da montagem das amostras de filme nas mascaras de alumínio. Adaptado [89].....	54
Figura 5.10 - Desenho da célula de permeação utilizada. Adaptado [89]	56
Figura 5.11 - Diagrama do sistema de permeação utilizado: (1) Célula de permeação; (2) Reservatório do permeante; (3) Reservatório do permeado; (4) Manômetro da câmara upstream; (5) transdutor de pressão do downstream; (6) Forno ; (7) Bomba de vácuo; (8) Cilindro de gás. Adaptado [90,91]	56
Figura 6.1 - Curvas de torque em função do tempo para os materiais puros com diferentes sistemas compatibilizantes. A sequência da legenda está seguindo a ordem do torque em 10min.....	60
Figura 6.2 - Curvas de massa molar para o PLA 4032D <i>pellet</i> e moído.....	62
Figura 6.3 - Curvas de massa molar para as composições PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn processadas no Haake	62
Figura 6.4 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para o PLA puro e sua mistura com os diferentes sistemas compatibilizantes	64
Figura 6.5 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para o EVOH puro e sua mistura com os diferentes sistemas compatibilizantes	65
Figura 6.6 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os pellets moídos dos polímeros puros	66

Figura 6.7 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento do PLA, EVOH e Lotader. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados e as temperaturas das transições estão identificadas.	68
Figura 6.8 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento do PLA, EVOH e Lotader. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados e as temperaturas das transições estão identificadas	69
Figura 6.9 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento do PLA, EVOH e das blendas não compatibilizadas. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados	70
Figura 6.10 - Gráfico apresentando os valores de cristalinidade das amostras	72
Figura 6.11 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas Lotader, com e sem o catalisador ZnSt ₂ . As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados	73
Figura 6.12 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas Lotader, com e sem ZnSt ₂ . As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados.....	74
Figura 6.13 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e sem o catalisador ZnSt ₂ . As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados	76
Figura 6.14 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e sem o catalisador ZnSt ₂ . As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados	77
Figura 6.15 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e sem a etapa de prensagem. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados	78

Figura 6.16 - Sequência de fusão no processamento	82
Figura 6.17 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para os polímeros puros e blendas não compatibilizadas.....	82
Figura 6.18 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para os polímeros puros e blendas compatibilizadas com Lotader, com e sem ZnSt ₂	83
Figura 6.19 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento para os polímeros puros e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem ZnSt ₂	84
Figura 6.20 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem	85
Figura 6.21 - Gráfico apresentando o diâmetro numérico médio equivalente (d_n) das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH.....	89
Figura 6.22 - Gráfico apresentando o diâmetro numérico médio equivalente (d_n) das partículas da fase dispersa nas blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem	91
Figura 6.23 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blendas não compatibilizadas, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C	93
Figura 6.24 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blendas compatibilizadas com Lotader, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C.....	95
Figura 6.25 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C	96
Figura 6.26 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem	97
Figura 6.27 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas não compatibilizadas, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C.....	98
Figura 6.28 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas compatibilizadas com Lotader, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C.....	99

Figura 6.29 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C.....	100
Figura 6.30 - Curvas representativas do ensaio de tração das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio	102
Figura 6.31 - Gráfico de barras apresentando o alongamento na ruptura e no escoamento, obtidos pelo ensaio de tração, das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio.....	103
Figura 6.32 - Gráfico de barras apresentando a resistência na ruptura e no escoamento, obtidas pelo ensaio de tração, das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio.....	104
Figura 6.33 - Gráfico de barras apresentando o módulo de elasticidade das composições extrudadas	105
Figura 6.34 - Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento dos filmes extrudados das blendas PLA/EVOH e polímeros puros.....	106
Figura 6.35 - Gráfico apresentando os valores das medias da resistência a propagação do rasgo para as composições estudadas	108
Figura 6.36 - Valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para as composições estudadas.....	109
Figura 6.37 - Comparação entre os valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para as blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem	110
Figura 6.38 - Valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para as composições estudadas.....	112
Figura 6.39 - Comparação entre os valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para as blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem	113
Figura 6.40 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 3 % em massa de EVOH.....	114
Figura 6.41 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 5 % em massa de EVOH.....	117

Figura 6.42 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 10 % em massa de EVOH.....	118
Figura 6.43 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem.....	119
Figura 6.44 - Dados de Haze e Claridade para os filmes das composições estudadas	120
Figura 6.45 - Dados de Haze e Claridade para as amostras compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem.....	121

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔG_m	Varição da Energia Livre Molar de Mistura
ΔH_{cc}	Entalpia de Cristalização a Frio
ΔH_f	Entalpia de Fusão Cristalina
ΔH_m	Varição da Entalpia Molar de Mistura
ΔH_o	Entalpia de Fusão dos Polímeros 100% Cristalinos
ΔS_m	Varição da Entropia Molar de Mistura
η_o	Viscosidade à taxa de cisalhamento zero
ρ_i	Densidade do componente i
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i
AP	Amilopectina
B	Energia de Interação dos Segmentos dos Polímeros na Mistura
DCP	Peróxido de Dicumila
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EGMA	Poli (etileno-co-metacrilato de glicidila)
EVA	Etileno Acetato de Vinila
EVOH	Poli (etileno-co-álcool vinílico)
GMA	Metacrilato de Glicidila
GPC	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)
HDT	Temperatura de Distorção Térmica
MA	Anidrido Maléico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFR	Índice de Fluidez
Mw	Massa molar ponderal média
OTR	Taxa de Transmissão de Oxigênio
PA	Poliamida
pcr	Partes por cem partes de resina
PE	Polietileno
PEMG	Poli (etileno-co-acrilato de metil-co-metacrilato de glicidila)
PEN	Poli (etileno naftalato)
PET	Poli (etileno tereftalato)
phr	<i>Parts per hundred of resin</i>

PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Poli (ácido L-láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVOH	Poli (vinil álcool)
P_w	Coefficiente de Permeabilidade ao Vapor de Água
T_c	Temperatura de Cristalização
T_{cc}	Temperatura de Cristalização à Frio
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
UR	Umidade Relativa
WVT	Taxa de Transmissão de Vapor de Água
X_c	Grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

Atualmente aproximadamente 99% dos plásticos produzidos no mundo são de fonte fóssil, sendo que 38% é utilizado pela indústria de embalagens [1]. Neste cenário, tem-se buscado alternativas para substituir os polímeros convencionais de fonte fóssil, visando minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com estes materiais, redução da emissão de gases efeito estufa, além do fato do petróleo, fonte principal para produção de polímeros, ser considerada esgotável [2–5]. Recentemente, a produção e utilização de biopolímeros, na forma de polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, surge como mais uma alternativa viável e, por isso, apresenta grande potencial de expansão [6–8]. As poliolefinas de fonte renovável apresentam um custo 30% superior ao das poliolefinas de fonte fóssil e não são biodegradáveis, limitando seu uso, especialmente em aplicações de curto prazo como em embalagens [1]. Características dos polímeros biodegradáveis como desempenho e durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte tornam esses materiais uma classe atraente, pois possibilita minimizar problemas ambientais e ao mesmo tempo atender às exigências do mercado.

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero sintético derivado de um monômero de fonte renovável e é considerado o mais versátil dos biopolímeros, devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, elevada resistência mecânicas e módulo de elasticidade [6,8]. O PLA é um poliéster alifático produzido pela síntese química a partir de ácido láctico, obtido por fermentação bacteriana de glicose extraída de fonte renovável, como por exemplo, do milho e da batata. É um polímero termoplástico, semicristalino ou amorfo, com elevada transparência e moderada propriedade de barreira. Devido as suas propriedades, é utilizado na confecção de embalagens e em diversas aplicações na área médica [4,6]. O PLA possui elevada fragilidade e propriedades de barreira inferiores aos polímeros atualmente utilizados em embalagens, que o impede de ser utilizado em algumas aplicações. Diversas maneiras de modificações do PLA têm sido estudadas para melhorar propriedades como a de

impacto, de distorção termomecânica e a barreira a gases e vapores desses materiais [1,9].

Uma maneira prática e econômica de superar a fragilidade e baixa tenacidade do PLA é através da incorporação de outros polímeros na forma de blendas poliméricas obtidas no estado fundido. Desta forma, blendas de PLA com diversos polímeros, biodegradáveis ou não, têm sido estudadas. As principais famílias de polímeros que são misturadas com o PLA são: poliolefinas, polímeros vinílicos e de vinilideno, copolímeros e elastômeros [9]. No entanto, a imiscibilidade entre poliolefinas e PLA, devido às diferenças em suas características moleculares, geralmente resulta em fraca adesão interfacial, baixa dispersão, e distribuição de tamanho de partículas muito larga gerando materiais com baixos valores de propriedades mecânicas [10]. Para superar estas características, é necessária a adição de um compatibilizante, copolímero em bloco ou enxertado, que pode ser pré-fabricado ou formado *in situ* na interface durante compatibilização reativa. O PLA possui grupos terminais carboxilas e hidroxilas em suas moléculas que podem reagir com grupos funcionais epóxi do metacrilato de glicidila (GMA) e com o anidrido maleico (MA), entre outros. Fazendo destes materiais potenciais alternativas para compatibilização de suas blendas [6,11].

A formação *in situ* do copolímero compatibilizante na interface reduz a tensão interfacial da fase dispersa, facilitando o processo de quebra das partículas durante o processamento e, a presença do copolímero na interface atua na supressão da coalescência da fase dispersa, promovendo a obtenção de partículas bem menores, podendo chegar a dimensões em escala nanométrica [10,12]. Uma grande vantagem de a fase dispersa estar em escala nanométrica é o aumento da área interfacial. Uma vez bem distribuída, uma pequena quantidade do material disperso pode promover alterações significativas nas propriedades desejadas das blendas, como por exemplo, a melhoria nas propriedades de barreira. Desta maneira, a adição nas blendas com matriz PLA de polímeros (em quantidades pequenas), com boas propriedades de barreira, mesmo não sendo biodegradável, pode aumentar em muito a sua impermeabilidade sem deteriorar o seu caráter biodegradável [13,14]. O poli

(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH) é um candidato adequado para modificar a propriedade de barreira do PLA devido a sua baixíssima permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono. Também apresenta outras propriedades desejáveis, como elevada transparência, resistência química e boa processabilidade. O EVOH é majoritariamente utilizado em embalagens multicamadas, apesar de também existirem alguns estudos empregando a formação de blendas com esse polímero [14,15]. Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de blendas PLA/EVOH na forma de filmes, com boas propriedades óticas e de barreira a gases e vapores. Os principais desafios desse projeto foram trabalhar a interface entre as fases buscando chegar na escala nanométrica, mas também controlar a morfologia de modo a não prejudicar as propriedades óticas e ainda melhorar as propriedades de barreira, o que geralmente é alcançado com partículas no formato de placas. Para tal, foi necessário o entendimento do complexo processo de extrusão reativa, uma vez que há a possibilidade de ocorrência de várias reações simultâneas e que concorrem entre si, além da degradação térmica do PLA que pode ser induzida pela mistura com o EVOH no estado fundido.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi a obtenção de nanoblendas poliméricas compatibilizadas, extrudadas na forma de filmes para aplicação em embalagens. Buscou-se uma melhoria das propriedades óptica e de barreira a gases O₂, CO₂ e vapor de água, utilizando diferentes compatibilizantes e buscando o mais adequado para a supressão da coalescência e redução da tensão interfacial. A morfologia, e propriedades reológicas, mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira foram medidas e analisadas.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Poli (ácido láctico)

O PLA é um termoplástico 100% de fonte renovável, tais como milho, batata, beterraba, cana de açúcar, é biodegradável, biocompatível, transparente, apresenta elevado módulo (3,5 GPa) e resistência à tração (60 MPa), porém é frágil e geralmente apresenta baixa taxa de cristalização [2,9,16,17]. Como apresentado na Figura 3.1, o PLA é um polímero que contém átomos de carbono assimétricos, denominados carbonos quirais, representado pelo asterisco na unidade de repetição (entre colchetes). Dois isômeros ópticos são usados para síntese do PLA, o L- e D-ácido láctico, produzindo o PLLA ou o PDLA, respectivamente. O PLA comercializado é uma blenda de PLLA e PDLA ou um copolímero PDLLA [4,18]. Muitas propriedades importantes são controladas pela concentração dos enantiômeros nos polímeros, como a cristalinidade. PLA com concentrações superiores a 90% de PLLA tendem a ser semicristalinos [4]. PLA é um poliéster alifático que apresenta finais de cadeia hidroxila e ácido carboxílico. Segundo Liu e colaboradores [19], a síntese do PLA por polimerização por abertura de anel do lactideo, utilizando catalisadores como o octoato de estanho II, resulta em macromoléculas terminadas majoritariamente com grupos terminais hidroxila.

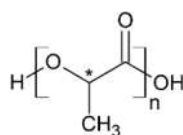


Figura 3.1 - Estrutura química do poli (ácido láctico), uma molécula quiral. O átomo de carbono com o asterisco é um carbono quiral

O PLA apresenta algumas propriedades interessantes para aplicação em embalagens. Sua transparência na faixa do visível é superior à do poli (etileno tereftalato) (PET) e do poliestireno (PS). É atóxico e degrada em componentes que também não apresentam toxicidade [2]. Porém sua fragilidade limita seu uso em aplicações como filmes flexíveis ou partes injetadas, a baixa taxa de cristalização em geral implica em uma baixa cristalinidade, o que limita sua resistência termomecânica e propriedades de

barreira a O₂, CO₂ e ao vapor de água, sendo inferiores à de polímeros usados em embalagens [2,20].

3.1.1 Biodegradação do PLA

A biodegradabilidade do PLA depende do ambiente ao qual o polímero é exposto. Quando descartado no ambiente ou compostado, primeiramente ocorre uma redução na massa molar do PLA devido a cisões aleatórias não enzimáticas dos grupos éster. Este passo pode ser acelerado por ácidos ou bases e é afetado pela temperatura e pelos níveis de umidade, sendo favorecido por temperaturas e umidades elevadas (58°C e 50% UR) [9]. Em seguida, o oligômero ou monômero de baixa massa molar pode difundir para fora da massa polimérica e ser mineralizado em dióxido de carbono e água pelos microrganismos presentes [17,21]. No primeiro passo, a degradação do PLA é conduzida pela hidrólise e clivagem das ligações éster na cadeia do polímero (Figura 3.2), que é autocatalisado pelos finais de cadeia ácido carboxílico. No segundo passo, a massa molar foi reduzida de tal forma que microrganismos conseguem metabolizar naturalmente esses oligômeros ou ácido láctico (Figura 3.3) [17].

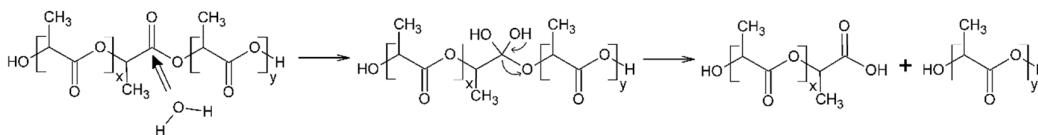


Figura 3.2 - Hidrólise do PLA e diminuição da massa molar. Adaptado [17]

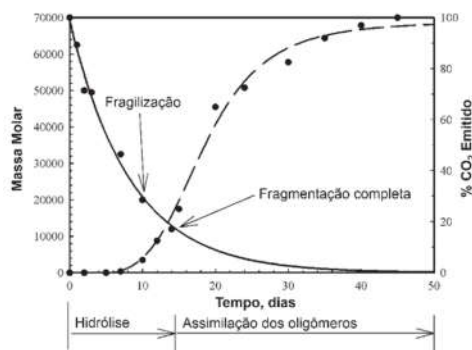


Figura 3.3 - Biodegradação do PLA em compostagem a 60°C. Adaptado [17]

3.2 Poli (etileno-co-álcool vinílico)

O copolímero aleatório etileno-álcool vinílico (EVOH) é um material semicristalino, com boa resistência química e térmica, transparência, elevada taxa de cristalização e excelente propriedade de barreira a gases, sendo muito utilizado em embalagens [15,22,23]. A estrutura química do EVOH é apresentada na Figura 3.4. A quantidade de etileno no copolímero tem relação direta com as propriedades deste polímero, como ponto de fusão e densidade. Com relação às propriedades de barreira, copolímeros com maior teor de etileno apresentam maior permeação, porém são menos afetados pela sorção de água [22]. A presença dos grupos hidroxila da fração álcool vinílico confere ao copolímero elevada coesão inter e intramolecular, reduzindo o volume livre disponível entre as cadeias poliméricas para permeação de compostos de baixa massa molar, tais como gases e aromas [15]. *Grades* de EVOH com elevados teores de álcool vinílico (maiores que 71% em mol) são altamente higroscópicos e podem biodegradar em condições específicas [24,25].

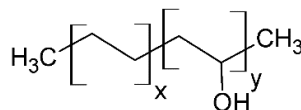


Figura 3.4 - Estrutura química do poli (etileno-co-álcool vinílico)

As propriedades do EVOH são fortemente afetadas pela presença de água. A presença dos grupos hidroxila faz com que esse copolímero seja muito hidrofílico, assim, em presença de água ou em ambientes com elevada umidade, a estrutura do material é plastificada pelas moléculas de água, que interagem com os grupos polares hidroxila do polímero e enfraquecem as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, facilitando o movimento segmentar das cadeias e difusão do oxigênio. Assim, as propriedades de barreira do EVOH são deterioradas e a temperatura de transição vítrea é reduzida [15,26]. Devido à essa característica do EVOH, na maioria das aplicações, este polímero é usado como uma camada intermediária protegida por camadas de materiais hidrofóbicos, como polietileno (PE) e polipropileno (PP). Na Figura 3.5 está apresentada a taxa de transmissão de oxigênio (OTR)

de dois *grades* de EVOH (denominados EVAL pelo fabricante), com diferentes quantidades de etileno, em comparação com outros polímeros, em função da umidade relativa [27]. É possível observar que ocorre uma redução da OTR com o aumento da umidade relativa até valores intermediários e em seguida um aumento. Zhang e colaboradores [28] explicaram esse fenômeno pela análise de permeantes misturados. As moléculas de água são sorvidas pelo polímero e ocupam o volume livre que estaria disponível na matriz do polímero para permeação, reduzindo a disponibilidade de caminhos para a difusão do oxigênio. Como resultado, a permeação de oxigênio reduz até um valor intermediário de UR. Em elevadas umidades relativas, entretanto, o efeito da plastificação e de enfraquecimento das ligações se sobrepõe, resultando em um aumento da difusão de oxigênio.

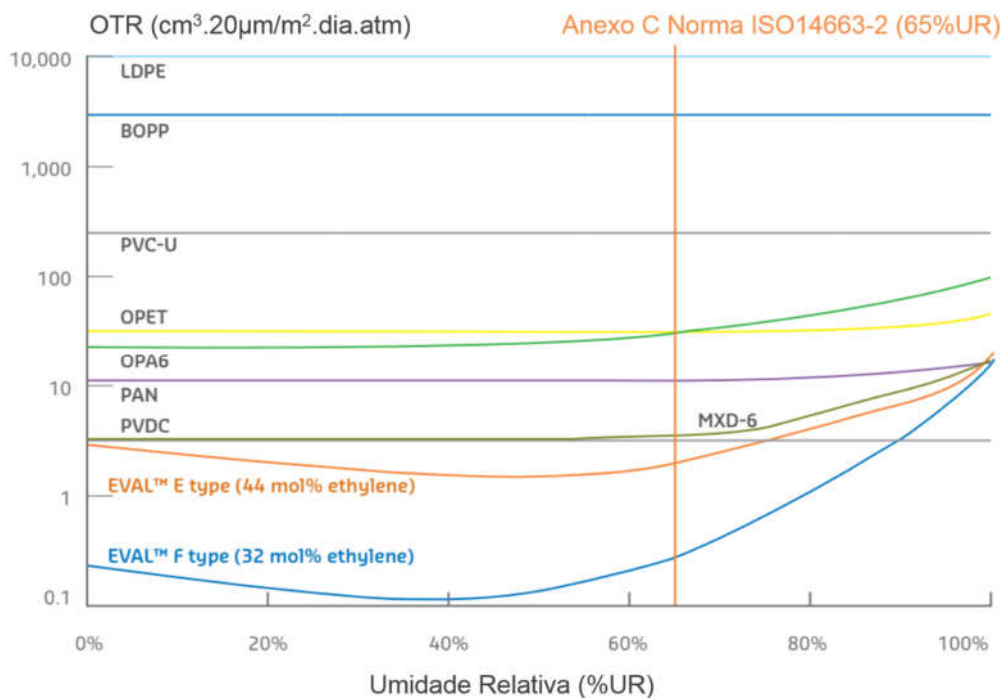


Figura 3.5 - Taxa de transmissão de oxigênio de vários polímeros versus umidade relativa, testado a 20°C. BO: Bi orientado, O: Orientado, U: Não plastificado. Adaptado [27]

3.3 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são materiais poliméricos obtidos pela mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, com aspectos constitucionais e configuracionais distintos, sem que haja elevado grau de reação química entre os componentes. Para ser considerada uma blenda, o componente em menor concentração deve estar presente em quantidade superior a 2% em massa [18,29–31]. A modificação de polímeros existentes pelo desenvolvimento de blendas poliméricas é economicamente mais viável do que o desenvolvimento de novos monômeros para a produção de novos tipos de polímeros, sendo uma solução para atender às necessidades de novas aplicações [18,30,32].

O desempenho de blendas poliméricas depende das propriedades de cada polímero constituinte da blenda, suas concentrações e interações entre si, e da morfologia do sistema [30]. As blendas podem ser classificadas como miscíveis, quando os segmentos moleculares dos componentes da blenda se misturam intimamente, sem que haja segregação entre as moléculas; ou imiscíveis, se os componentes da blenda se separam em fases constituídas majoritariamente pelos componentes individuais [18,31]. Outra forma de classificação de blendas poliméricas é através da compatibilidade. Blendas compatíveis são blendas miscíveis ou imiscíveis que exibem propriedades físicas macroscópicas uniformes desejadas. As blendas imiscíveis podem apresentar interações suficientemente fortes na interface entre os componentes para exibir as propriedades desejadas ou necessitarem de um componente para promover estas interações formando as blendas compatibilizadas que são blendas imiscíveis em que a microestrutura e as propriedades físicas podem ser estabilizadas pela adição de compatibilizantes. Esses agentes compatibilizantes irão influenciar em vários processos microreológicos, como na deformação, quebra e coalescência das partículas da fase dispersa imiscível [30].

A miscibilidade em blendas poliméricas não é necessária, porém a adesão interfacial é altamente desejável entre os polímeros componentes para

melhorar as propriedades específicas da blenda [30]. Segundo a termodinâmica, o estado de miscibilidade em misturas poliméricas é controlado pela variação da energia livre de mistura, que pode ser descrita pela equação da energia livre de Gibbs (Equação 3.1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

onde ΔG_m é a variação da energia livre molar de mistura, ΔH_m é a variação da entalpia molar de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia molar de mistura [18,30,31,33]. Para misturas poliméricas, o termo $T\Delta S_m$ é muito pequeno devido à elevada massa molar das cadeias poliméricas, o que diminui o número de configurações possíveis no sistema. Assim, a contribuição de ΔH_m é muito relevante. Se existirem fortes interações entre os componentes de misturas poliméricas, como ligações de hidrogênio, forças de dispersão e ligações dipolo-dipolo, e $|\Delta H_m| < |T\Delta S_m|$, a energia livre de mistura se torna negativa [31,34].

Para que o sistema seja miscível e estável, além de $\Delta G_m < 0$, é necessário satisfazer a relação da Equação 3.2, a uma temperatura e pressão fixa.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i da blenda [18,30].

A expressão termodinâmica específica para a energia livre de Gibbs de uma mistura de polímeros monodispersos A e B é dada pela Equação 3.3.

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (3.3)$$

onde B é a energia de interação dos segmentos dos polímeros na mistura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e ϕ_i , ρ_i e M_i são respectivamente a fração volumétrica, a densidade e a massa molar do componente i da mistura [34–36].

Um resultado importante é observado a partir da Equação (3.3), em condições críticas de temperatura e de composição da blenda, onde a derivada terceira de ΔG_m , com relação à composição, é zero. Nessas condições, o equilíbrio no contorno de fase entre contribuições entálpicas e entrópicas da mistura expressos em termos de $B_{crítico}$, é descrito pela Equação 3.4.

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{(\bar{M}_w)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(\bar{M}_w)_B}} \right)^2 \quad (3.4)$$

onde $(\bar{M}_w)_i$ é a massa molar média do componente i. Para que ocorra miscibilidade, o parâmetro B deve ser menor que o $B_{crítico}$ [35,36].

A Figura 3.6 apresenta uma relação qualitativa entre os valores do parâmetro de energia de interação polímero-polímero (B) e o estado final de mistura da blenda polimérica. Quando a energia de interação polímero-polímero é menor que um valor $B_{crítico}$, que é determinado pelas massas molares (M_A e M_B) dos componentes, a blenda será termodinamicamente miscível. Quando a energia de interação excede ligeiramente o valor de $B_{crítico}$, uma mistura com duas fases é formada. Se o valor de B não for muito maior que $B_{crítico}$, a tensão interfacial será pequena e é possível de se obter uma dispersão refinada de fases. Essas blendas em geral possuem uma interface espessa e com boa adesão, e apresentam boas propriedades, sendo denominadas compatíveis. A medida que o B se torna muito superior ao $B_{crítico}$, a tensão interfacial aumenta, o tamanho dos domínios aumenta e a adesão interfacial diminui. Essas blendas são denominadas incompatíveis por apresentarem propriedades inferiores ao esperado, considerando as propriedades dos componentes da blenda. Para essas blendas, podem ser utilizados compatibilizantes para obter uma morfologia mais refinada, estável e com melhora da adesão interfacial, que são requisitos para um bom desempenho. Para a obtenção de nanoblendas poliméricas, termodinamicamente é desejável que o valor de B exceda apenas um pouco o valor de $B_{crítico}$ [35–37].

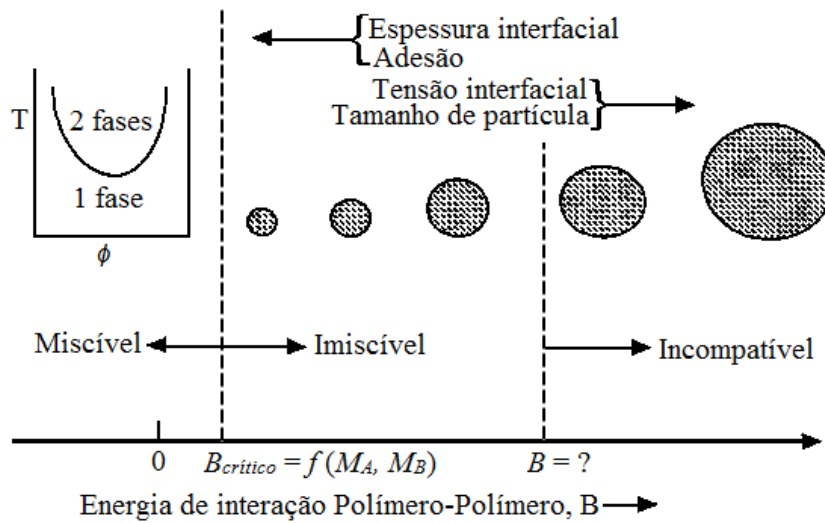


Figura 3.6 - Ilustração do papel da energia de interação polímero-polímero na estrutura e nas propriedades de blendas poliméricas. Adaptado [36]

3.4 Microrreologia

A microrreologia tem como objetivo prever as propriedades reológicas macroscópicas de um sistema disperso a partir de uma descrição detalhada das mudanças nos volumes elementares que ocorrem durante o fluxo. Para blendas poliméricas ela é importante pois, além de fornecer uma ferramenta para melhor previsão de fluxo e processabilidade, permite correlacionar a reologia com a morfologia, que por sua vez determina o desempenho da peça final [34].

Em blendas poliméricas imiscíveis, a formação da morfologia de fases no estado fundido é uma competição entre as tensões deformacionais hidrodinâmicas e as tensões de restauração interfacial (termodinâmicas) e envolve processos como estiramento da gota em fibras, quebra das fibras em gotículas menores e a coalescência das fibras em gotas maiores. A razão entre essas duas tensões é denotada como o número capilar (Ca), dado pela equação 3.5.

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\alpha} \quad (3.5)$$

Onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η_m é a viscosidade da matriz, D é o diâmetro e α é a tensão interfacial da fase dispersa [32,35,38].

A morfologia final é ditada principalmente pela razão de viscosidades, tipo de fluxo e pelo número capilar. Para números capilares menores que um valor crítico (Ca_{cr}), a gotícula atinge uma forma e orientação constante, enquanto que acima de Ca_{cr} a gota eventualmente se rompe. A dependência do número capilar com a variação da razão de viscosidades foi medida por Grace [39] em fluxo cisalhante e elongacional para fluidos Newtonianos. Os resultados desse trabalho, resumidos na Figura 3.7, mostraram que a quebra da fase dispersa é possível em fluxo puramente extensional em todas as razões de viscosidade e em fluxo cisalhante é impossível acima de uma razão de viscosidades igual a 4 [32,38].

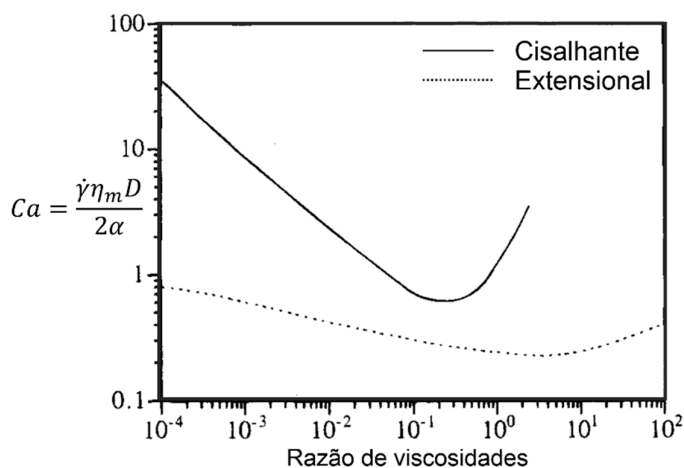


Figura 3.7 - Representação esquemática quebra de gotas newtonianas em função da razão de viscosidades em fluxo cisalhante e extensional. Adaptado [38,39]

Nas condições de processamento, polímeros fundidos são fluidos viscoelásticos. Nesses sistemas, a morfologia final da fase dispersa será determinada não apenas pelas forças dissipativas (viscosas), mas também pela distribuição de pressão no entorno da partícula, resultante da elasticidade. Esse efeito tende a inibir o processo de cominuição, pois a elasticidade da gota

no processamento, em decorrência das forças interfaciais, por exemplo, resiste às forças de cisalhamento. [35,40].

Concentrações maiores de partículas dispersas em um meio aumenta a probabilidade de duas partículas se encontrarem e coalescerem. A coalescência induzida pelo fluxo pode ser modelada como um mecanismo de três passos, como esquematizado na Figura 3.8. Primeiramente, as gotas se aproximam e rotacionam sob atuação de um campo cisalhante. O filme da matriz entre as duas gotas escoca e a espessura do filme diminui. Quando esta espessura atinge um valor crítico, as interações de van de Waals se tornam dominantes e a ruptura da interface ocorre, resultando na coalescência [32,35,38]. A coalescência em blendas poliméricas diminui significativamente se a viscosidade da matriz for superior a um valor crítico ou se a fração volumétrica da fase dispersa for inferior a um valor crítico. A formação de copolímeros *in situ* na interface atua na prevenção da coalescência por estabilização estérica [38].

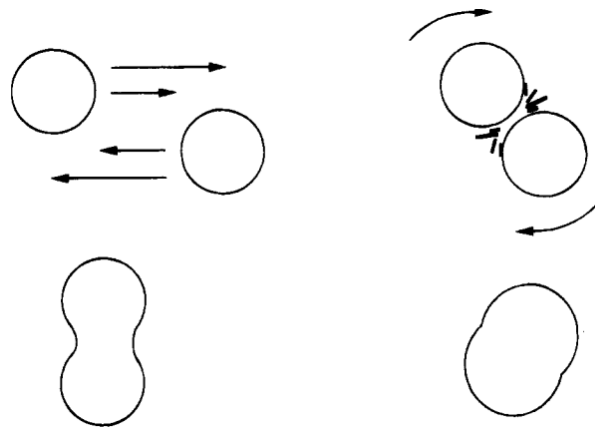


Figura 3.8 - Descrição idealizada do processo de coalescência induzida por fluxo para gotas Newtonianas. Adaptado [38]

3.5 Tensão interfacial entre polímeros fundidos

Para otimizar as propriedades das blendas poliméricas no estado sólido, é necessária a compreensão da interdependência entre o comportamento reológico do fundido e a estrutura morfológica dessas blendas. A tensão interfacial é o parâmetro importante que caracteriza a interação entre as

diferentes fases das blendas. É possível analisar a eficiência de compatibilização de uma blenda a partir da medida da tensão interfacial entre os componentes das blendas [41,42]. Existem vários métodos para realizar medidas de tensão interfacial, porém poucos são utilizados para materiais poliméricos devido a sua elevada viscosidade. Dentre esses métodos, o método do espectro de relaxação e propriedades morfológicas, através da análise do comportamento viscoelástico linear da blenda, pode ser utilizado para determinar a tensão interfacial entre os componentes de uma blenda [42–44].

Gramespacher e Meissner [41] desenvolveram uma equação constitutiva para uma emulsão, visando avaliar a tensão interfacial entre polímeros através da análise do comportamento viscoelástico linear da blenda formada por estes polímeros. Para a descrição do comportamento do módulo complexo (G^*) da blenda no estado fundido, duas contribuições devem ser consideradas. A primeira contribuição é causada pelas propriedades viscoelásticas dos componentes e a segunda causada pela tensão interfacial. Sendo assim, o módulo total pode ser dado pela equação 3.6.

$$G_{Blenda}^* = G_{Componentes}^* + G_{Interface}^* \quad (3.6)$$

Para separar o módulo complexo dos componentes é utilizada uma regra simples da mistura:

$$G_{Blenda}^* = \phi G_{Fase\ dispersa}^* + (1 - \phi) G_{Matriz}^* + G_{Interface}^* \quad (3.7)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa.

Para descrever a influência da tensão interfacial no módulo, os autores desta teoria utilizaram da teoria de Choi e Schowalter [45] para misturas de líquidos Newtonianos. Para emulsões concentradas de dois líquidos Newtonianos, Choi e Schowalter descrevem o comportamento reológico por uma equação constitutiva que pode ser simplificada negligenciando os termos não lineares e, a partir desta simplificação, os módulos de armazenamento e de perda podem ser descritos pelas equações 3.8 e 3.9.

$$G'(\omega) = \eta \frac{\omega^2(\tau_1 - \tau_2)}{1 + \omega^2\tau_1^2} = \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega^2\tau_1^2}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.8)$$

$$G''(\omega) = \eta \frac{(\omega^3\tau_1\tau_2 - \omega)}{1 + \omega^2\tau_1^2} = \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \omega\eta \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (3.9)$$

Os parâmetros nessas equações são definidos por:

$$\eta = \eta_{matriz} \left[1 + \phi \frac{(5K+2)}{2(K+1)} + \phi^2 \frac{5(5K+2)^2}{8(K+1)^2}\right] \quad (3.10)$$

$$\tau_1 = \tau_o \left[1 + \phi \frac{5(19K+16)}{4(K+1)(2K+3)}\right] \quad (3.11)$$

$$\tau_2 = \tau_o \left[1 + \phi \frac{3(19K+16)}{4(K+1)(2K+3)}\right] \quad (3.12)$$

$$\tau_o = \frac{\eta_{matriz} R (19K+16)(2K+3)}{\alpha 40(K+1)} \quad (3.13)$$

$$K = \frac{\eta_{fase dispersa}}{\eta_{matriz}} \quad (3.14)$$

Nessas equações, $\eta_{fase dispersa}$ e η_{matriz} são as viscosidades newtonianas dos dois componentes da emulsão, R é o raio numérico médio das inclusões monodispersas e α é a tensão interfacial [41,42,44,46].

Em geral, a influência da tensão interfacial nos resultados viscoelásticos das blendas ocorrem na faixa de baixas frequências. Nessa faixa de frequência, o módulo de perda de um fundido polimérico é muito superior ao módulo de armazenamento. Isso significa que, nesta faixa, o comportamento viscoelástico é predominantemente governado pela viscosidade do fluido quando a taxa de cisalhamento é zero. Sendo assim, na equação 3.14 as viscosidades da matriz e da fase dispersa podem ser substituídas pelas viscosidades a taxa de cisalhamento zero da matriz e fase dispersa [41]. O processo durante o qual uma partícula deformada está recuperando seu formato esférico é denominado de processo de relaxação e esse processo apresenta um tempo de relaxação característico. O termo τ_1 da equação 3.11 corresponde ao tempo de relaxação extra no espectro de relaxação de uma blenda, através do qual a tensão interfacial entre os componentes da blenda pode ser obtida [42,46,47].

Palierne [48] desenvolveu um modelo para descrever o módulo viscoelástico linear em uma mistura com concentração arbitrária e inclusões esféricas polidispersas. Neste modelo, as inclusões e a matriz são viscoelásticas e é considerado o comportamento mais geral da interface: a dependência da tensão interfacial com a variação de área e resistência a cisalhar, sendo os dois efeitos dependentes do tempo. O tempo de relaxação interfacial calculado pelo modelo de Palierne é dado pela equação 3.15.

$$\tau = \left(\frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \right) \frac{(19K+16)(2K+3-2\phi(K-1))}{10(K+1)-2\phi(5K+2)} \quad (3.15)$$

Onde η_m é a viscosidade, α é a tensão interfacial da blenda, ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa, R_v é o raio volumétrico médio da fase dispersa e K é a razão de viscosidades a taxa de cisalhamento zero, calculada pela equação 3.14 [43,44,47,48].

Para determinar a tensão interfacial utilizando os métodos de Gramespacher e Meissner [41] e de Palierne [48], primeiramente deve se obter uma mistura de dois polímeros em uma concentração que resulta em uma morfologia de dispersão de gotas. Essa morfologia deve ser caracterizada quantitativamente por microscopia. Em seguida, é necessário identificar qual é o tempo de relaxação interfacial associado a relaxação da interface entre as fases da blenda. O espectro de relaxação de uma blenda polimérica com morfologia de dispersão de gotas apresenta três tempos de relaxação: dois correspondendo a relaxação da matriz e da fase dispersa e um terceiro correspondente à relaxação da forma da fase dispersa quando deformada. O valor deste tempo de relaxação é diretamente proporcional ao valor da tensão interfacial entre os dois polímeros formadores da mistura [44]. O espectro de tempo de relaxação pode ser determinado diretamente por cisalhamento oscilatório e está relacionado ao G' e G'' , conforme apresentado nas equações 3.16 e 3.17.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{H(\tau)\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \right) d\ln\tau \quad (3.16)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{H(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right) d \ln \tau \quad (3.17)$$

O espectro de relaxação pode ser determinado usando a aproximação de Tschoegle, como apresentado na equação 3.18 [43].

$$H(\tau) = G' \left[\frac{d \log G'}{d \log \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \log G'}{d \log \omega} \right)^2 - \left(\frac{1}{4,606} \right) \frac{d^2 \log G'}{d (\log \omega)^2} \right]_{\omega = \frac{\tau}{\sqrt{2}}} \quad (3.18)$$

Onde ω é a frequência e τ é o tempo de relaxação. Plotando os valores do espectro de relaxação ponderado ($H(\tau) * \tau$) versus o tempo de relaxação (τ) é obtida uma curva em que os picos são os tempos de relaxação. Na prática, os programas de análise dos reômetros de tensão ou deformação controlada fornecem os dados de $H(\tau)$ e de τ utilizando-se de um método de regressão não linear e os dados experimentais dos módulos dinâmicos (G' e G'') [35,43].

3.6 Compatibilização Reativa

A maioria das blendas utilizadas são imiscíveis e, nessas blendas, as propriedades mecânicas podem ser otimizadas pelo controle da morfologia da blenda [38]. Blendas imiscíveis não compatibilizadas, em geral, apresentam propriedades mecânicas inferiores em relação à média ponderal das propriedades de seus componentes puros e a morfologia de fases dessas blendas será muito dependente da história de processamento [35,36]. A alta tensão interfacial entre as fases, juntamente com a alta viscosidade dos polímeros, dificulta a dispersão durante o processo de mistura, favorecendo a coalescência. Além disso, blendas imiscíveis são termodinamicamente instáveis, permitindo que a coalescência se acentue em processos posteriores à mistura, o que pode reduzir ou eliminar os benefícios obtidos pela formação da blenda. A baixa adesão interfacial entre as fases em blendas imiscíveis faz com que, quando submetida a um esforço mecânico, ocorra acúmulo de tensão na interface, originando uma falha. [30,36,49].

O processo de compatibilização é um processo de modificação das interações interfaciais de blendas imiscíveis. Esse processo, em geral, busca reduzir o tamanho da fase dispersa, pela redução da tensão interfacial, e

prevenir a coalescência das partículas da fase dispersa pela estabilização da morfologia refinada, como apresentado na Figura 3.9 [11,18,50]. A compatibilização pode ser obtida pela adição de copolímeros em bloco ou enxertados (compatibilização física), ou pela formação *in situ* desses copolímeros (compatibilização reativa). Essa segunda rota é a mais atrativa economicamente para a produção em larga escala por ocorrer em uma única etapa [10,36,49].

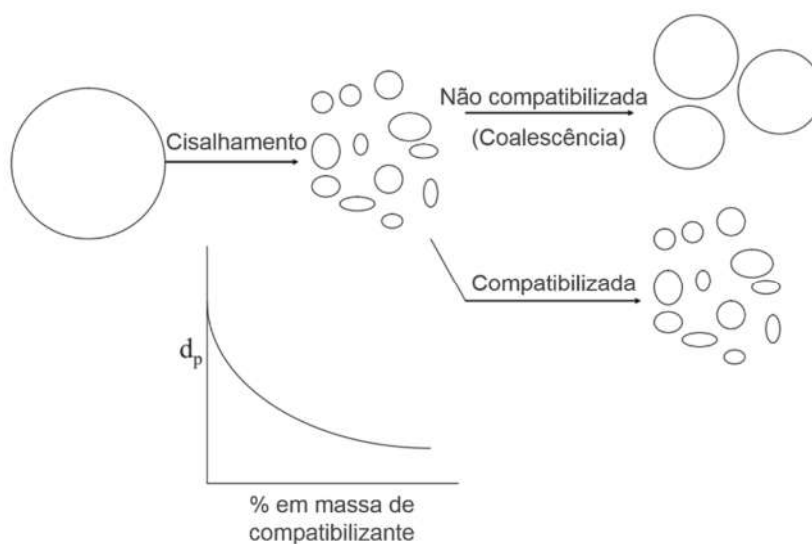


Figura 3.9 - Ilustração geral do efeito dos métodos de compatibilização no tamanho da partícula, onde d_p é o diâmetro da partícula. Adaptado [18]

A formação de copolímeros por compatibilização reativa é uma reação heterogênea que ocorre na interface das fases fundidas. Esse processo pode ocorrer por reação direta entre funções químicas dos componentes das blendas ou podem ser adicionados componentes funcionalizados à mistura que induzem a formação *in situ* de copolímeros. Esse processo é vantajoso uma vez que espera-se que o copolímero seja formado automaticamente na interface entre os dois polímeros imiscíveis, onde é necessário estabilizar a morfologia e melhorar a adesão, ao passo que, quando se adiciona o copolímero pronto a uma mistura, ele deve difundir para a interface, o que muitas vezes não acontece devido à baixa mobilidade dessas cadeias, que

acabam formando micelas na blenda, que são uma fase separada inútil para a compatibilização [36,51].

Um parâmetro importante relacionado ao processo de supressão de coalescência é o número de cadeias de copolímeros (compatibilizantes) por área de interface. O tamanho final da fase dispersa estabilizada depende da magnitude relativa da taxa de reação na interface $\frac{dC_{copol}}{dt}$ em relação à taxa de geração de área interfacial $\frac{dA_{interf}}{dt}$, induzida pelo fluxo da mistura [37]. Se $\frac{dA_{interf}}{dt}$ for menor que $\frac{dC_{copol}}{dt}$, uma quantidade suficiente de cadeias enxertadas será formada em um tempo pequeno relativo ao tempo necessário para a formação da área interfacial, o que promoverá supressão da coalescência e formação de partículas dispersas menores, podendo estas assumirem escala nanométrica.

3.6.1 Reações químicas entre PLA e EVOH

O termo transesterificação é comumente empregado para designar três diferentes tipos de transreações que ocorrem principalmente entre substâncias que possuem grupos éster reativos em sua molécula. A alcólise, que é uma reação de troca intermolecular entre grupos hidroxila e ésteres, a acidólise, que é a reação de troca intermolecular entre grupos ácido carboxílico e ésteres e a transesterificação, que é a reação de troca intermolecular entre grupos ésteres. As possíveis reações intermoleculares estão representadas na Figura 3.10 [49,52].

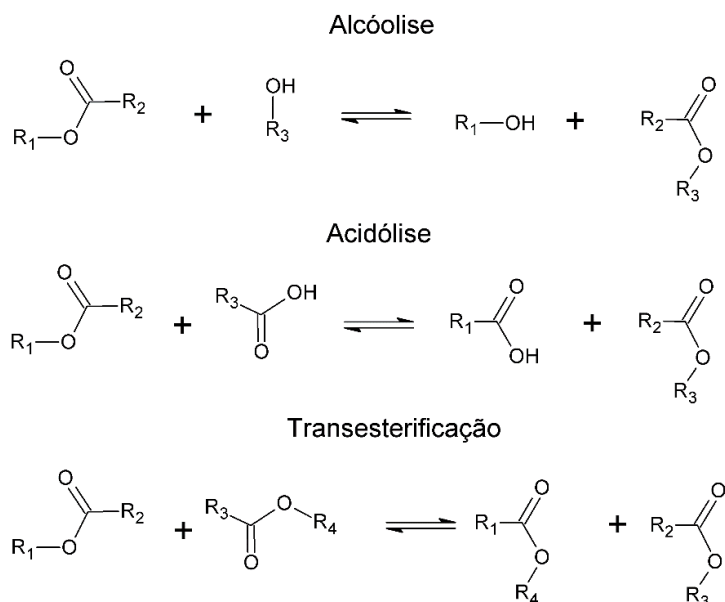


Figura 3.10 - Três possíveis reações de troca em poliésteres. R₁, R₂, R₃ e R₄ representam a continuação da cadeia de poliéster. Adaptado [52]

Como muitos outros poliésteres, reações de transesterificação podem ocorrer no PLA puro, assim como entre o PLA e os grupos hidroxila, ácido carboxílico ou éster de outros polímeros, durante o processamento em elevadas temperaturas. A presença de um elevado número de grupos hidroxila no EVOH induz a alcólise do PLA, resultando na formação de copolímeros enxertados de PLA e EVOH [14,25,53]. Gui e colaboradores [14] esquematizaram o mecanismo de degradação térmica do PLA induzido pelo EVOH, apresentado na Figura 3.11. Ocorre uma substituição nucleofílica onde os grupos hidroxila do EVOH são nucleófilos que atacam o carbono do grupo éster do PLA, produzindo copolímeros enxertados EVOH-g-PLA e cadeias de PLA degradadas. Essas cadeias de PLA podem sofrer reações de transesterificação com outras cadeias de PLA, levando a intensificação da degradação térmica do PLA. A estrutura química do copolímero grafitizado EVOH-g-PLA está apresentada na Figura 3.12.

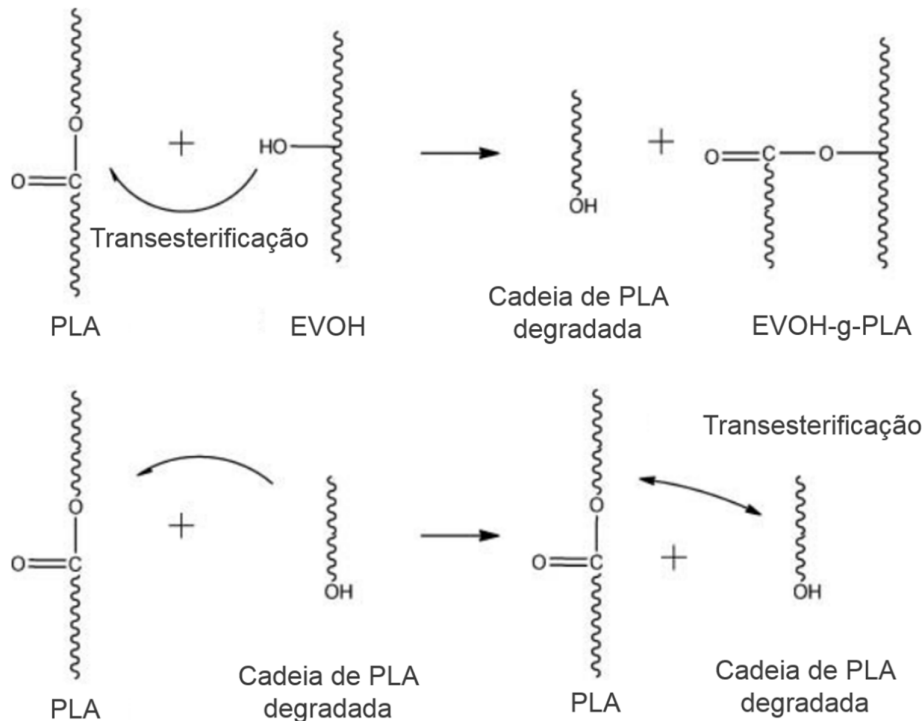


Figura 3.11 - Degradação térmica do PLA induzido pelo EVOH. Adaptado [14]

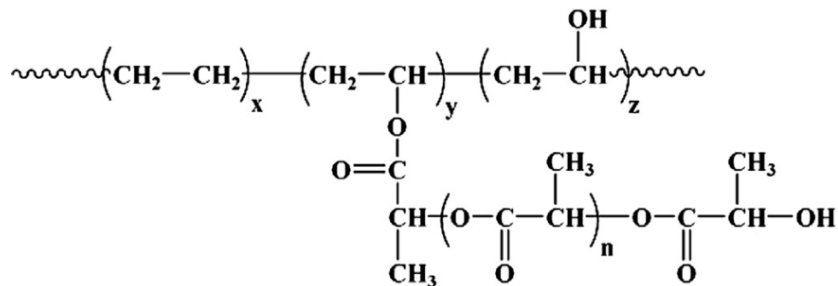


Figura 3.12 - Estrutura do EVOH-g-PLA. Adaptado [53]

3.6.2 Reações químicas entre PLA e GMA

O metacrilato de glicidila (GMA) é um monômero bifuncional que consiste de grupos acrílico e epóxi. O grupo epóxi do GMA pode reagir com muitos outros grupos, tais como hidroxila ou carboxila, e os grupos acrílico têm a capacidade de enxertar o GMA em cadeias poliméricas. Copolímeros

enxertados com GMA são potenciais agentes compatibilizantes para redução da tensão interfacial em blendas poliméricas [54,55].

O PLA é um poliéster alifático. Polímeros enxertados com metacrilato de glicidila (GMA) são muito utilizados na compatibilização reativa de blendas contendo poliésteres. Quando o sistema poliéster/polímero enxertado com GMA é processado em altas temperaturas, vários tipos de reações podem ocorrer [10,11,56–58]. As principais reações são entre os finais de cadeia ácido carboxílico (-COOH) e hidroxila (-OH) dos poliésteres, que no estado fundido podem atuar como nucleófilos, e reagem com o anel epóxi do GMA por substituição nucleofílica, como ilustrado na Figura 3.13. A taxa da reação 1, entre grupos terminais ácido carboxílico e o epóxi, é de 10 a 20 vezes maior do que da reação 2, entre os grupos terminais hidroxila e o epóxi [10,35,56,59].

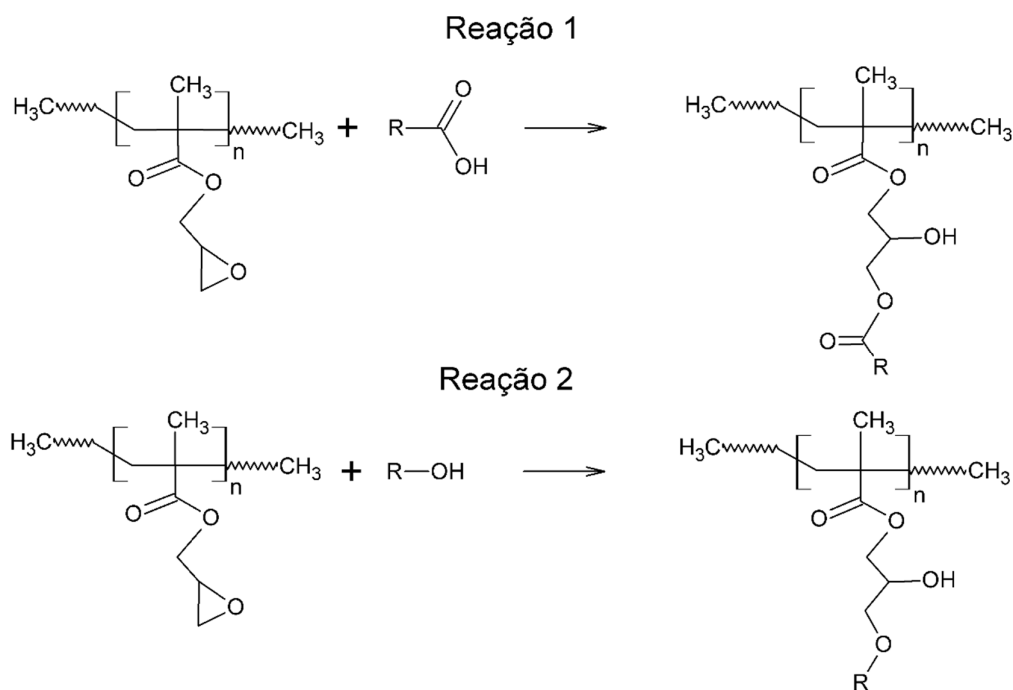


Figura 3.13 - Possíveis reações entre os grupos epóxi do GMA e os finais de cadeia carboxila (Reação 1) e hidroxila (Reação 2) do PLA. Adaptado [56]

Além das reações apresentadas entre os finais de cadeia do PLA e o anel epóxi, a modificação química do PLA pode ser feita pela enxertia do monômero GMA na cadeia do PLA com o uso de iniciadores [54,60]. O

mecanismo de enxertia está apresentado na Figura 3.14. A reação começa com a cisão homolítica do iniciador levando a formação do radical $RO\cdot$. O radical formado captura o hidrogênio no carbono- α em relação ao grupo éster e forma um macroradical PLA. Após a formação do macroradical, diferentes reações de terminação podem ocorrer. A reação de enxertia pode ocorrer como mostrado em (2) e (3). Na reação (3), ocorre recombinação entre o macroradical PLA e o radical poliGMA, produzido pela homopolimerização do GMA. O PLA-g-GMA mantém os grupos epóxi do GMA, podendo reagir com grupos hidroxila e ácido carboxílico e atuar como compatibilizante em blendas [61,62].

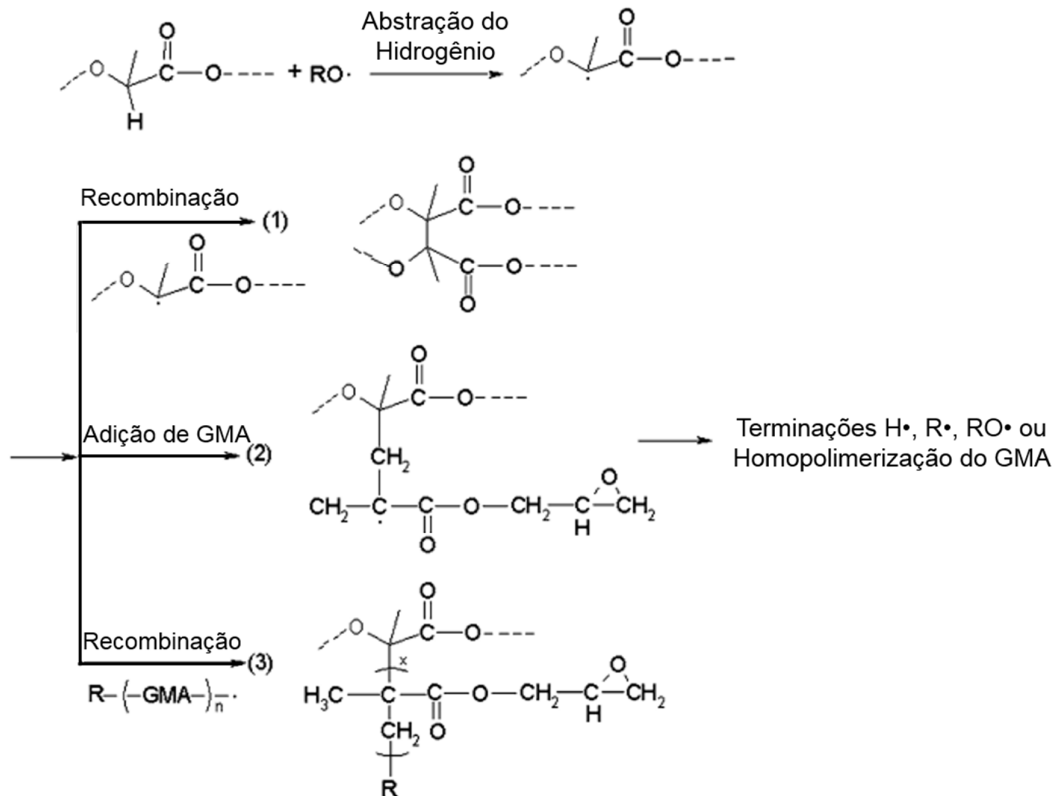


Figura 3.14 - Mecanismo da enxertia de GMA na cadeia de PLA no estado fundido. Adaptado [61]

3.7 Propriedades de Nanoblendas Poliméricas

Em nanoblendas poliméricas, o polímero disperso geralmente tem dimensão inferior a 100 nm ou pelo menos uma das dimensões da fase dispersa é inferior a 100 nm. Polímeros nanoestruturados muito frequentemente exibem propriedades únicas que são diretamente atribuídas à presença de unidades estruturais na faixa nanométrica [32,63]. Blendas nanoestruturadas têm sido desenvolvidas para melhoria nas propriedades óticas e eletrônicas, em alguns casos também é feita a adição de cargas minerais na escala nano [32].

Para obtenção de blendas transparentes, é necessário que os efeitos de espalhamento e absorção da luz sejam minimizados, resultando em uma maior intensidade de transmissão da luz. Isso pode ser alcançado pela redução da diferença entre os índices de refração dos polímeros constituintes da blenda ou pela redução da dimensão da fase dispersa a tamanhos muito inferiores que o comprimento de onda da luz visível [35]. O comprimento de onda do espectro visível varia de 400 a 700 nm [64].

A Tabela 3.1 mostra um resumo das publicações mais relevantes na área de nanoblendas poliméricas. A maior parte dos trabalhos tem como foco o método de obtenção das nanoblendas e morfologia. Poucos trabalhos na literatura se propõem a estudar a transparência desses materiais e não foi encontrado na busca bibliográfica realizada estudos de propriedades de barreira em nanoblendas poliméricas biodegradáveis.

Tabela 3.1 - Resumo das principais publicações na área de nanoblendas (ϕ_d é o diâmetro da fase dispersa)

Autor e colaboradores	Blenda	Compatibilizante	Processo	ϕ_d (nm)
Hu (1999) [65]	PP/PA6	PP-g-PA6	Extrusão/Pol. <i>in situ</i>	10 a 100
Chan (2003) [66]	PE/PS	Síntese ambos em espaço confinado 6nm		50 a 150
Lumlong(2004) [67]	PBT/SAN	---	Reômetro de placas	300
Alam (2005) [68]	PP/PC	PP-g-AM	Reômetro torque e	Elipse 210

			Extrusão	x 150
Ji (2005) [69]	PPO/PS/PA6	PS-MMA-PA6	Balão /agitador mecânico Pol. <i>in situ</i>	< 100
Li(2006) [70]	PA11/PVDF	---	Extrusão 1200rpm 4min	1000 a 2000 PVDF 20 a 100 PA11
Li(2008) [71]	PVDF/ACM	---	Reômetro de torque	< 100
Rharbi (2008) [72]	PBMA/PS	EGDMA/SDS Durante síntese	Solução/Dispersão dos polímeros	27 a 130
Kim(2008) [73]	PS/PCL	Estireno/Hidroxiestireno dibloco	2 etapas:Solução + Mistura fundido	90 a 110
Ahmad (2010) [74]	SEBS/PP	---	Extrusão	~ 10
Larocca (2010) [75]	PBT/SAN	MGE	Reômetro de torque	~ 40
Costa (2014) [76]	PMMA/SAN e SAN/PBT	MMA-GMA-EA	Extrusão	60 a 180

3.8 Propriedades ópticas de blendas poliméricas

A maioria dos polímeros interessantes tecnologicamente são materiais multifásicos e heterogêneos. A heterogeneidade óptica se refere a diferenças nos índices de refração. Sendo assim, em um material transparente (ópticamente homogêneo) os índices de refração dos diferentes componentes são muito próximos ou o tamanho dos domínios são muito pequenos em relação ao comprimento de onda da luz incidente [13]. O entendimento das propriedades ópticas de blendas poliméricas é importante uma vez que, sendo composta por dois ou mais componentes, a luz poderá ser espalhada nas interfaces. Isso pode resultar em uma aparência turva, que pode limitar a aplicação desta blenda [33].

Para qualquer amostra polimérica, quando se considera a interação com um feixe paralelo incidente, algumas interações são possíveis. Se a superfície

da amostra for completamente lisa, o feixe incidente de fluxo Φ_0 é dividido em um raio refletido Φ_r e um raio refratado, que é transmitido pela amostra em uma direção dada pela lei de Snell. As proporções da energia inicial que serão refletidas e refratadas são determinadas pelo índice de refração da amostra e pelo ângulo que o raio incidente faz com a normal à superfície [13,35,77]. Se a superfície não for completamente lisa, haverá espalhamento da luz, e além dos raios refletidos e refratados, uma quantidade significativa da luz incidente irá se propagar em uma faixa contínua de direções. A proporção relativa da luz que é refletida ou retroespalhada de forma difusa, irá determinar a aparência visual da superfície. Se a luz refletida predominar, a superfície ficará brilhante, mas se a luz retroespalhada for o principal componente, ficará fosco [35,77]. A energia do raio refratado, que atravessa a amostra, pode ser removida por dois processos distintos. O primeiro é devido ao espalhamento da luz, similar ao que ocorre na superfície da amostra, porém agora causado por flutuações do índice de refração dentro da amostra. Em polímeros semicristalinos, os cristais espalham a luz, a presença de uma segunda fase, cargas ou aditivos podem contribuir para a dispersão da luz. A luz espalhada é simplesmente removida do feixe inicial e redistribuída em uma faixa larga de direções de propagação. O segundo processo é a absorção, onde a energia da luz é convertida em calor. De maneira geral, o grau de absorção e espalhamento depende do comprimento da onda incidente [77].

Para obtenção de uma blenda transparente, os efeitos de absorção e espalhamento devem ser minimizados. A transmitância teórica (T) quando as perdas por absorção são dominantes pode ser calculada pela lei de Beer-Lambert, apresentada na equação 3.19.

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon\chi C) \quad (3.19)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I é a intensidade transmitida na face oposta da amostra, ε é o coeficiente de extinção molar da luz, dependente das propriedades intrínsecas do material e do comprimento de onda da luz incidente, χ é o comprimento do caminho óptico e C é a concentração de espécies absorventes [13,78].

Para amostras em que as perdas por espalhamento são dominantes, a transmitância teórica pode ser estimada utilizando a teoria de espalhamento de Rayleigh, apresentada na equação 3.20 [77,78].

$$T = \frac{I}{I_o} = \exp \left\{ - \frac{32\pi^4 \phi_d x r^3 n_m^4}{\lambda^4} \left[\frac{(n_d/n_m)^2 - 1}{(n_d/n_m)^2 + 2} \right]^2 \right\} \quad (3.20)$$

Onde λ é o comprimento de onda da luz incidente, x é o comprimento do caminho óptico, n_m é o índice de refração da matriz, ϕ_d é a fração volumétrica, n_d é o índice de refração e r é o raio das partículas dispersas. O modelo de Rayleigh é aplicável para soluções diluídas ($\phi_d \approx 2\%$), $\lambda=400$ nm, $r=20$ nm e $\Delta n=0,14$ [78].

A transparência de um sistema multifásico é normalmente delimitada pela presença de opacidade ou claridade reduzida. A opacidade é o grau em que a amostra reduz o contraste aparente do objeto. Este aspecto da transparência é comumente chamado Haze ou simplesmente perda de contraste. Quantitativamente, Haze é definido como a fração da luz transmitida que desvia do feixe transmitido mais de $2\frac{1}{2}^\circ$. A segunda medida de transparência descreve o grau em que os detalhes finos podem ser observados no objeto através da amostra. A capacidade de uma amostra para transmitir detalhes finos é conhecida como claridade. Para caracterizar a transparência, é necessário avaliar tanto a nebulosidade (Haze) quanto a claridade [13,77].

3.9 Propriedades de Barreira em Polímeros

A permeação é um processo em que moléculas de um penetrante atravessam uma amostra de um dado material. Esse processo envolve três etapas distintas: a sorção, a difusão e a dessorção do penetrante. O transporte de um penetrante através de uma membrana polimérica homogênea ocorre primeiramente pelo processo de solubilização do gás nas camadas superficiais, seguido da migração para a superfície oposta pela presença de um gradiente de concentração e posterior evaporação [79]. A força motriz para a permeação de compostos de baixa massa molar através de um filme polimérico é o gradiente de potencial químico existente ao longo da espessura deste filme.

Essa desigualdade é gerada devido à diferença de concentração da substância permeante entre as superfícies do filme polimérico. O fluxo de gás (J) através de uma membrana é governado pela primeira lei de Fick [5].

O transporte de penetrantes através de um material polimérico é determinado pela capacidade potencial do polímero sorver as moléculas permeantes e pela habilidade dessas moléculas de difundir através do material polimérico. Em geral, a propriedade de transporte de um polímero é determinada por fatores extrínsecos e intrínsecos. Fatores intrínsecos são relacionados à cristalinidade, orientação, rigidez da cadeia, volume livre e densidade de energia coesiva do polímero. Os fatores extrínsecos são a temperatura e umidade as quais o polímero está exposto. Com relação à umidade, polímeros hidrofóbicos não absorvem umidade o suficiente para plastificar as cadeias poliméricas, o que poderia causar um aumento na permeabilidade a gases. Entretanto, polímeros hidrofílicos podem ser muito afetados pela presença de líquidos e vapores orgânicos que penetram e plastificam o polímero, apresentando um notável aumento de permeabilidade quando o polímero absorve água [28].

3.9.1 Difusão e Permeabilidade de Gases

As características de difusão e permeabilidade de um polímero estão relacionadas ao grau pelo qual substâncias externas se difundem no material. O diâmetro molecular dos gases mais comuns, por exemplo O_2 , CO_2 , CH_4 , é menor do que as estruturas esperadas em materiais poliméricos, sendo de interesse o estudo da difusão dessas pequenas moléculas dentro da estrutura do polímero. As taxas de difusão são maiores nas regiões amorfas do que nas regiões cristalinas dos polímeros, devido a um maior volume livre entre as moléculas da fase amorfa [64].

Existem vários modelos para prever a permeabilidade de gases através de estruturas heterogêneas. O coeficiente de permeabilidade de gases através de polímeros é definido como a quantidade de gás Q , nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), permeando através de um filme polimérico com área A e espessura l em um intervalo de tempo t (segundos) com uma

pressão diferencial através do filme (Δp) (cm Hg). A unidade típica utilizada para permeabilidade é Barrer, definida como $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cc(CNTP).cm/cm}^2\text{.s.cm Hg}$ [18]. A relação do coeficiente de permeabilidade (P) com os parâmetros experimentais é dada pela Equação 3.21 [79].

$$P = \frac{Q.l}{A.t.\Delta p} \quad (3.21)$$

O coeficiente de permeabilidade, P , está relacionado ao coeficiente de difusão, D , e à constante de solubilidade, S , pela Equação 3.22.

$$P = D.S \quad (3.22)$$

Para que pequenas moléculas difundam através de um polímero é necessário que existam vazios para que o penetrante realize um salto difusional. Esse processo demanda um certo nível de energia, denominada energia de ativação, que está relacionada com a temperatura na qual ocorre o processo. Sendo assim, difusão é um processo que pode ser representado pela relação de Arrhenius (Equação 3.23) [18,64].

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (3.23)$$

Onde D_0 é o fator pré-exponencial, T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases e E_d é a energia de ativação do processo de difusão, relacionada ao polímero e ao gás e possui valores diferentes acima e abaixo de T_g . A relação da constante de solubilidade com a temperatura é dada pela Equação 3.24.

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (3.24)$$

Onde S_0 é o fator pré-exponencial e ΔH_s é a entalpia de sorção. Pela combinação das equações 3.22 e 3.23 com a equação 3.21, obtém-se a Equação 3.25.

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad (3.25)$$

onde E_p é a energia de ativação da permeação, dada por $E_p = E_d + \Delta H_s$. Assim como E_d , o valor de E_p varia com a T_g [18].

A Tabela 3.2 apresenta os valores de permeabilidade dos polímeros mais utilizados em embalagens. A propriedade de barreira do PLA ao vapor de água pode ser classificada como ruim. A permeabilidade do PLA ao O₂ é superior a do PET, poli (etileno naftalato) (PEN), poli (vinil álcool) (PVOH) e EVOH, porém é inferior ao PP, PE e PS [14,80].

Tabela 3.2 - Valores de permeabilidade dos polímeros mais utilizados em embalagens. Adaptado [80]

Polímero	Permeabilidade ao O ₂ a 23°C e 0 ou 50% UR [cm ³ .mm/(m ² .dia.atm)]	Permeabilidade ao vapor de água a 23°C e 85% UR [g.mm/(m ² .dia.atm)]
PET	1 - 5	0,5 - 2
PP	50 - 100	0,2 - 0,4
PE	50 - 200	0,5 - 2
PS	100 - 150	1 - 4
PEN	0,5	0,7
PA	0,1 - 1	0,5 - 10
PVOH	0,02	30
EVOH	0,001 - 0,01	1 - 3
PLA	3,0 - 15	1,6 - 3,6

3.9.2 Transporte em Blendas Imiscíveis

O controle da permeabilidade através da formação de blendas poliméricas oferece uma alternativa única, simples e econômica para diversas aplicações. O objetivo em geral é fazer a adição de pequenas quantidades de um polímero com elevadas propriedades de barreira a uma matriz polimérica com propriedades desejadas para a aplicação. A quantidade deve ser otimizada para que a permeabilidade seja minimizada sem afetar muito as propriedades da matriz, sendo assim, o controle e entendimento da morfologia de fases das blendas é essencial para otimizar a performance [13]. Para blendas miscíveis a permeabilidade pode ser prevista como uma função da

composição (ϕ) e das permeabilidades (P) dos componentes 1 e 2 da blenda, como mostrado na Equação 3.26 [13,18].

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (3.26)$$

Para blendas imiscíveis, a presença de uma fase dispersa impermeável, ou de menor permeabilidade, aumenta a tortuosidade do caminho que uma molécula deve atravessar para permear aquele filme. Sendo assim, a permeabilidade da blenda pode ser calculada pela Equação 3.27.

$$\frac{P_b}{P_m} = \frac{\phi_m}{\tau} \quad (3.27)$$

Onde P_b é a permeabilidade da blenda, P_m é a permeabilidade da matriz, ϕ_m é a fração volumétrica da matriz e τ é o fator de tortuosidade obtido por Maxwell, dado pela equação 3.28.

$$\tau \cong 1 + \frac{\phi_d}{2} \quad (3.28)$$

Onde ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa, considerando para este caso uma fase dispersa esférica. Fricke adaptou o modelo de Maxwell para descrever a condutividade de um sistema com duas fases em que elipsoides permeáveis estão dispersos em uma matriz com maior permeabilidade. Segundo esse modelo, a permeabilidade (P) de um sistema composto de elipsoides contendo os dois eixos de comprimentos iguais perpendiculares à direção de transporte e o eixo de maior comprimento na direção paralela a de transporte pode ser expresso pela Equação 3.29.

$$P = \frac{P_m + P_d F}{1 + F} \quad (3.29)$$

Onde

$$F = \frac{\phi_d}{1 - \phi_d} \left[\frac{1}{1 + (1 - M)(P_d/P_m - 1)} \right]$$

$$M = \frac{\cos \alpha}{\sin^3 \alpha} \left(\alpha - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \right)$$

$$\cos \alpha = \frac{W}{L}$$

onde W é a dimensão do eixo paralelo e L é a dimensão do eixo perpendicular a direção de transporte, P_d é a permeabilidade da fase dispersa e α é dado em radianos [13].

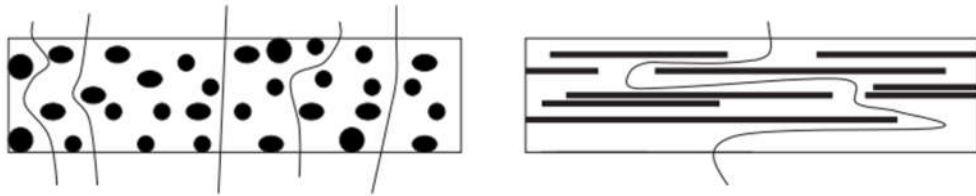
Robeson estendeu o modelo de Maxwell para blendas em que ambos os componentes são permeáveis, para analisar de maneira mais direta os efeitos da morfologia e concentração na permeabilidade. No modelo em paralelo (Equação 3.30), as partículas da fase dispersa estão perpendiculares ao fluxo do permeante e, no modelo em série (Equação 3.31), as partículas da fase dispersa estão paralelas ao fluxo do permeante. Para o fluxo de um permeante em uma matriz contínua, m , com uma fase dispersa permeável esférica, a Equação 3.32 pode ser adotada. Os componentes dos polímeros são identificados como 1 e 2, ϕ_i é a fração volumétrica da fase i e P_i é a permeabilidade da fase i [13,18].

$$P_b = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 \quad \text{Modelo em paralelo} \quad (3.30)$$

$$P_b = \frac{P_1 P_2}{\phi_1 P_2 + \phi_2 P_1} \quad \text{Modelo em série} \quad (3.31)$$

$$P_b = P_m \left[\frac{P_d + 2P_m - 2\phi_d(P_m - P_d)}{P_d + 2P_m + \phi_d(P_m - P_d)} \right] \quad (3.32)$$

A combinação de uma matriz polimérica permeável contendo um polímero disperso com excelentes propriedades de barreira pode levar a uma mudança notável quando o filme for orientado biaxialmente. A morfologia inicial de gotas, para a qual a permeabilidade pode ser prevista utilizando o modelo em paralelo, muda para uma morfologia de plaquetas orientadas e dispersas, no qual a permeabilidade é melhor prevista utilizando o modelo em série. Com grandes diferenças nos coeficientes entre as fases, uma grande mudança na permeabilidade será observada em casos orientados comparando-se com não orientados. Com a orientação biaxial, as fases esféricas e elipsoidais se tornam plaquetas finas que aumentam muito o tamanho do caminho de difusão na fase contínua permeável, como ilustrado na Figura 3.15 [18].



Blenda polimérica não orientada Blenda polimérica biaxialmente orientada

Figura 3.15 - Caminho de difusão generalizado para uma blenda polimérica, não orientada e biaxialmente orientada, de matriz permeável e fase dispersa com boas propriedades de barreira. Adaptado [18]

4 REVISÃO DA LITERATURA

A formação de blendas de PLA com outros polímeros é uma alternativa prática e econômica para a obtenção de propriedades mecânicas e de barreira superiores. O EVOH apresenta permeabilidade baixa aos gases oxigênio e gás carbônico, sendo um candidato apropriado para a modificação da propriedade de barreira do PLA [14,53]. A literatura reporta alguns estudos com blendas de PLA/EVOH [3,12,14,25,53,58,81,82]. Esses estudos mostram que blendas PLA/EVOH são imiscíveis, porém podem ser compatibilizadas por transesterificação, utilizando catalisadores dessa reação, ou pela adição de um compatibilizante. Um desafio na produção dessas blendas é o de suprimir a degradação térmica do PLA induzida pelo EVOH [14,18,25].

Alguns autores na literatura já trabalharam com blendas de PLA e EVOH. Nordqvist e colaboradores [24,83] incorporaram uma pequena quantidade de EVOH (menos que 4,5% em massa) como veículo para a incorporação de amilopectina (AP) no PLA por mistura no estado fundido. Os autores demonstraram que blendas AP/EVOH são imiscíveis, mas a incorporação dessas blendas na matriz de PLA, com adição de glicerol, resultou em uma dispersão satisfatória. A propriedade de barreira ao oxigênio foi melhorada apenas a 0% UR. Apesar das propriedades mecânicas não melhorarem drasticamente com a formação da blenda, foram obtidos materiais com boas propriedades ópticas e claridade e com biodegradabilidade superior a do PLA. Em 2012, Shimada e colaboradores [84] fabricaram fibras de PLA/EVOH por electrofiação por fusão. O PLA e EVOH foram fiados em fibras individuais e também em fibras compostas de PLA e EVOH. Fibras com o diâmetro médio de 400nm foram obtidas e foi observada degradação térmica desses polímeros devido a irradiação de raios laser. Em 2013, Neppalli e colaboradores [85] produziram nanocompósitos de PLA em solução utilizando nanofibras eletrofiadas de EVOH como reforço. Boa adesão foi obtida entre fibras mais finas de EVOH e PLA, a presença das fibras reduziu a cristalinidade do PLA e o comportamento de degradação do PLA foi alterado. Em compósitos, onde a adesão interfacial foi maior, a taxa de degradação foi reduzida em relação a do PLA puro.

Em 2005, Lee e colaboradores [25] sintetizaram PLA-g-EVOH na presença de catalisadores para induzir a reação de esterificação entre os grupos hidroxila do EVOH e grupos terminais carboxila do PLLA. Inicialmente, PLLA de baixa massa molar foi obtido por policondensação para ser utilizado na blenda. A mistura do PLLA com o EVOH foi feita em uma solução de 1,4-dioxano a 100°C. O catalisador tetrabutoxi titanato (TNBT) foi adicionado após 30 min de mistura. Os domínios de PLLA obtidos no copolímero grafitizado foram muitos menores do que na blenda PLLA/EVOH sem o uso do catalisador. As propriedades mecânicas do copolímero grafitizado foram superiores às do PLA e da blenda PLLA/EVOH, apesar da presença do PLLA grafitizado ao EVOH ter reduzido a cristalinidade do EVOH. A produção de PLA-g-EVOH reduziu a taxa de biodegradação em relação a PLA/EVOH, indicando que a ligação química de PLLA com EVOH tornou a blenda menos suscetível ao ataque microbiano.

Em 2012, Liu e colaboradores [81] estudaram os efeitos da irradiação gama na estrutura, resistência térmica e propriedades mecânicas de blendas PLA/EVOH. PLA e EVOH foram misturados em um HAAKE, no estado fundido, seguido por uma irradiação gama absorvida em várias doses na presença de um monômero multifuncional, isocianurato de triálilo (TAIC), um excelente agente de reticulação tanto para o PLA quanto para o EVOH. Os resultados mostraram que a irradiação é um método efetivo para melhorar as propriedades mecânicas e temperatura de distorção térmica (HDT) das blendas PLA/EVOH. A HDT das blendas aumentou para 140°C, o dobro do valor do PLA puro (70°C). Foram formadas novas redes co-reticuladas nas blendas PLA/EVOH irradiadas. A adesão interfacial foi aumentada, possivelmente devido à presença de PLA-g-TAIC-g-EVOH na interface entre as fases de PLA e EVOH.

Gui e colaboradores [14] publicaram em 2013 um trabalho em que reportam a produção de blendas PLA/EVOH em um reômetro de torque com o intuito de melhorar as propriedades de barreira do PLA para aplicação em embalagens. A morfologia final das blendas, assim como as propriedades reológicas, térmicas e dinâmico mecânicas, de barreira e mecânicas foram

investigadas em função da concentração de EVOH na blenda, variando de 10 a 50% em massa. Os resultados indicaram que os grupos hidroxila do EVOH promoveram a degradação térmica do PLA e afetou as viscosidades e morfologias das blendas resultantes. Reações de transesterificação ocorreram durante o processamento e resultaram na formação de copolímeros EVOH-g-PLA e em PLA com massa molar reduzida. As blendas apresentaram morfologia de fases separadas com domínios de EVOH relativamente pequenos. As propriedades de barreira ao vapor de água e oxigênio do PLA aumentaram linearmente com o aumento do conteúdo de EVOH na blenda. A adição de EVOH no PLA resultou em uma pequena mudança nas propriedades de impacto e tração das blendas, porém essas blendas são frágeis como o PLA e precisam ser tenacificadas para possibilitar seu uso em uma maior gama de aplicações. Em contraste ao observado por Lee e colaboradores [25], foi observado que o EVOH aumentou a cristalinidade do PLA.

O trabalho reportado por Giu e colaboradores [14] obteve sucesso em melhorar as propriedades de barreira do PLA, porém a formação das blendas PLA/EVOH prejudicou as propriedades ópticas do PLA, tornando o filme opaco. Em um segundo trabalho publicado em 2013 pelo mesmo grupo de pesquisa, Zhang e colaboradores [12] utilizaram compatibilização reativa para reduzir o tamanho de partícula para tornar a blenda PLA/EVOH transparente. Os autores utilizaram um composto comercial multifuncional contendo epóxi (Joncryl) para a compatibilização e em algumas composições também foi adicionado 0,2% em massa de estearato de zinco ($ZnSt_2$) como catalisador. Foi observado que a presença do Joncryl sem o catalisador aumentou o tamanho da fase dispersa e piorou a propriedade óptica. Porém, ao se adicionar o catalisador da reação entre o epóxi e a hidroxila, o diâmetro da fase dispersa foi reduzido para uma faixa de 100 a 500nm e a transmissão de luz aumentou de 9,3 para 83,5%. Os valores de permeação ao vapor de água das blendas compatibilizadas permaneceram os mesmos da blenda não compatibilizada.

Sadik e colaboradores [53] reportaram a produção de PLA-g-EVOH no estado fundido utilizando dois catalisadores da reação de transesterificação, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e octanoato de estanho (II) ($Sn(Oct)_2$).

Um estudo das reações de transesterificação foi feito utilizando um misturador interno tipo HAAKE e em uma segunda etapa foi feita a extrusão reativa das blendas. Foi observado no HAAKE que poucos minutos são necessários para que ocorra a graftização do PLA nos grupos hidroxila do EVOH. O $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ é mais eficiente para catalisar essas reações. Na maior parte das condições de extrusão reativa, blendas compatíveis foram obtidas com uma fase dispersa com dimensões micrométricas. Em condições de reação extremas, elevada temperatura e mistura intensa, copolímeros enxertados nanoestruturados foram obtidos.

A produção de blendas reativas de PLA e EVOH utilizando poli(etileno-co-metacrilato de glicidila) (EGMA) como compatibilizante foi reportada por Warangkhan e colaboradores [58]. A proporção PLA:EVOH foi de 80:20 em massa e a concentração de EGMA foi variada de 5 a 20 pcr. Os autores observaram que a Tg das blendas não variou muito em comparação a do PLA puro. A alongação na ruptura e a resistência a tração aumentaram substancialmente com a adição de EGMA nas blendas de PLA/EVOH. A concentração ótima de EGMA para obtenção de um bom balanço entre propriedades térmicas e mecânicas foi 10 pcr. Nesta concentração, os domínios da fase dispersa apresentaram uma mudança na morfologia de gotas esféricas para fibrilas e esta estrutura impactou em um aumento na alongação na ruptura e na resistência ao impacto dessas blendas.

Wu e colaboradores [82] publicaram em 2016 um trabalho que reporta a obtenção de blendas PLA/EVOH por extrusão reativa utilizando um extensor de cadeia para reduzir a probabilidade de degradação termo-hidrolítica durante a mistura no estado fundido. O extensor de cadeia utilizado foi o poli (etileno-co-acrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) (PEMG). As chapas planas extrudadas foram estiradas biaxialmente, visando modificar a microestrutura e propriedades de barreira, obtendo-se filmes. Os autores mostraram experimentalmente que o PEMG reduziu substancialmente a probabilidade de degradação térmica do PLA. O estiramento biaxial aumentou a resistência a tração, porém reduziu a alongação na ruptura do filme com 44% em massa de EVOH (100pcr de PLA, 80pcr de EVOH e 2pcr de PEMG). Domínios de fase

dispersa variando entre 1 e 5 μm foram encontrados nas blendas PLA-PEMG/EVOH. A formação da blenda com o EVOH reduziu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes não estirados, em relação ao PLA puro, em 74%. Os filmes estirados biaxialmente apresentaram uma redução de 90% na permeabilidade ao vapor de água, em relação aos filmes não estirados.

Sangeetha e colaboradores [3] publicaram em julho de 2016 um trabalho com o objetivo de melhorar a resistência ao impacto e as propriedades de cristalização do PLA. Os autores produziram blendas binárias de PLA com etileno acetato de vinila (EVA) e ternárias com PLA/EVA/EVOH, em que o EVA foi hidrolisado durante o processamento para produção do EVOH. Foi observado uma queda na temperatura de cristalização a frio e um pico de fusão cristalina mais nítido do PLA nas blendas, em relação a curva de DSC do PLA puro. Segundo os autores, isso é uma indicação clara de que o EVOH atua como agente nucleante e aumenta a taxa de cristalização do PLA. Para as blendas ternárias, os autores observaram um aumento de quatro vezes no alongamento na ruptura (%) e na propriedade de resistência ao impacto, em relação ao PLA puro. O módulo de elasticidade e a resistência à tração das blendas diminuíram em relação aos valores encontrados para a matriz PLA. Análises morfológicas mostraram que foi obtida uma boa adesão entre a matriz PLA e o EVOH.

Amini e colaboradores [86] publicaram um artigo em fevereiro de 2018 em que é reportada a produção de blendas ternárias PP/PLA/EVOH. Os autores mantiveram a proporção de PP/PLA em 75/25 em massa em todas as blendas e então variaram a concentração de EVOH em 0, 10, 25, 50, 75 e 90% em massa e, para as blendas com 25 e 75% em massa de EVOH, também foram feitas composições adicionando 3 e 5% em massa de PP grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). As blendas foram processadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, os pellets obtidos foram novamente extrudados para produção de filmes. Foram feitas análises das propriedades térmicas, mecânicas e de permeação ao oxigênio. Também foi feita a análise morfológica das blendas antes de após a produção dos filmes. A partir do desenvolvimento da morfologia laminar das fases dispersas, os autores

concluíram que houve uma interação efetiva entre os componentes da blenda, especialmente na presença do EVOH. Essa morfologia é um dos fatores que resultou na diminuição da permeabilidade ao oxigênio. O EVOH apresentou diversos efeitos nas propriedades dos filmes, como material barreira intrínseco, como compatibilizante e como material com elevada cristalinidade, resultando na diminuição da permeabilidade ao oxigênio e melhoria nas propriedades mecânicas. Os autores observaram que a compatibilização, com a adição do PP-g-MAH, facilitou a cristalização do PP, porém apresentou efeito inverso na cristalização de EVOH. O aumento da cristalinidade do EVOH com o aumento do teor de EVOH teve maior efeito no módulo e na resistência à tração, quando comparado ao PP.

Os diversos trabalhos já reportados na literatura com formação da blenda PLA/EVOH indicam que a presença do EVOH como fase dispersa atua na melhoria das propriedades de barreira a gases [12,14,82,86], porém pode levar a redução da biodegradabilidade da matriz [25,85] e prejudicar as propriedades ópticas [14]. Neste trabalho foi feita a extrusão reativa seguida da produção dos filmes, um método contínuo de processamento ainda não reportado na literatura para produção de filmes das blendas PLA/EVOH. Foram utilizadas concentrações até 10% em massa de EVOH, visando manter a biodegradabilidade da matriz e a interface foi trabalhada com a adição de compatibilizantes para manter as propriedades ópticas da matriz através da redução substancial do tamanho da fase dispersa.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas como variáveis de mistura, a quantidade da fase dispersa 3, 5 e 10% em massa e dois diferentes tipos de sistemas compatibilizantes, mantendo como grupo funcional o epóxi. Além disso, a influência da presença de um catalisador da reação entre os grupos epóxi e as hidroxilas durante o processamento reativo foi avaliada.

Todas as etapas de caracterização, preparação e consumação do projeto foram realizadas utilizando os equipamentos do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP), do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) e do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

5.1 Materiais

5.1.1 Poli (ácido láctico)

O PLA utilizado para a realização deste trabalho foi o Ingeo 4032D, que contem 1,5% de isômero dextrogiro, produzido pela empresa NatureWorks LLC, com MFR (210°C, 2,16kg) de 7 g/10min e fusão entre 155 e 170°C. Esse *grade* é apropriado para produção de filmes orientados biaxialmente.

5.1.2 Poli (etileno-co-álcool vinílico)

O EVOH utilizado para a realização deste trabalho foi o EVAL™ F101A, contendo 32mol% de etileno, produzido pela empresa Kuraray, com MFR (210°C, 2,16kg) 3,8 g/10min e ponto de fusão aproximadamente 183°C. O EVOH foi utilizado por apresentar boas propriedades de barreira a gases.

5.1.3 Metacrilato de Glicidila e Peróxido de Dicumila

O monômero metacrilato de Glicidila (GMA) (Figura 5.1), produzido pela Sigma-Aldrich com elevada pureza (99%) juntamente com o iniciador peróxido de dicumila Luperox (DCP) (Figura 5.2), produzido pela Arkema, foram utilizados como um sistema compatibilizante para a blenda estudada. A intenção com a utilização deste sistema é que ocorra a enxertia do GMA na

cadeia do PLA, como mostrado na Figura 3.14, e que depois ocorra a reação entre o PLA-g-GMA e as hidroxilas presentes no EVOH, levando a formação de uma molécula que poderia atuar como compatibilizante na blenda PLA/EVOH.

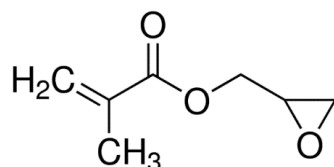


Figura 5.1 - Estrutura química do metacrilato de glicidila

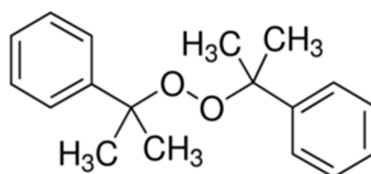


Figura 5.2 - Estrutura química do peróxido de dicumila

5.1.4 Copolímero aleatório de etileno-metacrilato de glicidila

O compatibilizante comercial Lotader AX8840 (Figura 5.3), produzido pela Arkema, foi utilizado para compatibilização reativa da blenda. Este apresenta MFR (190°, 2,16kg) de 5 g/10min e fusão em aproximadamente 106°C. Este compatibilizante consiste de um copolímero aleatório de etileno-metacrilato de glicidila, contendo 8 % em massa de GMA. É indicado para a compatibilização de blendas de poliésteres/poliolefinas.

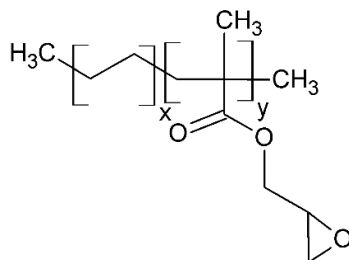


Figura 5.3 - Estrutura química do Lotader AX8840

5.1.5 Estearato de Zinco

O estearato de zinco (ZnSt₂) grau técnico, produzido pela Sigma-Aldrich, foi utilizado como catalisador das reações entre hidroxila e o anel epóxi. O ZnSt₂ apresenta massa molar de 632,33 g/mol.

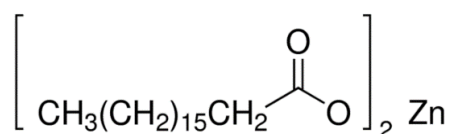


Figura 5.4 - Estrutura química do estearato de zinco

5.2 Estudo preliminar - Reometria de Torque

Os materiais puros foram processados com os diferentes sistemas compatibilizantes em um reômetro de torque, com a finalidade de analisar a reatividade dos compatibilizantes com a matriz e a fase dispersa, independentemente. Para esse estudo utilizou-se o reômetro de torque tipo Haake Rheocord 300p, com câmara Rheomix 600p e rotores tipo *Roller*. A câmara de mistura foi preenchida até 70% da sua capacidade máxima de 69 cm³. As composições alimentadas no Haake estão apresentadas na Tabela 5.1. O PLA, EVOH, Lotader e ZnSt₂ foram secos em estufa de circulação de ar a 80°C por 12h antes do processamento para remover a umidade. Os ensaios duraram 10 minutos, na temperatura de 185°C e velocidade dos rotores 50 rpm

Tabela 5.1 - Composições estudadas no reômetro de torque, onde P=PLA, E=EVOH, L=Lotader, G=GMA, Pe=Peróxido e Zn=estearato de zinco

Amostra	Composição (% em peso)		Composição (pcr)			
	PLA	EVOH	Lot	GMA	Peróx.	ZnSt ₂
PLA	100	0	0	0	0	0
P/L	100	0	5	0	0	0
P/L/Zn	100	0	5	0	0	0,4
P/G/Pe	100	0	0	0,4	0,2	0
P/G/Pe/Zn	100	0	0	0,4	0,2	0,4
EVOH	0	100	0	0	0	0

E/L	0	100	5	0	0	0
E/L/Zn	0	100	5	0	0	0,4
E/G/Pe	0	100	0	0,4	0,2	0
E/G/Pe/Zn	0	100	0	0,4	0,2	0,4

Os materiais obtidos no reômetro de torque foram secos novamente, a 70°C durante 12h em uma estufa a vácuo, e foram realizadas medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente, em um ambiente inerte de N₂. Utilizou-se um reômetro de deformação controlada ARG2, da TA Instruments para estas medidas, com um arranjo em placas paralelas, com diâmetro de 25 mm, distância entre placas de 600µm e intervalo de taxa de cisalhamento entre 0,01 e 100 s⁻¹. Também foi feita a cromatografia por exclusão de tamanho, nas condições apresentadas no tópico 5.5.

5.3 Extrusão reativa e produção de filmes planos

A mistura reativa para a obtenção das nanoblendas foi realizada durante processamento em extrusora de rosca dupla co-rotacional (L/D=25) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC e o perfil de rosca ilustrado na Figura 5.5. Um perfil de roscas com alto grau de cisalhamento foi utilizado para dispersar a fase minoritária, visando a obtenção de uma fase dispersa em escala nanométrica. A esse equipamento foi acoplada uma matriz para a obtenção de filmes planos uniaxiais das matrizes puras e das nanoblendas.

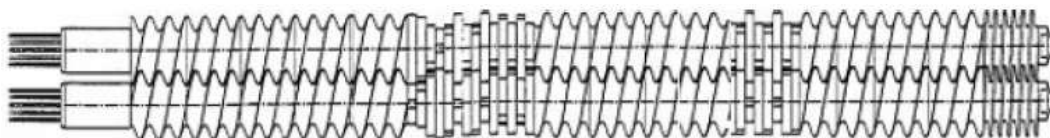


Figura 5.5 - O perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas, contendo 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.

Os pellets de PLA, EVOH e Lotader foram moídos para redução de tamanho em um moinho granulador modelo MAS1 da marca Wittmann. Anteriormente ao processamento, o PLA, EVOH e Lotader moídos e o ZnSt₂ foram secos a 80°C por 12h em estufa de circulação de ar para remoção da umidade. As blendas foram preparadas variando a concentração de fase dispersa (EVOH) na matriz (PLA) em 3, 5 e 10% em massa, a concentração dos sistemas compatibilizantes foi mantida constante, como apresentado na Tabela 5.2, de forma que uma quantidade equivalente de grupos epóxi estivesse disponível nos dois sistemas compatibilizantes. Essas composições foram pensadas visando à obtenção de um balanço entre melhoria da propriedade de barreira, pela presença da fase dispersa em diferentes proporções, e manutenção da transparência da matriz, pela redução o tamanho de partícula para a escala nanométrica. O máximo de 10% foi escolhido, pois segundo a ASTM D6400 pelo menos 90% do material tem que ser convertido em CO₂, água e húmus através de assimilação microbiológica. 3% foi escolhido como mínimo para o material ser considerado uma blenda polimérica (acima de 2%) e o valor intermediário de 5% foi escolhido para buscar um melhor balanço das propriedades desejadas, uma vez que a propriedade ótica é favorecida por baixos teores de fase dispersa e a propriedade de barreira por elevados teores.

Tabela 5.2 - Composições das blendas e materiais puros extrudados, onde P=PLA, E=EVOH, L=Lotader, G=GMA, Pe=Peróxido e Zn=estearato de zinco

Amostras	Composição (% em peso)		Composição (pcr)			
	PLA	EVOH	Lot.	GMA	Peróx.	ZnSt ₂
PLA	100	0	0	0	0	0
EVOH	0	100	0	0	0	0
P3E	97	3	0	0	0	0
P5E	95	5	0	0	0	0
P10E	90	10	0	0	0	0
P3EL	97	3	5	0	0	0
P5EL	95	5	5	0	0	0
P10EL	90	10	5	0	0	0

P3ELZn	97	3	5	0	0	0,4
P5ELZn	95	5	5	0	0	0,4
P10ELZn	90	10	5	0	0	0,4
P3EGPe	97	3	0	0,4	0,2	0
P5EGPe	95	5	0	0,4	0,2	0
P10EGPe	90	10	0	0,4	0,2	0
P3EGPeZn	97	3	0	0,4	0,2	0,4
P5EGPeZn	95	5	0	0,4	0,2	0,4
P10EGPeZn	90	10	0	0,4	0,2	0,4

Os materiais foram pesados e misturados por mistura mecânica a temperatura ambiente antes de serem alimentados na extrusora. O perfil de temperatura utilizado para o processamento do PLA e das blendas foi 180 / 190 / 190 / 200 / 200°C e 200°C na matriz de filme, que tem controlador de temperatura separado. Para o EVOH foi necessário aumentar a temperatura para a obtenção de um filme homogêneo, sendo assim o perfil de temperatura utilizado foi 180 / 200 / 200 / 210 / 210°C e 210°C na matriz. Para todos os materiais, a vazão foi de 1,9 kg/h e a rotação de 100 rpm. As taxas de cisalhamento devido ao fluxo de arraste, máxima ($\dot{\gamma}_{m\acute{a}x}$) e mínima ($\dot{\gamma}_{m\acute{i}n}$), foram de aproximadamente 30,5 s⁻¹ nos elementos de transporte e de 663,2 s⁻¹ nos blocos de malaxagem. Essas taxas foram calculadas pelas equações 5.1 e 5.2, conforme proposto por Beatrice e colaboradores [87].

$$\dot{\gamma}_{m\acute{a}x} = \frac{\pi.D.N}{h_{min, malaxagem}} \quad (5.1)$$

$$\dot{\gamma}_{m\acute{i}n} = \frac{\pi.D.N}{h_{m\acute{a}x, transporte}} \quad (5.2)$$

Onde D é o diâmetro da rosca, N é a rotação da rosca, $h_{min, malaxagem}$ é a altura mínima disponível para o polímero fluir nos blocos de malaxagem e $h_{m\acute{a}x, transporte}$ é a altura máxima disponível nos elementos de transporte [87]. Os filmes foram resfriados com ar comprimido próximo a saída da matriz e a velocidade dos rolos puxadores foi ajustada de acordo com a composição processada, visando manter uma espessura de 100µm.

As três composições com GMA, peróxido e ZnSt₂ apresentaram viscosidade muito baixa durante o processamento e não foi possível produzir um filme homogêneo. Sendo assim, o material obtido da extrusão foi prensado a 160°C aplicando 25ton. As composições extrudadas com GMA e peróxido também foram prensadas nas mesmas condições para possibilitar uma comparação das propriedades. Na Tabela 5.3 estão apresentadas as composições prensadas. Foi adicionado (p) ao nome da amostra para identificar que estas passaram por uma etapa a mais de processamento.

Tabela 5.3 - Composições prensadas após a etapa de extrusão

Amostra	Composição (% em peso)		Composição (pcr)		
	PLA	EVOH	GMA	Peróx.	ZnSt ₂
P3EGPe (p)	97	3	0,4	0,2	0
P5EGPe (p)	95	5	0,4	0,2	0
P10EGPe (p)	90	10	0,4	0,2	0
P3EGPeZn (p)	97	3	0,4	0,2	0,4
P5EGPeZn (p)	95	5	0,4	0,2	0,4
P10EGPeZn (p)	90	10	0,4	0,2	0,4

5.4 Reometria Capilar

Os pellets moídos de PLA e EVOH foram analisados em um reômetro capilar da marca Instron, modelo 4467, a 185°C. Foi varrida uma ampla faixa de taxas de cisalhamento, entre 30 e 11000 s⁻¹, para previsão da razão de viscosidade em faixas típicas da técnica de processamento utilizada. As dimensões do capilar utilizado eram: comprimento (L_c) de 26,162 mm (1,03 in), diâmetro (D_c) de 0,762 mm (0,03 in) e L_c/D_c = 33.

5.5 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Foram feitas as análises das massas molares do PLA *pellet* e do PLA moído e em seguida foram feitas as composições PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn, a partir do material obtido no HAAKE. O equipamento utilizado foi da marca

Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC. O solvente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF), a temperatura do ensaio foi de 50°C, o volume de injeção foi de 200µL, a calibração foi feita com poliestireno UCS-PS Malvern de 820 a 1.200.000 g/mol, colunas HT-806 M (mixed), detector de índice de refração, fluxo principal (coluna) de 1 mL/min e auxiliar (detector) de 0,5 mL/min. Foram preparadas soluções com concentração aproximada de 4 mg/mL para todas as composições.

5.6 Caracterização dos filmes

5.6.1 Propriedades Térmicas

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para análise do comportamento térmico e grau de cristalinidade das nanoblendas e dos polímeros componentes das blendas. As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000. As amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento de 10°C até 210°C, a uma taxa de 10°C/min, permanecendo 3 min nesta temperatura e em seguida foi feito um resfriamento até 10°C com a mesma taxa, mantendo 3 min nesta temperatura, seguido por um novo ciclo de aquecimento com os mesmos parâmetros utilizados no primeiro. Para cada composição, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada pela metade da altura, a partir das tangentes à curva, enquanto a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) foram determinadas durante o primeiro ciclo de aquecimento, pelo pico exotérmico e endotérmico, respectivamente. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando a equação (5.3).

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_{cc})}{\phi_i \cdot \Delta H_o} * 100 \quad (5.3)$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão medida, ΔH_{cc} é a entalpia de cristalização a frio medida (apenas para o PLA), φ_i é a fração em massa dos componentes (matriz ou fase dispersa) nas blendas e ΔH_o é a entalpia de fusão dos polímeros 100% cristalinos. Para PLA esse valor é 93J/g [59] e para poli(vinil álcool) 157,8J/g [88].

5.6.2 Propriedades Mecânicas

A determinação de resistência ao rasgo dos filmes foi realizada segundo a norma ASTM D 1004, utilizando uma geometria específica do filme (Figura 5.6) e célula de carga com capacidade de 500N em uma máquina de ensaio universal. Foi determinada a força necessária para iniciar o rasgo e a extensão máxima alcançada a partir dos dados de carga e de deslocamento com o tempo. A geometria da amostra e velocidade do teste são controladas para que se inicie um rasgo em uma pequena área de concentração de tensão. As amostras foram estampadas na direção do fluxo para que o rasgo se iniciasse e propagasse na direção transversal ao fluxo. A velocidade de ensaio utilizada foi de 10mm/min e a distância inicial entre garras 25,4mm.

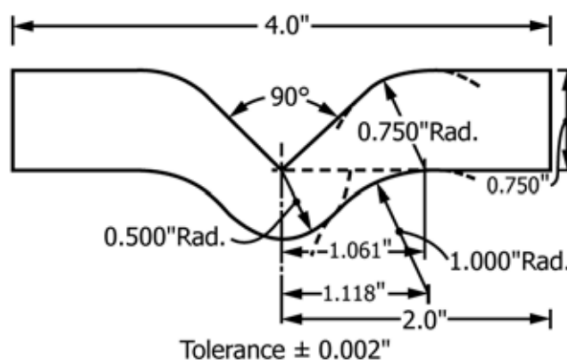


Figura 5.6 - Dimensões e geometria do corpo de prova do ensaio de resistência ao rasgo, onde 1" = 25,4mm

A determinação da resistência à propagação do rasgo foi medida segundo a norma ASTM D1938. O ensaio foi feito de forma semelhante ao anterior, porém a geometria da amostra é diferente Figura 5.7, contendo um rasgo que será propagado de maneira controlada durante o ensaio, e a célula de carga utilizada tinha capacidade de 5N. As amostras foram cortadas na direção do fluxo e o rasgo propagou também na direção do fluxo. A velocidade utilizada neste ensaio foi de 5mm/min e a distância inicial entre garras de 50mm.

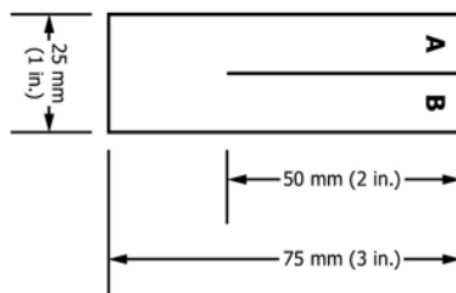


Figura 5.7 - Dimensões e geometria do corpo de prova do ensaio de resistência à propagação do rasgo

A resistência à tração foi determinada segundo a norma ASTM D882–12, que é específica para obtenção de propriedades em tração de filmes finos (com espessura menor que 1,0 mm). As amostras foram cortadas com largura 25mm e comprimento de 175mm, somente na direção do fluxo. A velocidade de ensaio utilizada foi de 12,5mm/min e a distância inicial entre garras foi de 125mm. Uma célula de carga com capacidade de 500N foi utilizada. Para os três ensaios acima, foi adotada uma máquina universal INSTRON Modelo 5569. Para todos os ensaios mecânicos, as amostras não foram cortadas na direção transversal ao fluxo devido a variação de espessura muito grande nesse sentido.

5.6.3 Propriedades Reológicas

Para a análise do comportamento reológico dos polímeros puros e também das blendas obtidas por extrusão foi feita a secagem desses materiais a 70°C por 12h. Foram realizadas medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente em um intervalo de taxa de cisalhamento entre 0,01 e 100 s⁻¹ e de viscosidade dinâmica em função da frequência de solitação em regime oscilatório variando a frequência de oscilação de 0,01 a 500 rad/s, com a amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear, ambos em ambiente inerte de N₂. Esta última condição de ensaio permitiu o cálculo da tensão interfacial entre os polímeros da blenda, mas somente para algumas composições. Para realização das análises reológicas descritas acima, foi utilizado um reômetro de deformação controlada AR-G2, da TA Instruments. O arranjo em placas paralelas com diâmetro de 25 mm foi

utilizado e uma distância entre placas de 600 μ m. Os ensaios foram realizados à 185°C.

5.6.4 Propriedades de Barreira

Os filmes dos polímeros puros e das blendas foram caracterizados quanto as suas propriedades de permeabilidade ao vapor de água, gás oxigênio e gás carbônico.

5.6.4.1 Permeação de Vapor de Água

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E 96/E 96M-05. Para a realização das medidas foram utilizados recipientes de vidro, água destilada e uma resina epóxi impermeável e de cura rápida. Amostras dos filmes foram cortadas e acopladas a copos de vidro com auxílio de resina epóxi, como apresentado na Figura 5.8. Como solicitado pela norma, foram montados três recipientes para cada composição. Após a secagem da resina, os recipientes foram pesados e deixados em um dessecador, com temperatura de $22,0 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ e umidade $58,3 \pm 1,3\%$. O acompanhamento da variação da massa foi feito utilizando-se uma balança eletrônica. As medidas foram realizadas duas vezes por dia, por 12 dias.

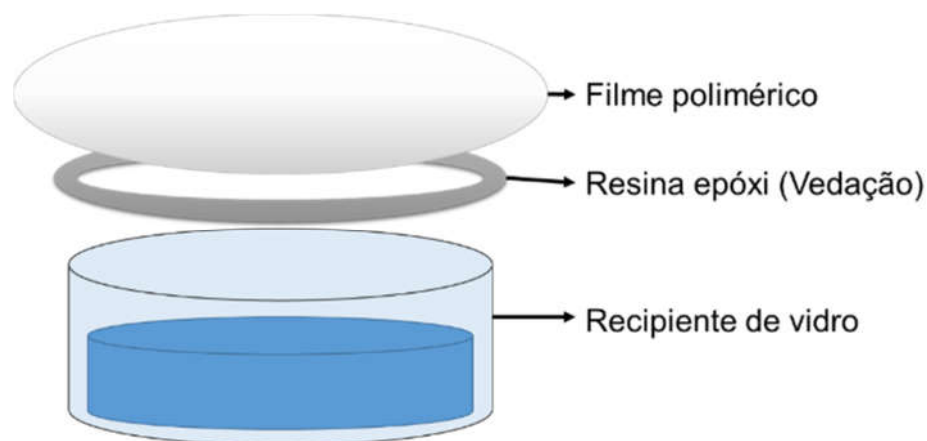


Figura 5.8 - Esquema da medida de permeação ao vapor de água

O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (P_w) de cada amostra foi obtido através das equações 5.4 e 5.5.

$$P_{wv} = \frac{WVT.e}{S(R_1 - R_2)} \quad (5.4)$$

$$WVT = \frac{G}{t.A_p} \quad (5.5)$$

Onde WVT é a taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$), e é a espessura do filme (m), S é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (Pa), R_1 e R_2 são as umidades relativas do ar na face interna e externa da amostra, respectivamente, G é a variação de massa (g), t é o tempo (h) e A_p é a área útil de permeação (m^2), calculada pelo diâmetro interno no recipiente.

5.6.4.2 Permeação a gases (O_2 e CO_2)

As medidas de permeação dos filmes produzidos aos gases oxigênio e dióxido de carbônico foram realizadas utilizando uma célula de permeação a volume constante, que consiste em um sistema com duas câmaras separadas pela amostra, como descrito por Moore e colaboradores [89]. Foram ensaiadas pelo menos duas amostras para cada composição. Para realização dos ensaios, a amostra foi centralizada em duas máscaras de alumínio com diâmetro interno de 17mm e externo de 39mm e foi colocada uma terceira máscara com diâmetro interno de 28mm e externo de 45mm, como ilustrado na Figura 5.9. Essa última máscara, com diâmetro maior, foi responsável pela colagem da amostra na parte inferior da célula de permeação.

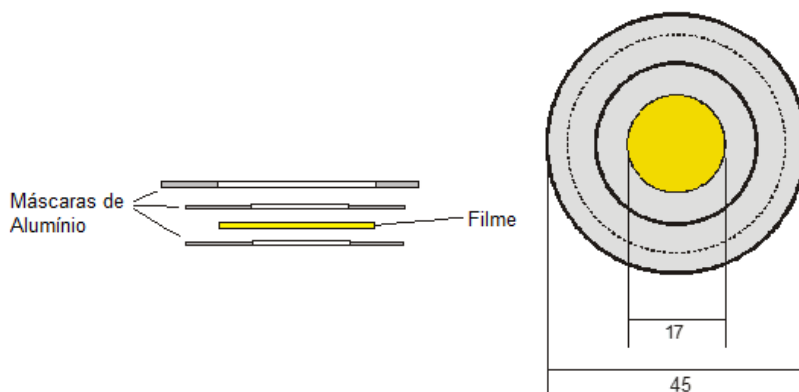


Figura 5.9 - Ilustração da montagem das amostras de filme nas máscaras de alumínio. Adaptado [89]

A amostra foi posicionada dentro da célula de permeação, como na Figura 5.10. Cola epóxi foi colocada nas interfaces entre a máscara de alumínio e a superfície da célula de permeação, assim como na interface entre a amostra e o alumínio, para evitar vazamentos. Após a secagem da cola, a célula foi fechada para a evacuação das câmaras até atingir um vácuo de aproximadamente 0,001 torr. O gás permeante foi introduzido na câmara superior (upstream) na pressão de 15psi, aproximadamente 1 atm, e permeou então através da membrana, sendo acumulado na câmara inferior (downstream), devido à diferença de pressão entre as câmaras. A concentração do gás permeado em função do tempo foi determinada através da medida da pressão no downstream, utilizando-se um transdutor de pressão eletrônico, conectado a um computador. Na Figura 5.11 é apresentado o diagrama do sistema de permeação utilizado. Determinando-se a taxa de aumento de pressão na câmara inferior, dp_2/dt (pressão/tempo), foi possível determinar a taxa de acúmulo do gás dQ/dt , utilizando a equação dos gases ideais (Equação 5.6).

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dn}{dt} V_{molar} = \frac{dp_2 V_{cel} V_{molar}}{R.T} \quad (5.6)$$

onde n são o número de mols de gás acumulado no downstream, V_{cel} é o volume da câmara downstream (50 cm^3), V_{molar} é o volume molar do gás (22414 cm^3 (CNTP)), R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura, mantida em 35°C . A permeabilidade do filme aos gases é então determinada pela equação (5.7), combinando-se as Equações (3.21) e (5.6).

$$P = \frac{dp_2 V_{cel} V_{molar}}{dt} \frac{l}{R.T} \frac{1}{A.p_1} \quad (5.7)$$

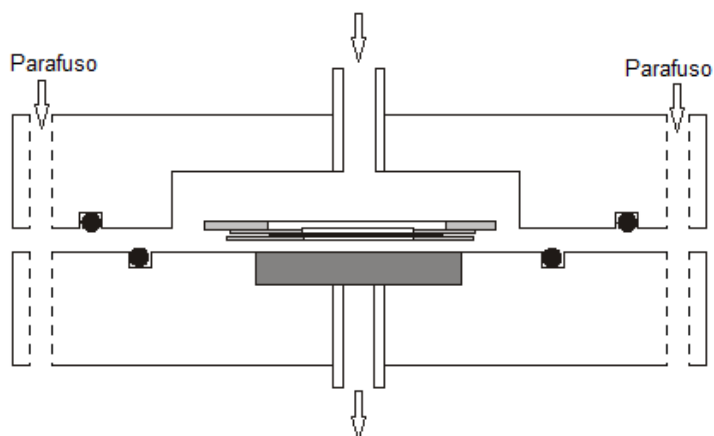


Figura 5.10 - Desenho da célula de permeação utilizada. Adaptado [89]

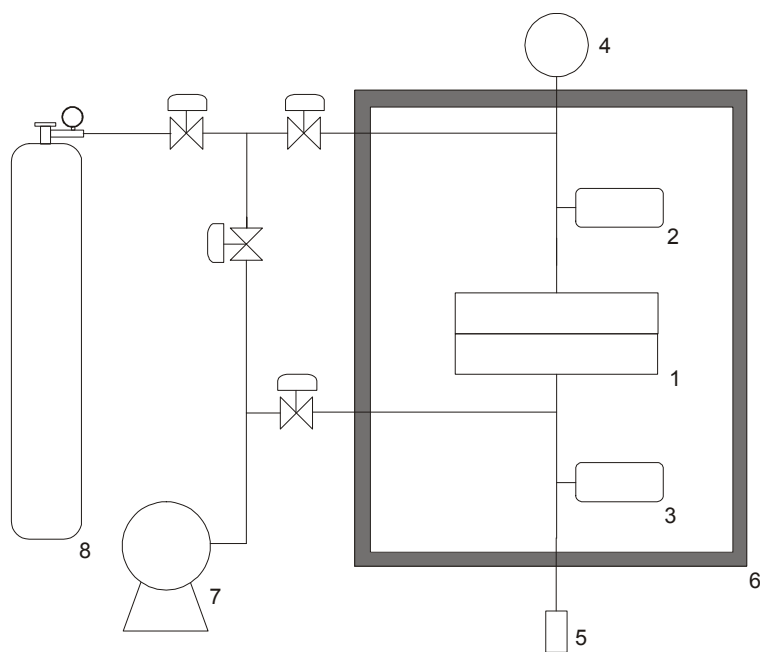


Figura 5.11 - Diagrama do sistema de permeação utilizado: (1) Célula de permeação; (2) Reservatório do permeante; (3) Reservatório do permeado; (4) Manômetro da câmara upstream; (5) transdutor de pressão do downstream; (6) Forno ; (7) Bomba de vácuo; (8) Cilindro de gás. Adaptado [90,91]

5.6.5 Propriedades Ópticas

Ensaio de transmitância de luz visível foram realizados para analisar o grau de transparência das amostras na forma de filmes, visando comparar a capacidade de transmissão de luz em toda faixa do visível das nanoblendas em relação à matriz e a fase dispersa puras. Para isso foi utilizado o espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50 Probe em uma faixa de 400 a 750nm e uma velocidade de escaneamento de 300nm/min. O espectrofotômetro de luz visível Hazemeter, modelo BKY haze-gard plus também foi utilizado, segundo a norma ASTM D 1003, para obtenção de medidas quantitativas de claridade e opacidade (Haze). Para uma avaliação qualitativa a respeito da transparência/claridade dos filmes, foram feitas imagens digitais dos filmes no intervalo de luz visível. A distância entre a câmera e a amostra foi mantida constante, assim como a luminosidade do ambiente.

5.6.6 Morfologia

A análise da morfologia das blendas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com a finalidade de analisar a morfologia formada e determinar a dimensão de fase dispersa. A preparação das amostras foi feita por crio-ultramicrotomia, utilizando um ultramicrotomo da marca Leica modelo Reichert Ultracut S. Com uma faca de diamante DIATOME 45°, foram cortados filmes com espessura aproximada de 50 nm na temperatura de -40°C. Esses filmes permaneceram na superfície de uma solução de DMSO/água (60/40 % em volume) e ao término do corte foram coletadas em *grids* de cobre. As amostras crio-ultramicrotomadas foram tingidas com tetróxido de Rutênio (RuO₄) por 3 horas a temperatura ambiente para permitir o contraste das fases a serem observadas em um microscópio eletrônico de transmissão da FEI modelo TECNAI G² F20 HRTEM. Para a medida dos tamanhos de partícula da fase dispersa foi utilizado o *software* Image-Pro Plus, versão 6.0, da Media Cybernetics. Para cada composição foram consideradas em média 200 partículas. O diâmetro numérico médio (d_n), o diâmetro volumétrico médio (d_v) e a polidispersividade (PD) das partículas da fase dispersa foram calculados utilizando as equações 5.8, 5.9 e 5.10.

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (5.8)$$

$$d_v = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3} \quad (5.9)$$

$$PD = \frac{d_v}{d_n} \quad (5.10)$$

Onde n_i é o número de partículas de EVOH com um diâmetro d_i e N é o número total de partículas de EVOH medidas a partir das imagens de microscopia. Foram calculados d_n , d_v e PD para o diâmetro mínimo da partícula, diâmetro máximo e diâmetro equivalente, calculado a partir da área.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Estudo prévio

Primeiramente, será apresentado o estudo realizado para o entendimento das interações entre os materiais puros processados com os diferentes sistemas compatibilizantes em um reômetro de torque. Na sequência, serão apresentados os dados de massa molar e viscosidade por taxa de cisalhamento para essas misturas. Este estudo se fez necessário, pois durante o processo de extrusão dos filmes, todos os componentes foram adicionados simultaneamente na zona de alimentação da extrusora e o protocolo de mistura foi mantido para todas as composições estudadas durante a segunda etapa do desenvolvimento. Pretendeu-se, portanto, avaliar se o compatibilizante interage preferencialmente com a matriz, com a fase dispersa ou se teve boa reatividade com os dois.

Para melhor compreensão do comportamento das blendas no fundido, foram feitas medidas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos *pellets* moídos da matriz e da fase dispersa, o que permitiu o cálculo da razão de viscosidades. A razão de viscosidades, dada pela viscosidade da fase dispersa dividida pela viscosidade da matriz, é uma das variáveis mais importantes para o controle da morfologia das blendas [36].

6.1.1 Reometria de torque

A reometria de torque foi realizada com a finalidade de analisar a reatividade dos compatibilizantes com a matriz e a fase dispersa, independentemente (composições da Tabela 5.1). O que se buscou foi definir, a partir das curvas de torque, um tempo de permanência na extrusora para que, mesmo na condição com menor proporção de compatibilizante em relação a fase dispersa, fosse observada reação. A estabilização do torque pode indicar se houve reatividade e se houve degradação do material, caso seja observada a queda do torque. Na Figura 6.1 estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo para o PLA, o EVOH e as misturas desses polímeros com os sistemas compatibilizantes.

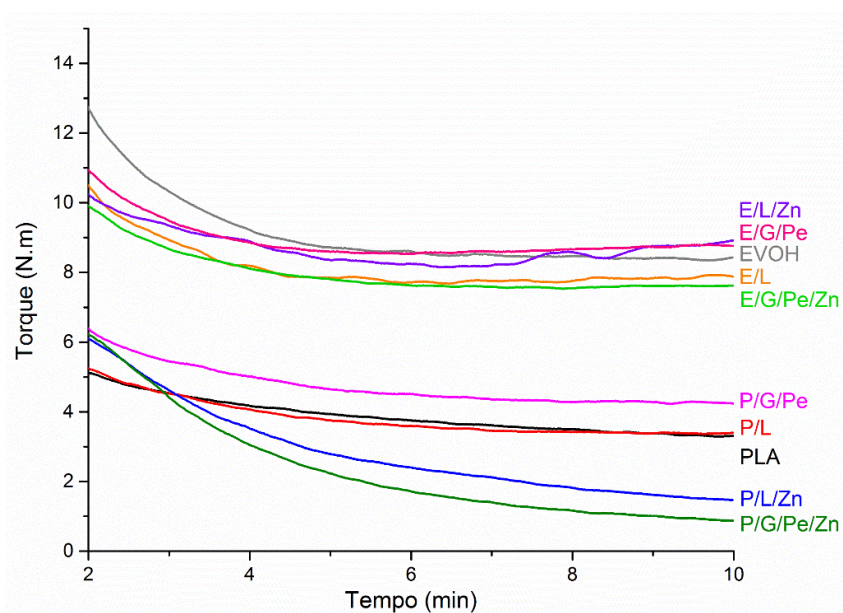


Figura 6.1 - Curvas de torque em função do tempo para os materiais puros com diferentes sistemas compatibilizantes. A sequência da legenda está seguindo a ordem do torque em 10min

Sabe-se que a viscosidade de um polímero é proporcional ao torque necessário para a rotação dos rotores de um misturador interno, na taxa de cisalhamento a que esse material está sendo submetido [35]. Sendo assim, é possível inferir que o EVOH apresenta viscosidade superior à do PLA. A presença do compatibilizante Lotader (L) não modificou o torque da mistura em relação ao PLA puro (P/L), porém a mistura com GMA e peróxido aumentou o torque do PLA em relação ao puro (P/G/Pe), indicando que a reação de enxertia do PLA com o GMA pode ter ocorrido. Mas também, podem ter ocorrido outras reações que levariam ao aumento da viscosidade do sistema, como a homopolimerização do GMA, como apresentado na Figura 3.14, e a extensão da cadeia do PLA, uma vez que o anel epóxi do GMA enxertado na cadeia de PLA pode reagir com grupos terminais hidroxila e ácido carboxílico do PLA durante o processamento no estado fundido [61]. Ao se adicionar o catalisador $ZnSt_2$ nos sistemas compatibilizantes com PLA (P/L/Zn e P/G/Pe/Zn), foi observada uma redução contínua do torque com o tempo, o que pode ser um indicativo de degradação. Na literatura também é proposto que o

estearato de zinco cristalino pode atuar como um plastificante iônico a temperatura elevada (isto é, acima de seu ponto de fusão, 128°C), mas se comporta como uma carga na temperatura ambiente. O ZnSt₂ pode reduzir a viscosidade do fundido por solvatação [92,93].

Nas composições de EVOH com os sistemas compatibilizantes, a adição do Lotader (E/L) reduziu o torque em relação ao EVOH puro, porém na presença do catalisador (E/L/Zn) esse torque foi superior ao do material puro, dando indícios de que o catalisador foi eficiente em acelerar a reação entre os anéis epóxi do Lotader e os grupos hidroxila do EVOH. Uma cadeia de Lotader possui vários grupos GMA enxertados, o que em elevada temperatura e grande disponibilidade de hidroxilas do EVOH possibilitaria extensão da cadeia de EVOH. Para o sistema em que foi adicionado GMA e peróxido (E/G/Pe), o contrário ao da mistura (E/L) foi observado. A adição apenas de GMA e peróxido apresentou um torque próximo ao do EVOH puro, porém ao ser adicionado o catalisador (E/G/Pe/Zn), foi observada uma redução do torque, que se manteve estável com o tempo.

Os resultados da reometria de torque sugerem que há um aumento de viscosidade em P/G/Pe, E/L/Zn e E/G/Pe e redução em P/L/Zn, P/G/Pe/Zn, E/L e E/G/Pe/Zn em relação aos polímeros puros. A variação do torque em relação ao puro é sempre maior nas misturas do PLA.

6.1.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As curvas obtidas por cromatografia de exclusão por tamanho para as amostras PLA *pellet* e moído estão apresentadas na Figura 6.2. Para as amostras PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn, processadas no reômetro de torque, as curvas obtidas estão apresentadas na Figura 6.3. Os valores de massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar ponderal média (\overline{M}_w) e polidispersividade de todas as amostras estão apresentados na Tabela 6.1. Foi possível observar uma redução discreta da massa molar (MM) com a moagem, em relação ao *pellet*. Ao processar o *pellet* em um misturador interno tipo HAAKE, foi observada uma maior queda na massa molar, provavelmente devido à degradação térmica deste polímero.

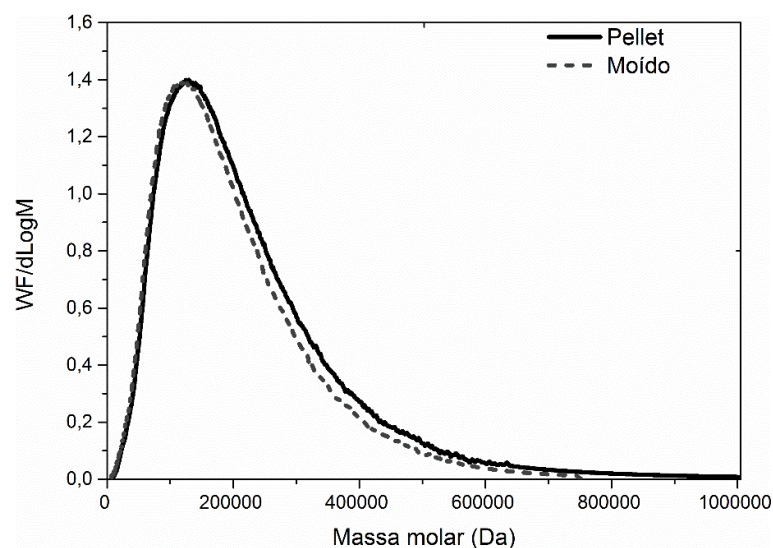


Figura 6.2 - Curvas de massa molar para o PLA 4032D *pellet* e moído

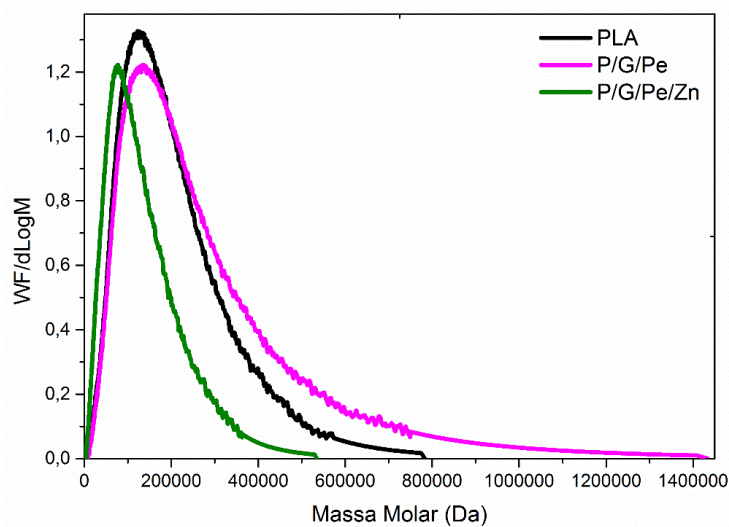


Figura 6.3 - Curvas de massa molar para as composições PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn processadas no Haake

A adição de GMA e peróxido ao PLA aumentou M_n e M_w em relação ao PLA puro, indicando que houve extensão de cadeia. A adição do estearato de zinco, por outro lado, levou a uma degradação das cadeias do PLA que impactou em uma redução de aproximadamente 40% nas massas molares numérica e ponderal média, em relação ao PLA puro. Sendo assim, a queda de torque observada no HAAKE com a adição de $ZnSt_2$ ao PLA foi devido à

degradação e redução da massa molar do PLA durante o processamento no estado fundido.

Tabela 6.1 - Dados de massa molar do PLA 4032D *pellet* e moído, e das composições PLA, P/G/Pe e P/G/Pe/Zn processadas no Haake

Amostra	Mn (Da)	Mw (Da)	PD
PLA <i>pellet</i>	95.538	150.289	1,61
PLA moído	85.027	138.483	1,63
PLA Haake	77.227	141.998	1,84
P/G/Pe	88.809	170.022	1,91
P/G/Pe/Zn	44.831	88.116	1,97

A análise de GPC das amostras P/L e P/L/Zn não foram feitas uma vez que o Lotader contém uma fração etilênica que não solubilizou no solvente utilizado (tetrahidrofurano). Porém, devido ao comportamento da curva P/L/Zn na reometria de torque, provavelmente o estearato de zinco também resultou na degradação do PLA nessa composição.

6.1.3 Reometria rotacional utilizando placas paralelas

Na Figura 6.4 estão apresentados os dados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA e as composições de PLA com os diferentes sistemas compatibilizantes, processados em um reômetro de torque. É possível observar um platô newtoniano para o PLA, P/L, P/L/Zn e P/G/Pe/Zn até pelo menos 10 s^{-1} . O P/G/Pe apresentou inicialmente um platô newtoniano até aproximadamente $0,3 \text{ s}^{-1}$ seguido de uma queda na viscosidade que foi seguida por um segundo platô. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da massa molar do PLA devido à enxertia do GMA e extensão de algumas cadeias. O segundo platô Newtoniano coincide com o platô do PLA. A viscosidade medida para amostras P/L/Zn e P/G/Pe/Zn foi muito inferior a viscosidade do PLA, de acordo com o que havia sido observado no reômetro de torque. A baixa viscosidade é atribuída a degradação das cadeias do PLA, como foi observado pela queda da massa molar na análise por GPC para a

amostra P/G/Pe/Zn. Pelo comportamento das curvas de viscosidade, na amostra P/L/Zn também ocorreu a degradação das cadeias de PLA.

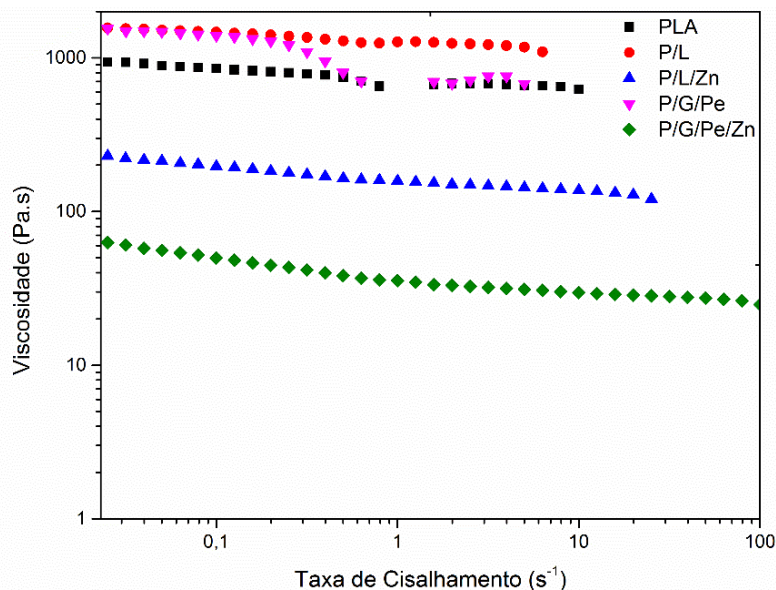


Figura 6.4 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para o PLA puro e sua mistura com os diferentes sistemas compatibilizantes

Os dados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o EVOH e as composições de EVOH com os diferentes sistemas compatibilizantes estão apresentados na Figura 6.5. O EVOH, E/L e E/L/Zn apresentam um platô newtoniano até aproximadamente 2 s^{-1} , o E/L/Zn apresentou uma viscosidade superior à do E/L, confirmando o que havia sido observado no reômetro de torque. As amostras E/G/Pe e E/G/Pe/Zn apresentaram queda na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento entre $0,01$ a 2 s^{-1} , com uma queda ainda mais acentuada após 2 s^{-1} . A viscosidade dessas amostras foi superior à do EVOH em toda a faixa de taxas de cisalhamento ensaiadas. Assim como no PLA, essa mudança no comportamento reológico do EVOH pode estar associada à extensão de cadeia provocada pela enxertia de grupos GMA na cadeia do EVOH. O peróxido se decompõem em radicais que abstraem o hidrogênio ligado ao carbono da hidroxila do EVOH, formando um macro radical EVOH que pode então reagir com a dupla ligação do monômero GMA [94]. O grupo epóxi do GMA enxertado

no EVOH pode reagir com as hidroxilas presentes na mistura, promovendo extensão de cadeia [95,96].

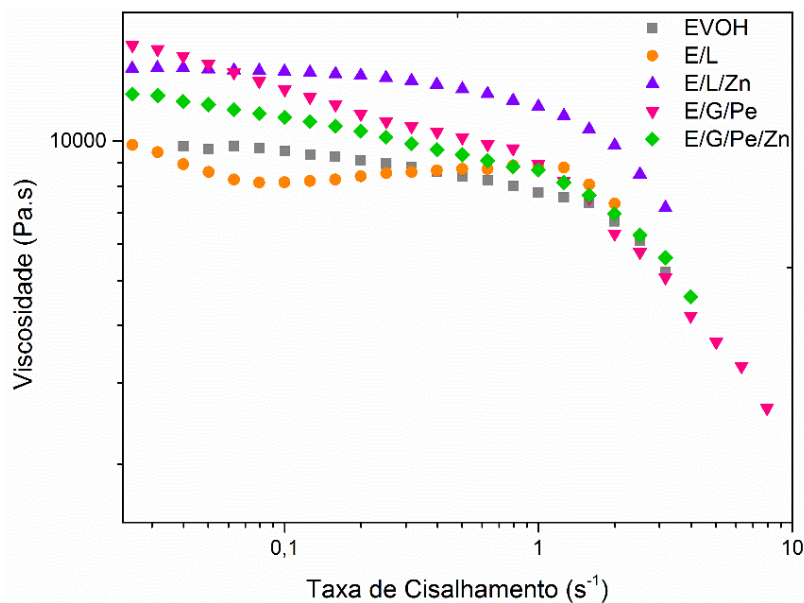


Figura 6.5 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para o EVOH puro e sua mistura com os diferentes sistemas compatibilizantes

Do estudo prévio foi possível concluir que o GMA e peróxido apresentaram boa interação tanto com o PLA quando com o EVOH. O PLA apresenta uma redução significativa da viscosidade na presença do estearato de zinco devido a degradação e redução da massa molar. A adição do Lotader resultou em um aumento na viscosidade do PLA, o que não foi observado para o EVOH. A viscosidade do EVOH foi superior quando foi adicionado Lotader e estearato de zinco, indicando uma maior reatividade. Com exceção das amostras com estearato de zinco, todas as composições apresentaram um torque estável a partir de 4 minutos no reômetro, indicando que as reações ocorrem em um período inferior a esse tempo. Para análise posterior das blendas, os resultados do estudo prévio serão relevantes por mostrarem que os compatibilizantes podem reagir tanto com a matriz quanto com a fase dispersa. Nas blendas, entretanto, outros aspectos são levados em consideração, como a disponibilidade de grupos reativos em cada polímero, proporção entre as fases e as temperaturas de fusão.

6.1.4 Caracterização da matéria prima

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os pellets moídos dos polímeros puros estão apresentadas na Figura 6.6. Os valores foram corrigidos utilizando a correção de Rabinowitch. É possível observar que o EVOH apresenta viscosidade superior à do PLA em toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada e em taxas de cisalhamento superiores a 1000 s^{-1} a curva do EVOH se aproxima a do PLA, ou seja, a diferença entre os valores de viscosidade em taxas maiores se torna menor.

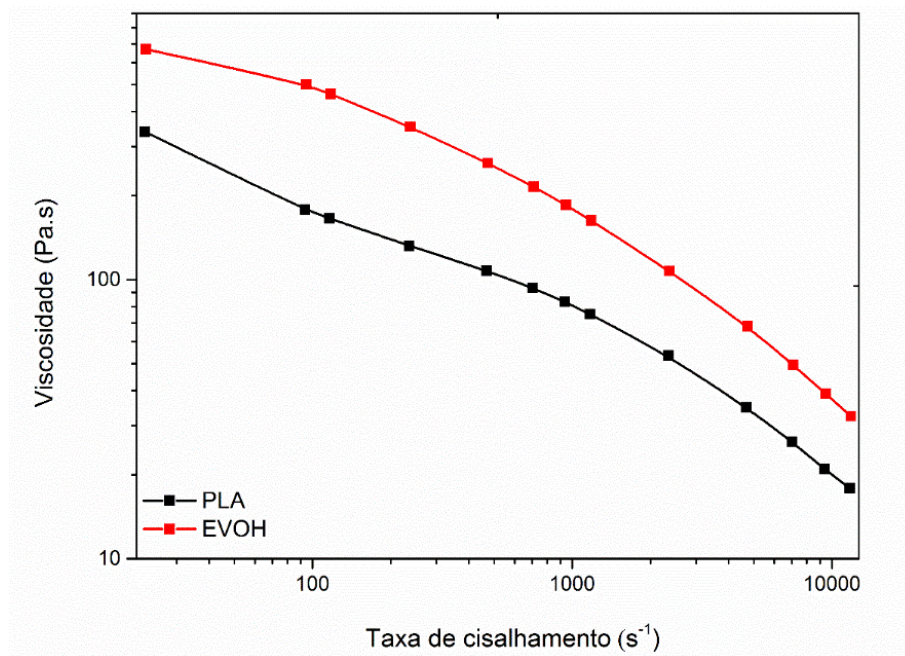


Figura 6.6 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os pellets moídos dos polímeros puros

Adotando o modelo de Cross, foi definida uma equação que descreve a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada um dos polímeros e, utilizando essas equações, foi calculada a razão de viscosidade (K) na taxa de cisalhamento máxima ($663,2 \text{ s}^{-1}$) e mínima ($30,5 \text{ s}^{-1}$) durante o processamento por extrusão. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 6.2 e é possível concluir que, para uma mistura apenas dos polímeros puros, a razão de viscosidades entre matriz e fase dispersa se mantém sem alterações significativas durante o processamento por extrusão.

Tabela 6.2 - Razão de viscosidades entre os materiais que compõe as blendas nas taxas de cisalhamento máxima e mínima do processo de extrusão

	$\dot{\gamma}_{min} (s^{-1})$	$\dot{\gamma}_{max} (s^{-1})$
	30,5	663,2
$\frac{\eta_{EVOH}}{\eta_{PLA}}$	2,40	2,45

A razão de viscosidades calculada na Tabela 6.2 será adotada para todas as blendas, uma vez que todos os componentes das blendas são adicionados simultaneamente na extrusora e, como mostrado no estudo prévio, possivelmente há reatividade do compatibilizante com os dois componentes da blenda.

6.2 Estudo dos filmes extrudados

Nos tópicos a seguir são apresentados os resultados da caracterização das blendas obtidas por extrusão. As blendas P3EGPeZn, P5EGPeZn e P10EGPeZn apresentaram uma viscosidade muito baixa durante o processamento. Como mostrado na Figura 6.4, o PLA apresentou uma viscosidade muito baixa quando misturado com GMA, peróxido e estearato de zinco, e, por isso, não foi possível a obtenção de filmes homogêneos dessas composições. O material obtido da extrusão dessas três composições foi prensado e as propriedades do filme prensado foram estudadas. Para comparar o efeito da prensagem nas propriedades, as composições P3EGPe, P5EGPe e P10EGPe também foram prensadas e suas propriedades comparadas com os filmes extrudados. No final da análise e discussão de cada um dos tópicos a seguir, com exceção das propriedades mecânicas, será apresentada a comparação entre as propriedades dos filmes prensados e extrudados.

6.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

Os ensaios de DSC foram realizados para análise do comportamento térmico e grau de cristalinidade das blendas e dos polímeros componentes das

blendas. Na Figura 6.7 são apresentadas as curvas do primeiro aquecimento para o PLA, EVOH e Lotader.

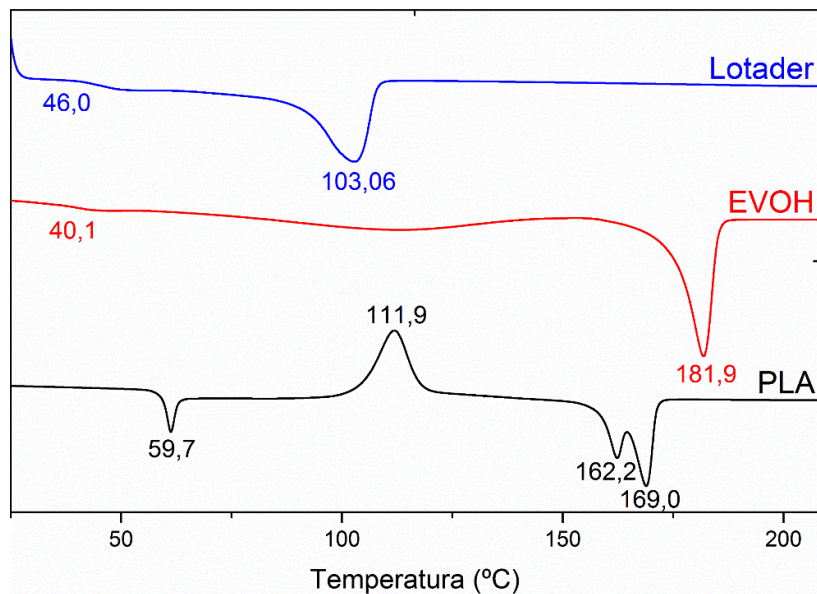


Figura 6.7 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento do PLA, EVOH e Lotader. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados e as temperaturas das transições estão identificadas.

O PLA e EVOH foram ensaiados na forma de filme e o Lotader foi ensaiado na forma de pellet. É possível observar para o PLA que a transição vítrea (T_g) não aparece como uma simples mudança de linha de base, mas com o aumento da temperatura a T_g é seguida imediatamente por um pico endotérmico em 59,7°C, que está relacionado a relaxação das macromoléculas, resultando em um aspecto de pico na T_g . Isso está relacionado ao estiramento durante o processamento para obtenção de um filme mono orientado, as moléculas estavam congeladas no estado vítreo em uma conformação não estável e, apenas após a T_g , essas moléculas possuem mobilidade suficiente para mover e alcançar uma conformação mais estável [97]. Na temperatura de 111,9 °C é observado um pico exotérmico para o PLA, correspondente à cristalização a frio. Esse polímero possui uma taxa de cristalização lenta durante o resfriamento, o que dificulta sua organização e, ao

fornecer energia térmica, as cadeias ganham mobilidade e cristalizam durante o aquecimento [98,99]. Aumentando a temperatura, são observados dois picos endotérmicos relacionados à fusão do PLA nas temperaturas de 162,2 e de 169,0 °C. A presença de picos de fusão é explicada pelo polimorfismo cristalino do PLA, que quando cristalizado entre 100 e 120 °C forma uma mistura das formas α e α' . Outra explicação dada a presença de dois picos na fusão do PLA é pelo modelo de fusão e recristalização, que sugere que os cristais pequenos e imperfeitos fundem e recristalizam em cristais mais perfeitos [99–102]. O EVOH apresenta Tg em 40,1 °C e um pico endotérmico de fusão em 181,9 °C. O Lotader apresenta Tg em 46,0 °C e fusão em 103,1 °C.

Na Figura 6.8 estão apresentadas as curvas de resfriamento para o PLA, EVOH e Lotader. Na curva do PLA não foi observado um pico exotérmico associado a cristalização, pois como dito anteriormente o PLA tem uma cinética lenta de cristalização e não cristalizou na taxa de resfriamento utilizada (10 °C/min). A Tg do EVOH não foi detectada no resfriamento, sendo observado apenas um pico exotérmico de cristalização em 163,8 °C. O Lotader apresentou Tg em 48,2°C e um pico exotérmico de cristalização em 89,4.

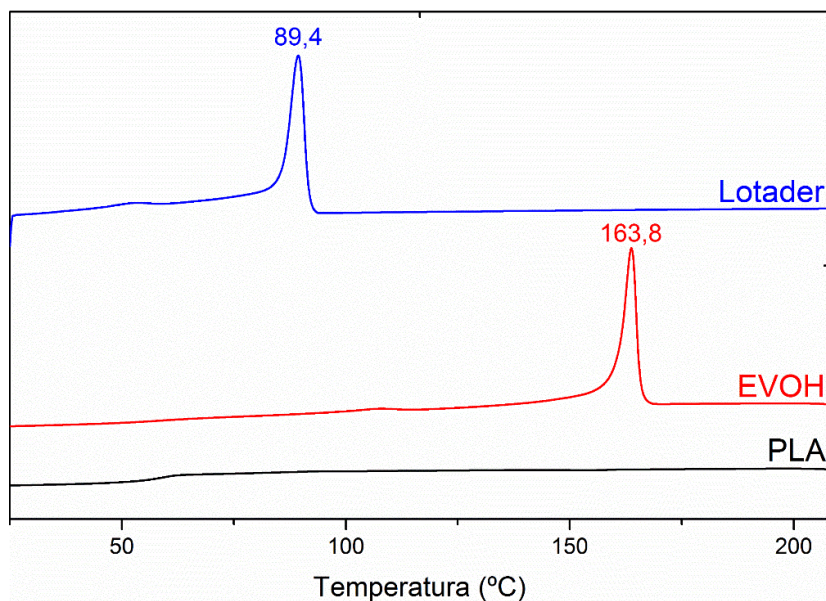


Figura 6.8 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento do PLA, EVOH e Lotader. As curvas estão deslocadas

verticalmente para melhor clareza dos resultados e as temperaturas das transições estão identificadas

Os valores de temperatura de transição vítrea, temperatura e entalpia de cristalização a frio, temperatura e entalpia de fusão cristalina e o grau de cristalinidade no 1º aquecimento de todas as composições estudadas estão apresentados na Tabela 6.3. As curvas do primeiro aquecimento das blendas não compatibilizadas estão apresentadas na Figura 6.9. O PLA e EVOH foram colocados novamente nessas figuras para comparação.

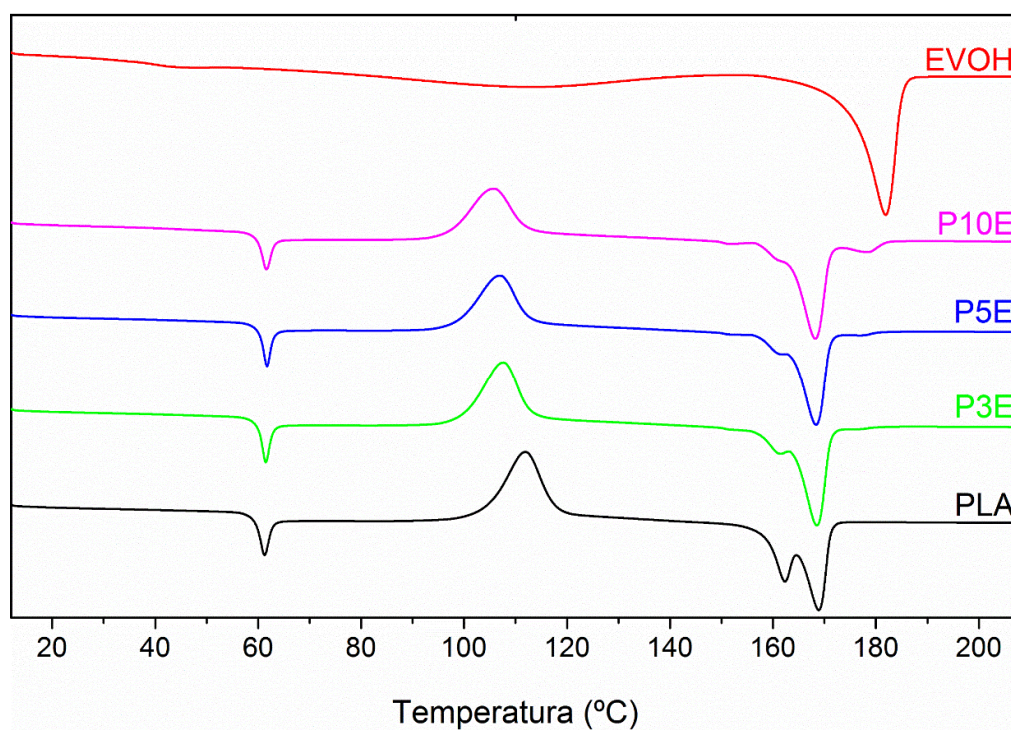


Figura 6.9 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento do PLA, EVOH e das blendas não compatibilizadas. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

Da literatura [12,14,25] sabe-se que mistura de PLA com EVOH leva a formação de uma blenda imiscível, porém não são observados duas transições de linha de base associadas a transição vítrea nas blendas possivelmente por dois motivos. O primeiro é que diferença entre as temperaturas de transição vítrea da matriz e da fase dispersa é inferior a 20°C, impossibilitando a

identificação da imiscibilidade pela análise da Tg [103]. O segundo é que a fração volumétrica da fase dispersa é muito pequena. Sendo assim, algumas transições não são identificadas devido a sensibilidade do equipamento. Assim como no PLA puro, as blendas apresentam um pico endotérmico de relaxação após a Tg devido a tensões residuais do processamento.

O pico exotérmico de cristalização a frio do PLA encontra-se levemente deslocado para temperaturas menores nas blendas, indicando que a cristalização durante o aquecimento pode ter sido facilitada pela presença da fase dispersa [59,82]. O pico de T_{m1} é menos pronunciado nas blendas, quando comparados ao do PLA puro. Isso pode indicar que os cristais presentes nessas amostras eram mais perfeitos do que os do PLA puro, uma vez que eles fundiram majoritariamente em T_{m2} e, como é possível observar na Tabela 6.3, a T_{m2} das blendas é muito próxima a do PLA puro [100,104]. A cristalinidade do polímero matriz, nas blendas não compatibilizadas, foi pequena, porém superior à do PLA puro, que é praticamente amorfo nas condições de resfriamentos fornecidas no processamento. A fração cristalina aumenta com o aumento do teor de EVOH, reforçando que a fase dispersa pode estar facilitando a cristalização do PLA. Possivelmente, a redução da massa molar do PLA, devido à degradação induzida pelo EVOH, apresentada por Gui e colaboradores [14], contribuiu para o aumento da cristalinidade.

Na taxa de aquecimento utilizada, não foi detectado o pico de fusão do EVOH na amostra P3E. Para a amostra P5E, ele aparece como um ombro após a curva de fusão do PLA e foi feita a deconvolução desses picos para um cálculo mais preciso da entalpia de fusão e cristalinidade. Na amostra com 10% de EVOH esse pico aparece mais nítido, indicando que sua ausência na amostra com 3% de fase dispersa pode estar relacionada ao limite da sensibilidade do equipamento. Pela Tabela 6.3 é possível observar também que o pico de fusão do EVOH foi deslocado para temperaturas menores nas blendas e que o PLA afeta negativamente a cristalinidade do EVOH. Esse comportamento pode ser devido a uma maior dificuldade de cristalização do EVOH com a formação do PLA-g-EVOH ou devido ao aumento da massa

molar. A fração cristalina do EVOH aumenta com o aumento do teor do componente na blenda, como apresentado na Figura 6.10.

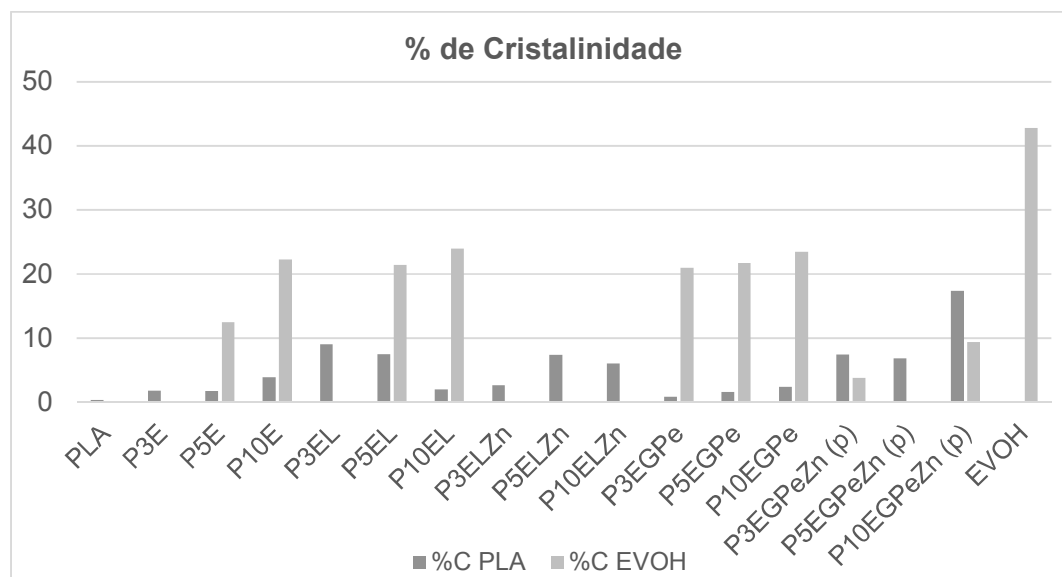


Figura 6.10 - Gráfico apresentando os valores de cristalinidade das amostras

As curvas de resfriamento das amostras não compatibilizadas estão apresentadas no APÊNDICE A. Para essas três blendas, durante o resfriamento, foram observadas somente o pico de cristalização (T_c) do EVOH, os valores estão apresentados na Tabela 6.4. Como dito anteriormente, o PLA apresenta uma cinética de cristalização lenta e não cristalizou na taxa de resfriamento adotada ($10\text{ }^\circ\text{C/min}$).

As curvas de DSC do primeiro aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com Lotader, com e sem o catalisador ZnSt_2 estão apresentadas na Figura 6.11. O comportamento das blendas apenas com o Lotader é muito semelhante ao das blendas não compatibilizadas. De acordo com a curva de aquecimento do Lotader, apresentada na Figura 6.7, seria esperado um pico endotérmico da fusão do Lotader em $103,06\text{ }^\circ\text{C}$, porém esse evento se sobrepõe ao pico exotérmico de cristalização a frio do PLA. Sendo assim, a entalpia de cristalização a frio calculada ($\Delta H_{ccCal.}$) é, na realidade, uma combinação dessas duas contribuições, que tem sinais opostos, portanto: $\Delta H_{ccCal.} = |\Delta H_{cc}| - |\Delta H_{mLot}|$. Isso faz com que a fração cristalina do PLA

apresentada na Tabela 6.3, calculada pela equação 5.3, talvez seja maior do que a real.

As amostras compatibilizadas com o Lotader e com o catalisador $ZnSt_2$ apresentaram uma temperatura de cristalização a frio próxima a do PLA puro, apesar de uma provável degradação do PLA na presença do estearato, conforme já mencionado. Assim como para o PLA, para essas amostras são observados dois picos endotérmicos relacionados à fusão do PLA, indicando a presença de cristais imperfeitos. Nessas condições de aquecimento, o pico do EVOH não apareceu. Os domínios de EVOH nas blendas com estearato são da dimensão de 150 a 170 nm, como será mostrado no capítulo 6.2.3 (morfologia), o que pode ter dificultado a cristalização da fase dispersa [51].

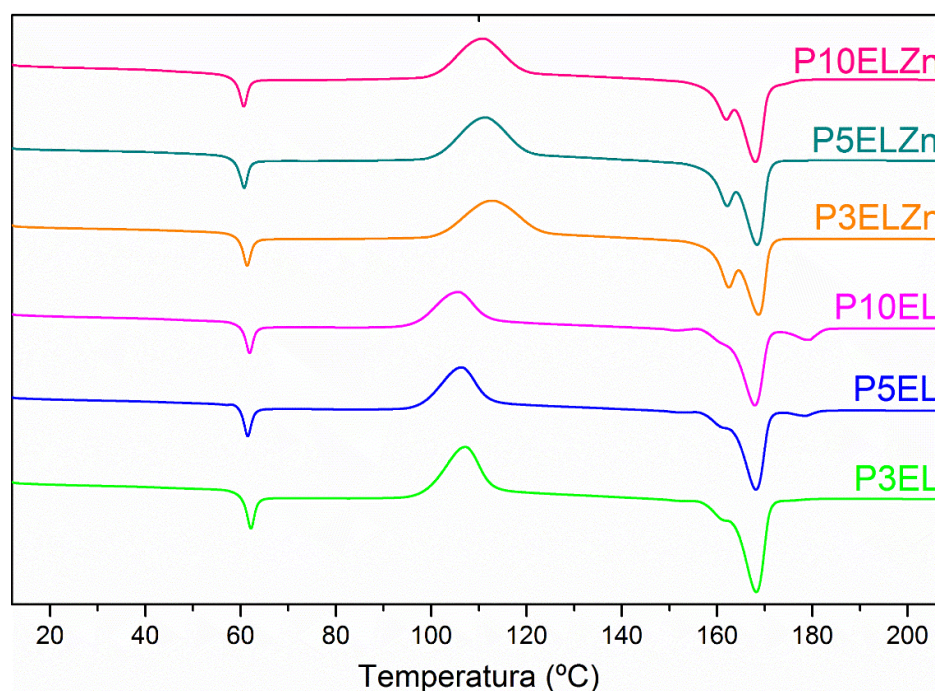


Figura 6.11 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas Lotader, com e sem o catalisador $ZnSt_2$. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

As curvas do resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com Lotader, com e sem o catalisador $ZnSt_2$ estão apresentadas na Figura 6.12.

Nas blendas apenas com o Lotader é observado um pico exotérmico da cristalização do EVOH (aproximadamente 160°C). Esse pico foi deslocado para temperaturas levemente menores nas blendas, em comparação ao EVOH puro, e a fração cristalina observada foi de 8,9% para a amostra P3E e aumentou com o aumento da concentração de fase dispersa na blenda até 26,9% na blenda P10E, porém ainda muito inferior à cristalinidade de 38,3% do EVOH puro. Em temperaturas entre 89 e 95 °C nas blendas foi observado um segundo pico exotérmico. Esse pico pode ser atribuído à cristalização do Lotader, que ocorre em 89,4 °C neste componente puro, ou à cristalização do PLA, que não ocorre no PLA puro nesta taxa de resfriamento, porém pode ter sido facilitada pela presença do compatibilizante e da fase dispersa, podendo também este pico ser uma contribuição desses dois fenômenos. Wu e colaboradores reportaram um pico exotérmico largo em 93 °C para o PLA 4032D puro, cristalizado a partir do fundido a uma taxa de 5 °C/min [82]. Na Tabela 6.4 esses valores foram associados à cristalização do Lotader, uma vez que eles ocorrem em temperaturas mais próximas à desse evento.

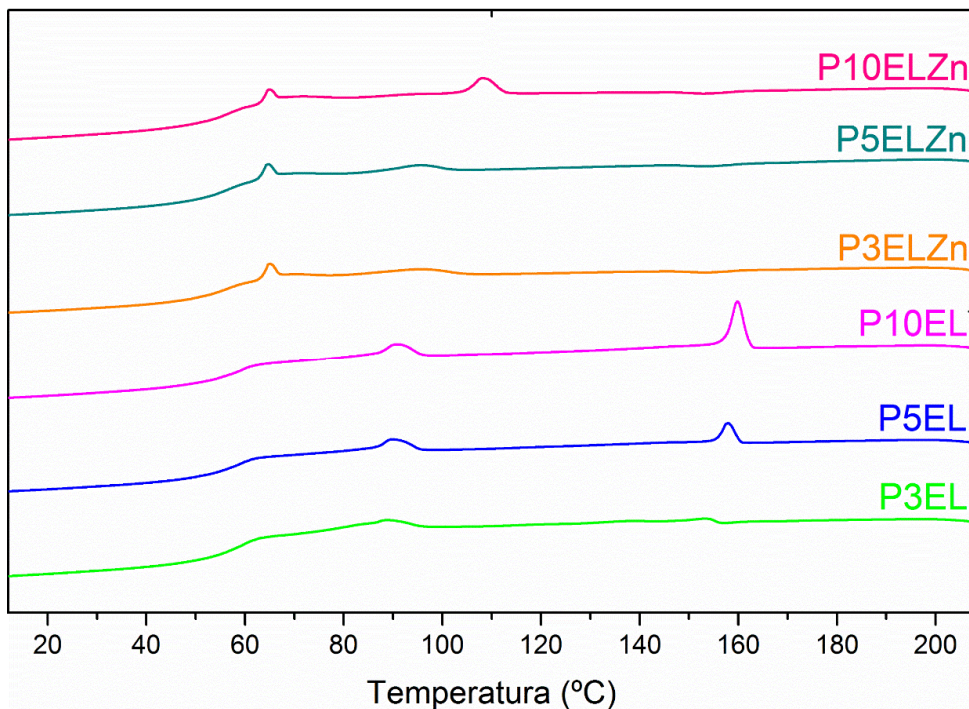


Figura 6.12 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas Lotader, com e sem

ZnSt₂. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

Ainda na Figura 6.12, nas amostras compatibilizadas com Lotader e o ZnSt₂ não é observado o pico de cristalização do EVOH. Nas blendas, são observados picos exotérmicos largos, em 95,6 °C para a amostra P3ELZn, 95,3 °C para a amostra P5ELZn e 108,2 °C para a amostra P10ELZn. Na literatura [105], o ZnSt₂ é reportado como um agente nucleante e, portanto, pode ter atuado facilitando o processo de cristalização do PLA e fazendo com que esse ocorresse em temperaturas mais elevadas no resfriamento.

As curvas de DSC do primeiro aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem o ZnSt₂, estão apresentadas na Figura 6.13. Nas blendas compatibilizadas apenas com GMA e peróxido, o pico de cristalização a frio do PLA ocorreu em temperaturas mais baixas do que a observada para o PLA puro. Na literatura é reportado que o GMA pode atuar como agente nucleante para a cristalização do PLA [54,60]. São observados dois picos de fusão para essas blendas, em temperaturas menores do que os picos encontrados para o PLA puro, indicando que os cristais, majoritariamente formados durante o aquecimento, eram termicamente menos estáveis do que os formados para o PLA [104]. Isto pode indicar que a formação de lamelas foi dificultada pela presença do GMA enxertado nas cadeias de PLA, o que é corroborado pela baixa cristalinidade do PLA [54,60]. O pico de fusão do EVOH ocorreu em temperaturas menores do que as observadas para o EVOH puro e a cristalinidade reduziu aproximadamente pela metade.

Para as amostras P3EGPeZn(p) e P10EGPeZn(p), apresentadas na Figura 6.13, o pico exotérmico de cristalização a frio do PLA é largo e ocorre em temperaturas menores que a do PLA puro, reforçando que o ZnSt₂ e o GMA podem atuar como nucleante, facilitando a cristalização do PLA e fazendo com que, dadas as mesmas condições, ela ocorra em temperaturas mais baixas durante o aquecimento. Nessas amostras também é observado um pico exotérmico (ombro) próximo ao pico de fusão do PLA. Na literatura [59,99] esse

evento é reportado também como uma reorganização estrutural das cadeias de PLA que estavam intimamente ligadas à fase cristalina e não tiveram mobilidade para se reorganizar em temperaturas menores. Só é observado um pico de fusão do PLA para essas blendas e este ocorre em temperaturas menores que a do PLA puro, indicando cristais menos perfeitos e termodinamicamente mais instáveis, podendo estar associado à degradação da matriz e a presença de mais finais de cadeia. O pico de fusão do EVOH foi deslocado em 10 °C e a cristalinidade para esse sistema foi a menor observada, indicando que a presença do $ZnSt_2$ afetou negativamente a cristalização do EVOH. Para a amostra P5EGPeZn(p), era esperado um comportamento similar ou intermediário ao observado para as amostras com 3 e 10% de EVOH, porém essa blenda apresentou um pico de cristalização a frio mais estreito e em uma temperatura mais elevada. Não foi observado o pico exotérmico de reorganização antes da fusão e foram observados dois picos de fusão. O pico da fusão do EVOH não foi observado nessa amostra.

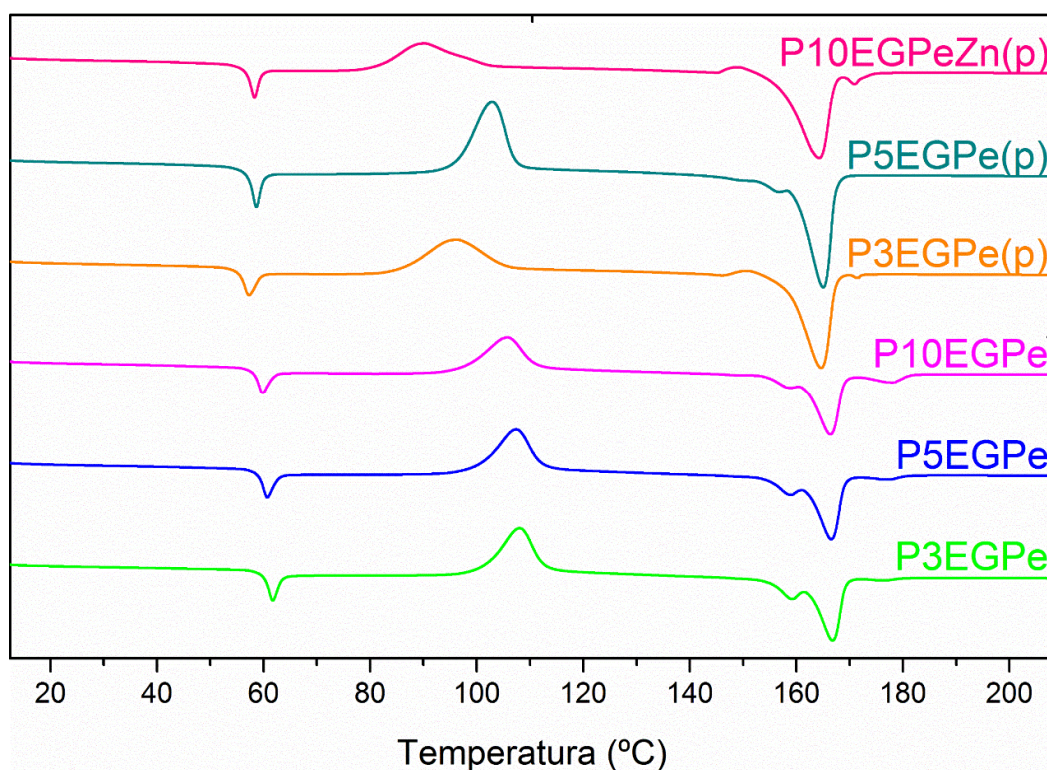


Figura 6.13 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e

sem o catalisador $ZnSt_2$. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

As curvas de DSC do resfriamento das amostras com GMA e peróxido, com e sem $ZnSt_2$, estão apresentadas Figura 6.14. Para as amostras sem $ZnSt_2$, foi observado o pico de cristalização do EVOH em aproximadamente 155 °C. Essa temperatura é menor que a do EVOH puro, o que novamente dá indícios que a cristalização do EVOH é dificultada nesse sistema. Sem o $ZnSt_2$ não é observado o pico exotérmico de cristalização do PLA, porém com a adição deste componente, são observados picos nas temperaturas de 92,2 °C para amostra P3EGPeZn(p), 93,3°C para P5EGPeZn(p) e 103,1 °C para P10EGPeZn(p). Esse é um indício que o $ZnSt_2$ está atuando como agente nucleante e facilitando a cristalização do PLA no resfriamento. Assim como no outro sistema contendo $ZnSt_2$, não foi observado pico de cristalização para o EVOH nessa taxa de resfriamento.

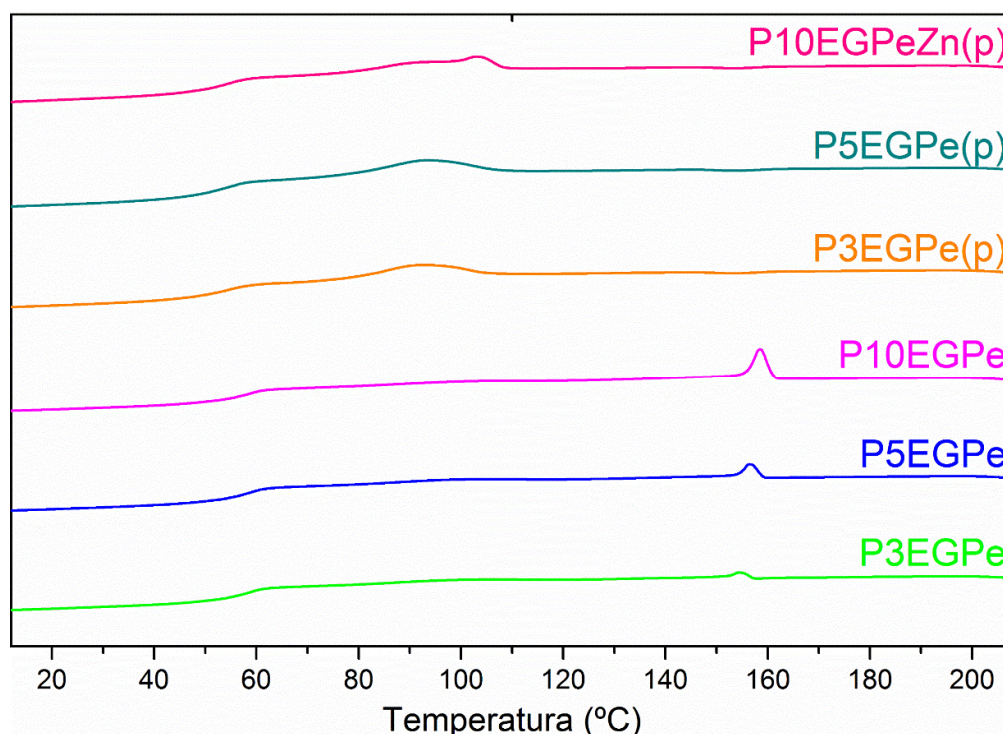


Figura 6.14 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e

sem o catalisador $ZnSt_2$. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

Na Figura 6.15 são comparadas as curvas das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e depois da prensagem. A maior diferença é que, nas amostras prensadas, devido ao aquecimento fornecido, as cadeias que estavam em uma conformação não estável no estado vítreo conseguem se reorganizar em uma conformação mais estável, sendo assim não é mais observado um pico endotérmico após a T_g , referente a relaxação destas moléculas. O gráfico do resfriamento dessas amostras está apresentado no APÊNDICE A.

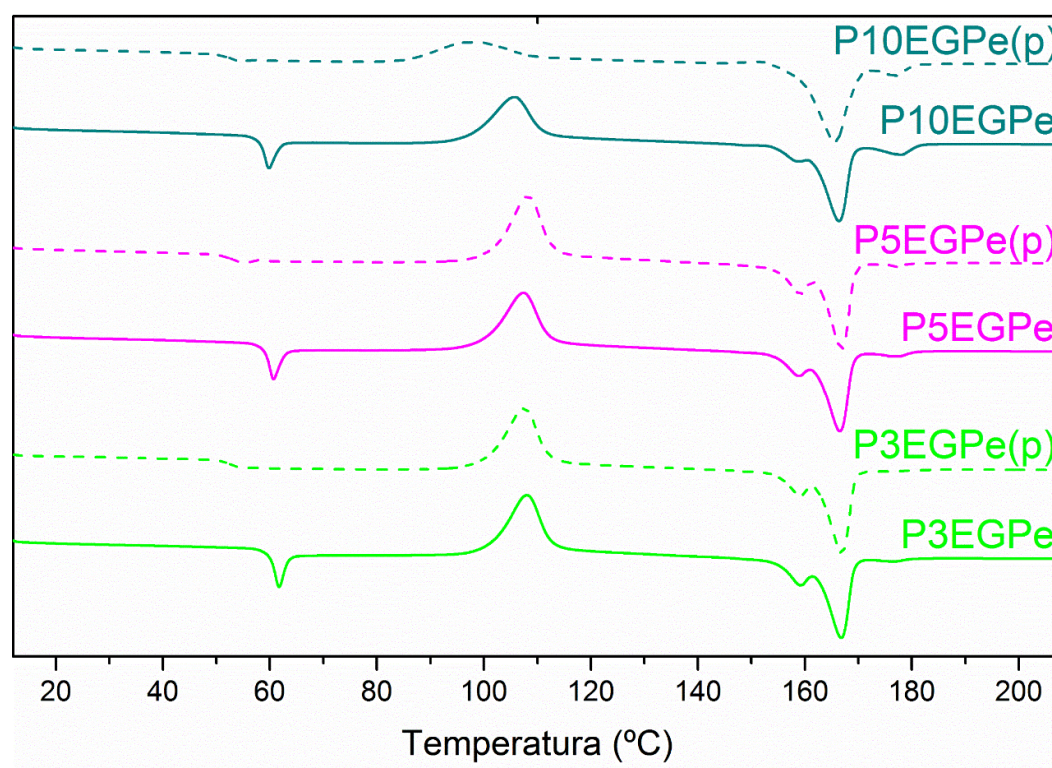


Figura 6.15 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o 1º aquecimento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e sem a etapa de prensagem. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

Tabela 6.3 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura e entalpia de cristalização a frio (T_{cc} e ΔH_{cc}), temperatura e entalpia de fusão cristalina (T_m e ΔH_{Tm}) e o grau de cristalinidade (X_c) das composições estudadas no 1º aquecimento a 10 °C/min

Amostra	T_g (°C)	PLA						EVOH		
		T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{Tm} (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	ΔH_{Tm} (J/g)	X_c (%)
PLA	59,7	111,9	37,3	162,2	169,0	37,6	0,4	-	-	-
P3E	60,2	107,6	30,3	161,0	168,5	31,9	1,8	-	-	-
P5E	60,4	106,9	28,2	161,0	168,5	29,7	1,7	176,6	1,0	12,5
P10E	60,1	105,5	26,6	162,0	168,2	29,8	3,9	177,9	3,7	22,2
P3EL	60,7	107,1	26,7*	-	168,2	34,4	9,1	-	-	-
P5EL	60,1	106,2	22,2*	-	167,9	28,3	7,5	177,8	1,7	21,4
P10EL	60,5	105,6	24,8*	-	168,0	26,3	2,0	178,6	3,7	24,0
P3ELZn	60,0	112,6	31,5	162,8	168,4	33,8	2,6	-	-	-
P5ELZn	59,4	111,2	30,2	162,7	168,1	36,3	7,4	-	-	-
P10ELZn	59,2	110,7	29,8	162,5	167,8	34,6	6,1	-	-	-
P3EGPe	60,3	108,0	26,0	160,2	166,4	26,8	0,9	175,9	1,0	21,0
P5EGPe	59,4	107,5	25,8	160,4	166,2	27,2	1,6	176,3	1,8	21,7
P10EGPe	58,6	105,7	25,2	158,3	166,1	27,2	2,4	176,9	3,8	23,5
P3EGPeZn (p)	56,0	95,9	29,6	-	163,7	36,3	7,4	171,5	0,2	3,8
P5EGPeZn (p)	57,4	102,9	38,1	156,4	164,5	44,1	6,9	-	-	-
P10EGPeZn (p)	57,0	89,8	24,3	-	163,1	38,7	17,4	171,4	1,5	9,4
EVOH	40,1	-	-	-	-	-	-	181,9	67,6	42,8
P3EGPe (p)	53,2	107,5	27,4	160,3	166,6	28,2	0,9	-	-	-
P5EGPe (p)	53,0	108,3	28,0	159,2	166,9	31,8	4,3	177,6	1,5	18,4
P10EGPe (p)	53,2	98,2	16,6	-	165,6	30,5	16,7	177,0	5,6	34,2

*Nessas blendas $\Delta H_{cc} = \Delta H_{ccCal} = |\Delta H_{cc}| - |\Delta H_{mLot}|$.

Tabela 6.4 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura e entalpia de cristalização (T_c e ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c) das composições estudadas no resfriamento a 10 °C/min

Amostra	T_g (°C)	PLA			EVOH			Lotader	
		T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PLA	59,3	-	-	-	-	-	-	-	-
P3E	59,5	-	-	-	154,3	1,0	20,3	-	-
P5E	59,3	-	-	-	156,7	1,6	19,2	-	-
P10E	59,6	-	-	-	159,4	3,8	23,3	-	-
P3EL	60,0	-	-	-	153,2	0,4	8,9	95,4	1,1
P5EL	58,8	-	-	-	158,1	1,6	20,4	89,7	1,6
P10EL	59,5	-	-	-	159,8	4,1	26,9	90,7	1,7
P3ELZn	56,7	95,6	1,8	2,1	-	-	-	-	-
P5ELZn	57,0	95,3	1,3	1,5	-	-	-	-	-
P10ELZn	56,9	108,2	2,0	2,6	-	-	-	-	-
P3EGPe	59,3	-	-	-	154,5	1,2	24,5	-	-
P5EGPe	59,0	-	-	-	156,6	1,5	18,2	-	-
P10EGPe	58,8	-	-	-	158,5	3,8	23,4	-	-
P3EGPeZn (p)	54,0	92,2	5,9	6,6	-	-	-	-	-
P5EGPeZn (p)	55,7	93,3	6,0	6,9	-	-	-	-	-
P10EGPeZn (p)	55,4	103,1	4,7	5,6	-	-	-	-	-
EVOH	-	-	-	-	163,8	60,4	38,3	-	-
P3EGPe (p)	59,7	-	-	-	151,9	1,2	23,7	-	-
P5EGPe (p)	58,9	-	-	-	152,3	1,7	20,3	-	-
P10EGPe (p)	58,9	-	-	-	157,4	4,5	27,7	-	-

De maneira geral a formação de blendas PLA/EVOH levou a um aumento na cristalinidade do PLA e a uma redução na cristalinidade do EVOH. O estearato de zinco possivelmente atuou como nucleante e a cristalinidade do PLA nas blendas contendo ZnSt₂ se manteve, apesar da provável degradação na matriz. Nas blendas sem o estearato foi observado que a prensagem aliviou as tensões.

6.2.2 Análise do comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento

Para melhor compreender a morfologia da blenda obtida a partir de mistura no estado fundido (microrreologia) é necessário o entendimento da sequência em que ocorre a fusão dos componentes das blends, apresentada na Figura 6.16. Como visto pelo DSC, o PLA ($T_{m,PLA}=169,0^{\circ}C$) funde em uma temperatura menor do que o EVOH ($T_{m,EVOH}=181,9^{\circ}C$). O Lotader funde em temperaturas ainda menores ($T_{m,Lot}=103,06^{\circ}C$). O monômero GMA é líquido a temperatura ambiente e o peróxido, adicionado na forma sólida, se decompõe termicamente em $90^{\circ}C$ (dado obtido do DataSheet do material) e possui um tempo de meia vida de apenas 29,8s (calculado no APÊNDICE B). Da literatura, o estearato de zinco funde em $128^{\circ}C$ [92]. Desta forma, como no protocolo de mistura todos os componentes foram adicionados simultaneamente na extrusora, os compatibilizantes entraram em contato primeiro com as moléculas do PLA no estado fundido. Nas blends compatibilizadas com GMA e peróxido, isso pode levar a uma preferência da enxertia do GMA na cadeia do PLA (PLA-g-GMA), uma vez que o tempo de meia vida do peróxido é curto. Essa cadeia enxertada vai possuir o grupo reativo epóxi, que pode reagir tanto com os finais de cadeia do PLA, levando a uma extensão da cadeia, quanto com os grupos hidroxila presentes em toda a cadeia do EVOH, formando o copolímero PLA-g-EVOH. Nos sistemas com Lotader também haverá o contato do compatibilizante primeiramente com a matriz no estado fundido. Os anéis epóxi do Lotader irão reagir com os finais de cadeia do PLA, mas como existem múltiplos grupos GMA enxertados em uma cadeia do compatibilizante, poderá haver a reação de outro anel epóxi de uma mesma cadeia com os grupos hidroxila do EVOH, levando a formação de PLA-g-EVOH, mas também existe a possibilidade da extensão da cadeia do PLA. Conforme previsto na microrreologia, a razão de viscosidades é um fator importante para determinação da morfologia final. As reações que ocorrem durante o processamento podem mudar a viscosidade da matriz e/ou da fase dispersa, alterando a razão de viscosidades e impactando de maneira positiva ou negativa o processo de quebra das partículas.

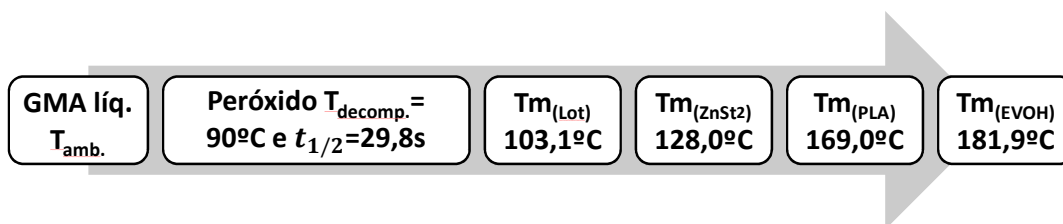


Figura 6.16 - Sequência de fusão no processamento

A Figura 6.17 apresenta a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros puros e blendas não compatibilizadas. O PLA apresenta um platô Newtoniano para taxas mais baixas de cisalhamento até 10 s^{-1} . O EVOH apresenta uma viscosidade superior à do PLA ($\eta_{o(EVOH)} = 11237\text{Pa.s}$ e $\eta_{o(PLA)} = 1319\text{Pa.s}$) e o comportamento muda para pseudoplástico em taxas de cisalhamento menores, a partir de 1 s^{-1} já é observada uma tendência de queda acentuada da viscosidade.

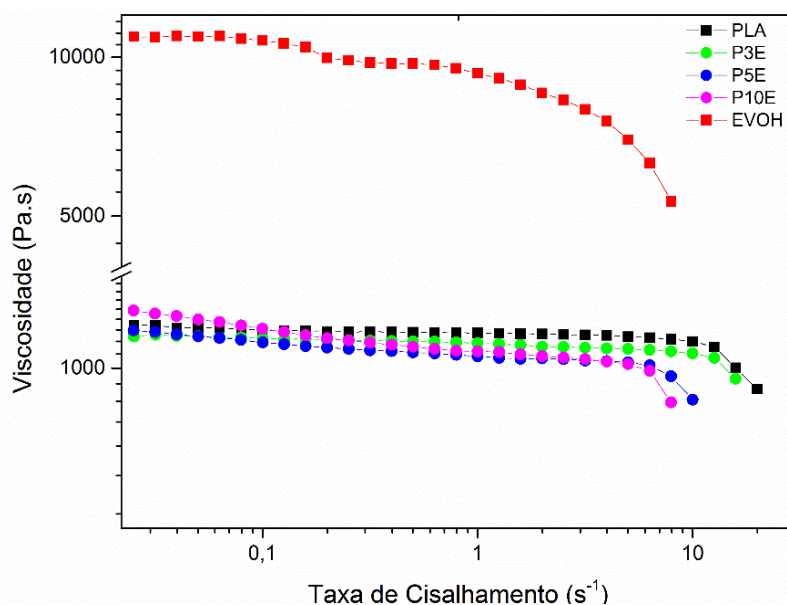


Figura 6.17 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para os polímeros puros e blendas não compatibilizadas

Para as blendas não compatibilizadas, a viscosidade cai constantemente com o aumento da taxa de cisalhamento. Quanto maior o teor de EVOH, maior o η_o e maior a queda observada na viscosidade ($\eta_{o(P3E)} = 1246\text{Pa.s}$, $\eta_{o(P5E)} = 1350\text{Pa.s}$ e $\eta_{o(P10E)} = 2096\text{Pa.s}$). Já foi reportado na literatura que o

EVOH promove a degradação do PLA por reações de transesterificação e leva a uma redução na viscosidade das blendas, apresentado na Figura 3.11 [14]. Como os valores de viscosidade estão reduzindo durante o ensaio, isso pode ser um indicativo de que o processo degradativo continuou durante o ensaio. Para as blendas não compatibilizadas, o comportamento mudou para pseudoplástico em taxas de cisalhamento e viscosidades menores do que as observadas para o PLA, a variação foi maior na medida em que se aumentou a concentração do EVOH.

Na Figura 6.18 são apresentadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para os polímeros puros e blendas compatibilizadas com Lotader, com e sem ZnSt₂. As blendas compatibilizadas com Lotader sem ZnSt₂ apresentaram η_o superiores a observada para o PLA ($\eta_o(P3EL)=1405\text{Pa.s}$, $\eta_o(P5EL)=1750\text{Pa.s}$ e $\eta_o(P10EL)=2384\text{Pa.s}$). A viscosidade foi maior para as blendas contendo maior concentração de EVOH, indicando que reações ocorreram na presença do Lotader, o que aumentou a contribuição do EVOH na viscosidade das blendas, quando comparado as blendas não compatibilizadas.

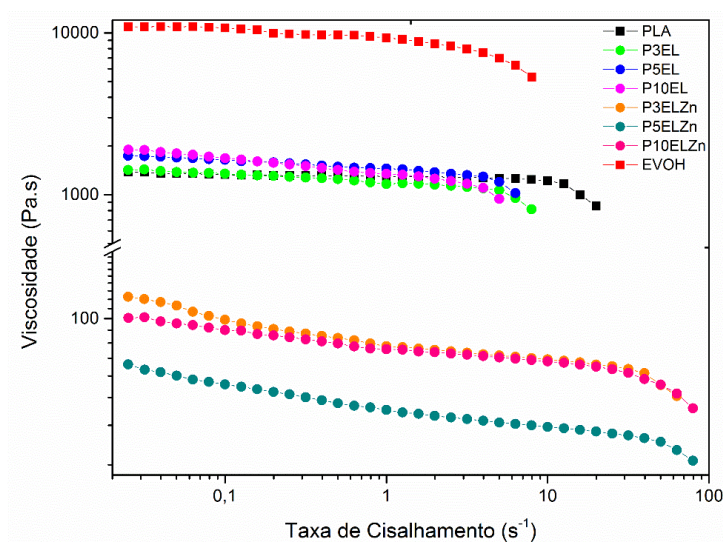


Figura 6.18 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para os polímeros puros e blendas compatibilizadas com Lotader, com e sem ZnSt₂

Assim como nas blendas não compatibilizadas, foi observada uma queda na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando que o processo degradativo também continuou ocorrendo nessas blendas, e o comportamento mudou de newtoniano para pseudoplástico em taxas de cisalhamento menores que a observada para o PLA. As blendas compatibilizadas com Lotader e ZnSt₂ apresentaram viscosidades muito baixas, próximas a 100Pa.s. Conforme mostrado anteriormente nas análises por GPC, provavelmente a queda intensa de viscosidade reflete degradação.

Os dados do comportamento reológico em baixas taxas de cisalhamento dos polímeros puros e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem ZnSt₂, estão apresentados na Figura 6.19. As blendas sem ZnSt₂ apresentaram viscosidades intermediárias entre o PLA e o EVOH ($\eta_{o(P3EGPe)}=3727\text{Pa.s}$, $\eta_{o(P5EGPe)}=4100\text{Pa.s}$ e $\eta_{o(P10EGPe)}=4172\text{Pa.s}$).

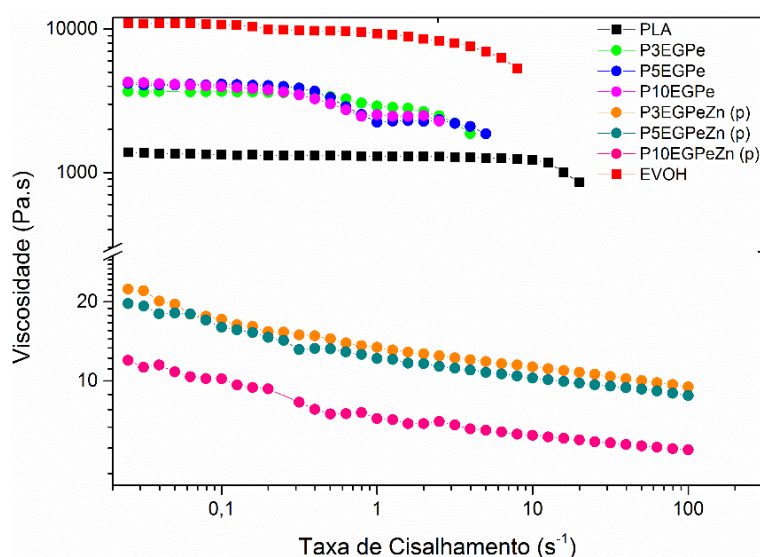


Figura 6.19 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento para os polímeros puros e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem ZnSt₂

Assim como observado no estudo prévio para a composição P/G/Pe, as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido apresentaram um platô newtoniano até aproximadamente 0,3 s⁻¹, uma queda na viscosidade seguida de um segundo platô, porém agora com a presença do EVOH na mistura este segundo platô não se encontra mais em viscosidades próximas a da matriz.

Isso dá indícios de que houve reações de extensão de cadeia, levando ao aumento da massa molar, como havia sido observado por cromatografia para a composição P/G/Pe. Como discutido no início do capítulo, o GMA e peróxido vão estar primeiro em contato com o PLA durante o processamento, aumentando a probabilidade da enxertia do monômero na matriz formando PLA-g-GMA. Mas o epóxi poderá reagir com as hidroxilas do EVOH e a maior viscosidade do segundo platô indica que essas reações podem ter ocorrido, formando PLA-g-EVOH. As blendas com adição de ZnSt₂ apresentaram viscosidades muito baixas em toda a faixa de taxa de cisalhamento ensaiada, indicando redução da massa molar devido a degradação da matriz PLA, como havia sido observado nas análises por GPC. Vale ressaltar que, além do processo de extrusão, essas blendas foram submetidas a uma segunda etapa de processamento, a prensagem, que pode ter contribuído para uma redução ainda maior na viscosidade dessas blendas.

Na Figura 6.20 estão apresentados os dados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 185°C para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem.

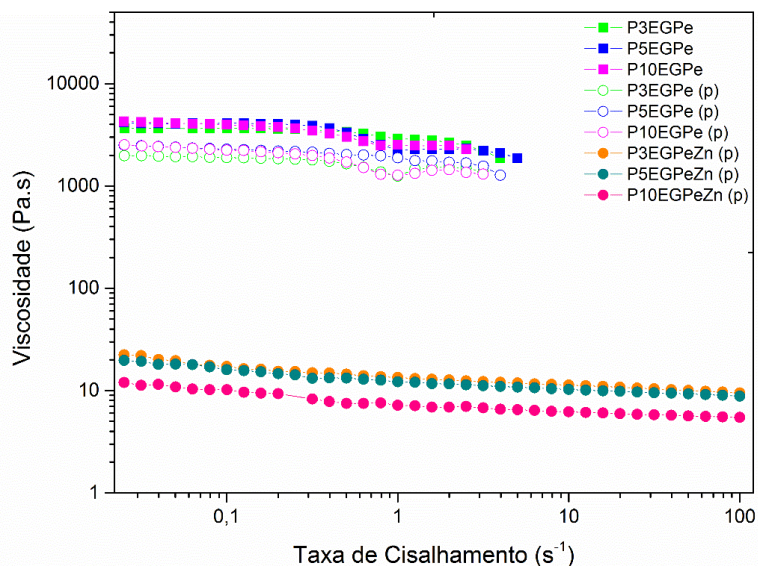


Figura 6.20 - Viscosidade vs. taxa de cisalhamento a 185°C para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

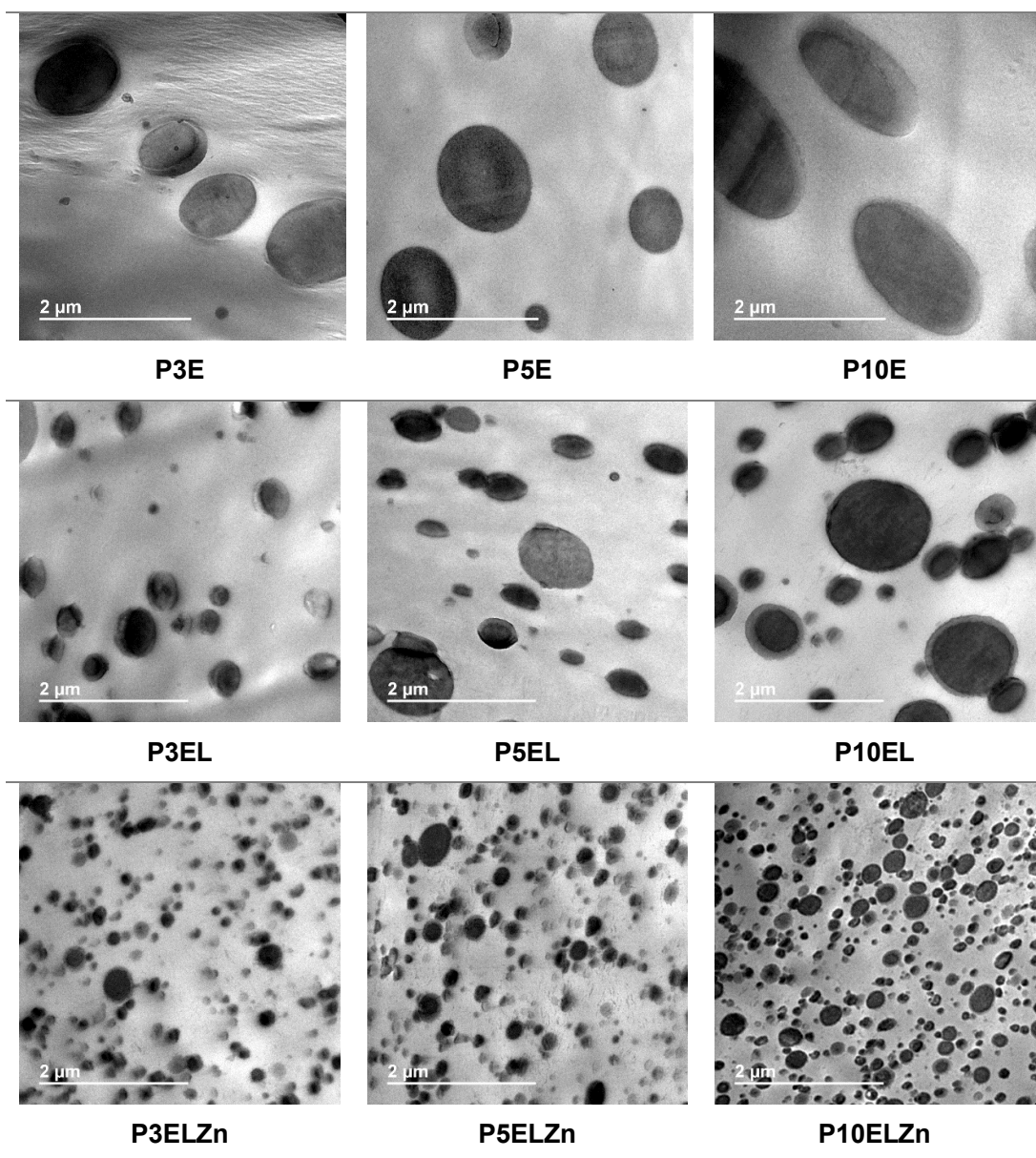
A prensagem resultou em uma redução da viscosidade dessas blendas, porém o comportamento da curva se manteve. Essa redução na viscosidade é compreensível, uma vez que a amostra foi submetida a um segundo ciclo térmico, com pressão e em uma atmosfera oxidante. Sendo assim, a viscosidade das blendas compatibilizadas com GMA, peróxido e ZnSt₂ pode ter sido reduzida ainda mais pela etapa de prensagem.

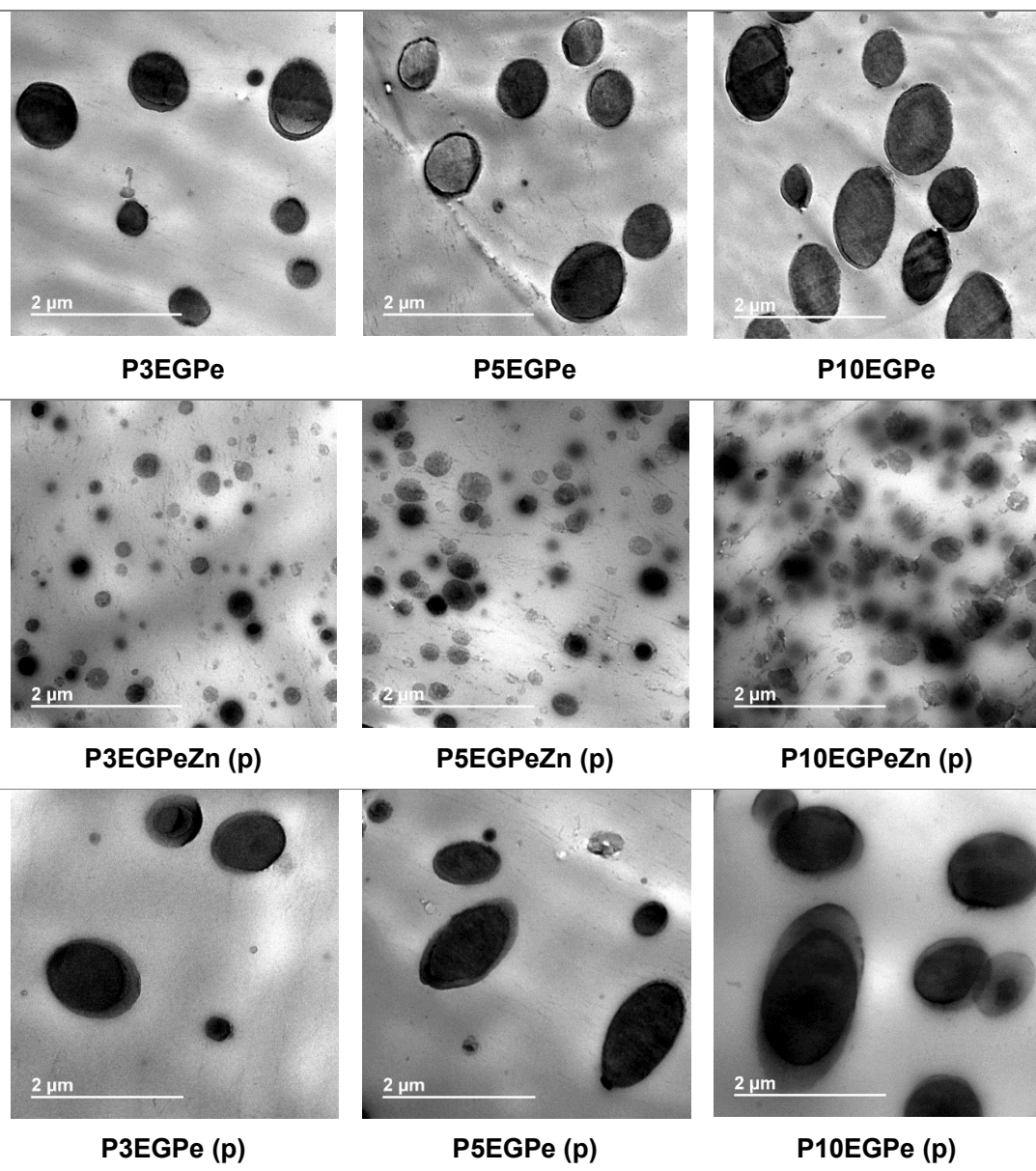
6.2.3 Morfologia

A morfologia final obtida em blendas poliméricas imiscíveis é um balanço entre os processos de deformação, quebra e coalescência. Os fatores que governam a quebra das partículas são a razão de viscosidades, o tipo de fluxo e o número capilar, dado pela razão entre as tensões deformacionais impostas pelo fluxo e as forças interfaciais [36,38]. A coalescência durante o processamento é governada pela mobilidade interfacial. A compatibilização reativa é utilizada visando formar copolímeros *in situ* que, se localizados na interface, podem reduzir a tensão interfacial, facilitando a deformação e quebra das partículas, prevenir a coalescência por impedimento estérico e estabilizar a interface. A dimensão final da fase dispersa estabilizada dependerá da relação entre a taxa de formação de copolímeros na interface e a taxa de geração de área interfacial [37].

As micrografias obtidas por MET dos filmes extrudados e prensados das blendas estão apresentadas na Tabela 6.5 e os diâmetros numéricos médios das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH, calculados a partir das micrografias, estão apresentados na Figura 6.21. Os diâmetros volumétricos médios e a polidispersividade dessas blendas estão apresentados na tabela C.1 no APÊNDICE C. A fase dispersa EVOH foi tingida com RuO₄. A partir da morfologia das amostras foi possível entender o efeito do aumento da concentração da fase dispersa nas blendas e também o efeito de cada sistema compatibilizante utilizado.

Tabela 6.5 - Micrografias obtidas por MET dos filmes extrudados e prensados (p) das blendas. O nome da amostra está abaixo da imagem a qual ele corresponde. A fase dispersa EVOH foi tingida com RuO_4





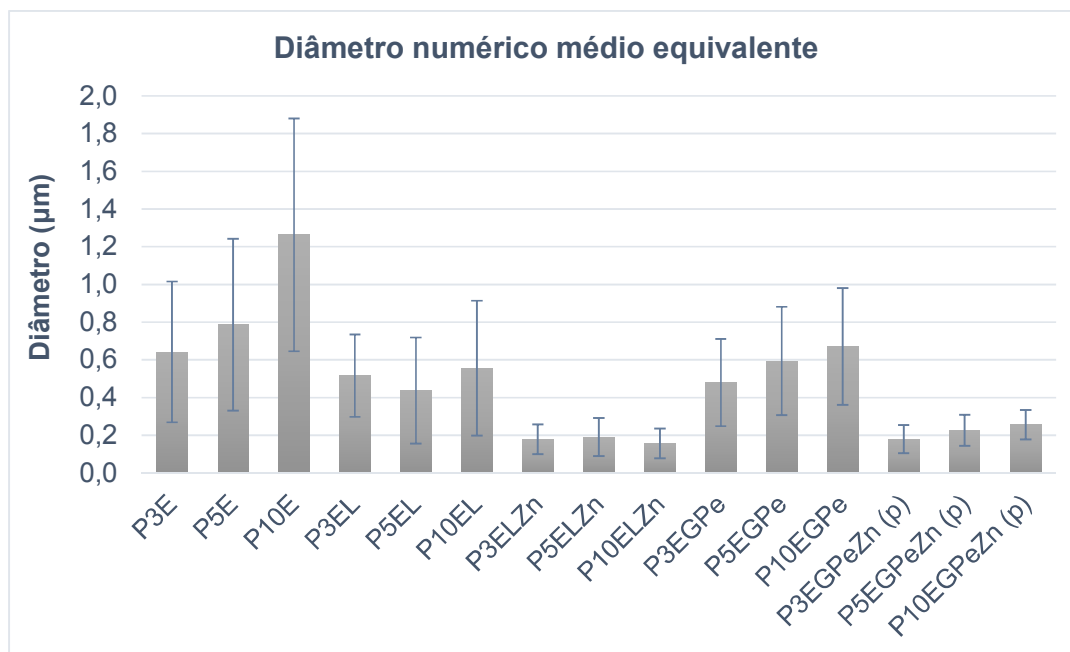


Figura 6.21 - Gráfico apresentando o diâmetro numérico médio equivalente (d_n) das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH

De maneira geral, observa-se que os sistemas compatibilizados apresentam tamanhos de partículas inferiores às blendas não compatibilizadas. Observa-se também que os sistemas compatibilizantes utilizados mostram eficiências distintas no que diz respeito à redução da fase dispersa. Sabe-se que o compatibilizante na blenda atua tanto na redução da tensão interfacial quanto na supressão da coalescência. De acordo com a teoria de Wu [106], o tamanho das partículas é diretamente proporcional à tensão interfacial. Assim, menores partículas são obtidas quando a tensão interfacial é baixa e a razão de viscosidades próxima à unidade. Como visto pelos resultados de reometria capilar, a razão de viscosidade, nas condições de cisalhamento impostas pelo processamento, variou entre 2,40 e 2,45. Nos sistemas estudados, a reação para formação do compatibilizante ocorre *in situ* e já foi mostrado no estudo prévio que existe reatividade do compatibilizante com o PLA e EVOH, podendo levar a alteração das viscosidades das fases e, conseqüentemente, da razão de viscosidades. Além disso, fatores como temperatura de fusão dos componentes e disponibilidade de grupos funcionais de cada polímero presente

na blenda devem ser considerados ao prever a interface dos sistemas estudados.

Na primeira linha da Tabela 6.5 estão as micrografias das blendas não compatibilizadas. Pelas imagens é possível observar maiores dimensões das partículas com o aumento da concentração da fase dispersa. Esse comportamento é esperado uma vez que ao se adicionar maior quantidade de fase dispersa, a probabilidade de encontros das partículas no estado fundido é mais alta, o que resulta em coalescência [38,75]. Essa tendência também foi claramente observada para as amostras compatibilizadas com GMA e peróxido (P3EGPe, P5EGPe e P10EGPe), como é possível observar na Figura 6.21. As amostras contendo $ZnSt_2$ (P3ELZn, P5ELZn, P10ELZn, P3EGPeZn, P5EGPeZn e P10EGPeZn), assim como as blendas compatibilizadas com Lotader (P3EL, P5EL e P10EL), apresentaram diâmetros numéricos médios muito próximos entre si e inferiores aos observados para as blendas não compatibilizadas, indicando que o compatibilizante foi eficiente na supressão da coalescência pela estabilização da interface [75]. Na presença do estearato de zinco, provavelmente houve também a contribuição da redução significativa da tensão interfacial no processo de cominuição, para possibilitar que uma matriz degradada e com baixa viscosidade possa deformar e quebrar as partículas da fase dispersa.

Na Figura 6.21 também é possível observar que a distribuição do tamanho das partículas foi mais ampla para as amostras não compatibilizadas, o que refletiu em uma barra de erro maior devido a um maior desvio padrão. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas estão apresentados no APÊNDICE C. O fenômeno da coalescência geralmente provoca um aumento da dispersão do tamanho de partícula. Se algumas partículas pequenas não encontrarem um parceiro de tamanho igual para coalescer no início do processo, essas partículas permaneceram estáveis por longos períodos e podem coexistir com grandes partículas no final do processo de coalescência [75]. As amostras contendo estearato de zinco apresentaram o menor desvio padrão, indicando que o sistema compatibilizante utilizado foi eficiente na estabilização da interface e supressão da coalescência.

Ao se adicionar GMA e peróxido as dimensões da fase dispersa foram reduzidas em todas as concentrações, em comparação às blendas não compatibilizadas, dando indícios que a compatibilização foi efetiva e que os copolímeros formados *in situ* durante a extrusão reativa estavam localizados preferencialmente na interface. Analisando a Figura 6.22 é observado que os filmes prensados dessas amostras apresentaram um aumento no diâmetro da fase dispersa em relação ao filme extrudado. Devido ao processamento de filmes por extrusão, era esperado que eles estivessem orientados e as partículas da fase dispersa no formato de elipse na direção do fluxo. Com a etapa de prensagem, nas condições fornecidas (160°C e 25ton), dificilmente a fase dispersa teve mobilidade para coalescer. Sendo assim, como as amostras para microscopia foram retiradas da seção transversal dos filmes, esse aumento no diâmetro provavelmente está relacionado à relaxação das partículas em um formato termodinamicamente mais favorável, que é o esférico.

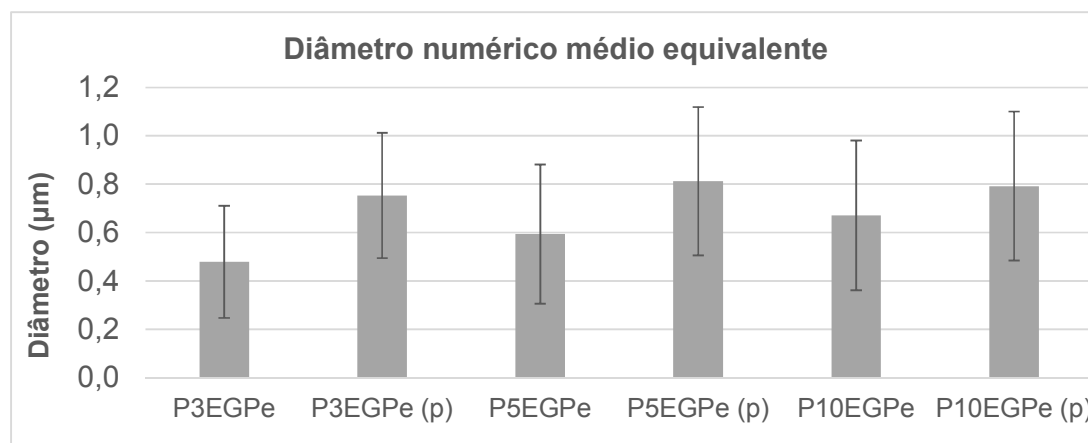


Figura 6.22 - Gráfico apresentando o diâmetro numérico médio equivalente (d_n) das partículas da fase dispersa nas blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

Tabela 6.6 - Diâmetro numérico médio mínimo ($d_{n,min}$), máximo ($d_{n,máx}$) e diâmetro numérico médio equivalente ($d_{n,eq}$) das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH

Amostras	$d_{n, min} (\mu m)$		$d_{n, máx} (\mu m)$		$d_{n, eq} (\mu m)$	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
P3E	0,52	0,29	0,78	0,50	0,64	0,37
P5E	0,65	0,38	0,94	0,58	0,79	0,46
P10E	0,99	0,50	1,64	0,89	1,26	0,62
P3EL	0,38	0,17	0,68	0,32	0,52	0,22
P5EL	0,33	0,23	0,58	0,37	0,44	0,28
P10EL	0,43	0,25	0,69	0,51	0,56	0,36
P3ELZn	0,12	0,05	0,24	0,13	0,18	0,08
P5ELZn	0,13	0,06	0,25	0,16	0,19	0,10
P10ELZn	0,12	0,06	0,19	0,11	0,16	0,08
P3EGPe	0,41	0,20	0,56	0,28	0,48	0,23
P5EGPe	0,52	0,24	0,67	0,34	0,59	0,29
P10EGPe	0,55	0,26	0,81	0,41	0,67	0,31
P3EGPeZn (p)	0,16	0,07	0,19	0,09	0,18	0,07
P5EGPeZn (p)	0,21	0,08	0,25	0,09	0,23	0,08
P10EGPeZn (p)	0,23	0,07	0,28	0,09	0,26	0,08
P3EGPe (p)	0,64	0,22	0,87	0,35	0,75	0,26
P5EGPe (p)	0,66	0,24	0,98	0,43	0,81	0,31
P10EGPe (p)	0,63	0,23	0,98	0,43	0,79	0,31

6.2.4 Análise do comportamento reológico em regime oscilatório de cisalhamento e análise da tensão interfacial das blendas

O comportamento reológico dos polímeros puros e das blendas não compatibilizadas, em regime oscilatório, estão apresentados na Figura 6.23. Como este é um ensaio demorado, cerca de uma hora e meia por amostra, pode ter ocorrido degradação durante o ensaio, portanto esses resultados são comparativos entre si, mas não representam exatamente o material que foi obtido por extrusão.

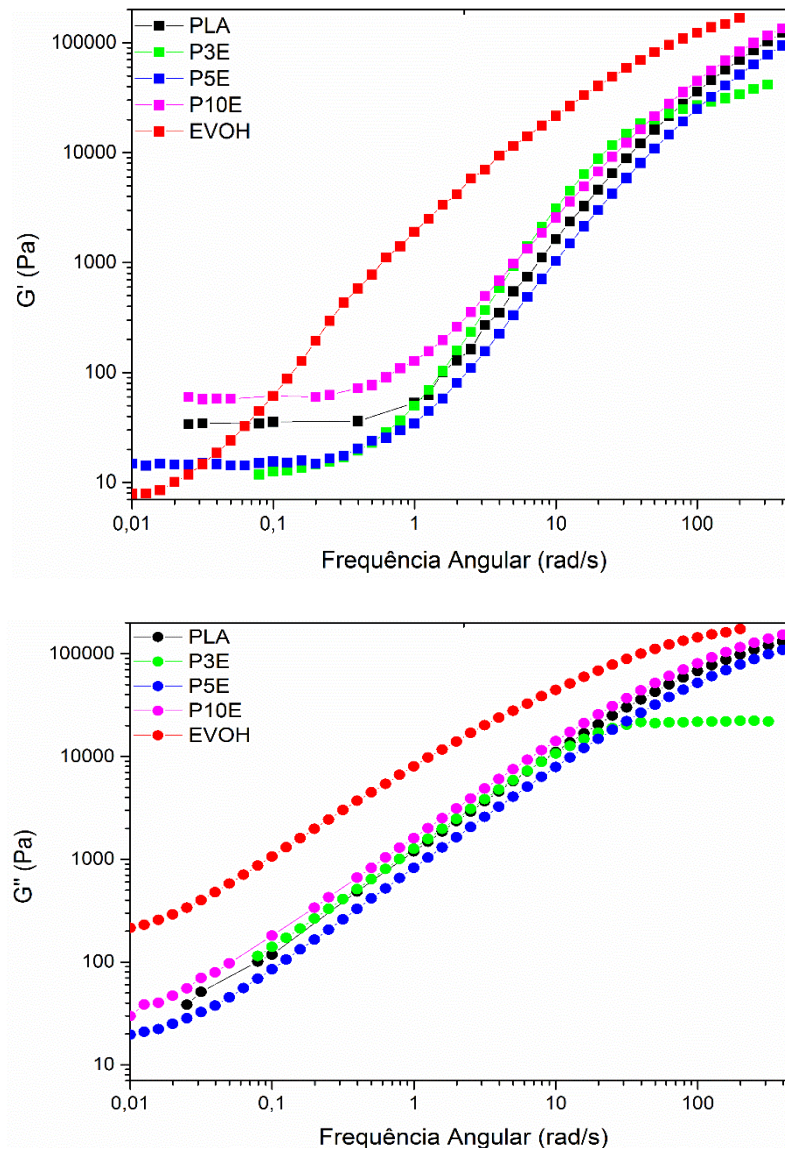


Figura 6.23 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blendas não compatibilizadas, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C

Ao se comparar as curvas, é possível observar, pelo módulo de armazenamento (G') que, em altas frequências, o EVOH é mais elástico que todas as composições e, em baixas frequências, é o menos elástico. As blendas com 3 e 5% em massa de EVOH apresentam um comportamento mais próximo ao comportamento da matriz PLA e muito semelhante entre si, provavelmente devido ao tamanho das partículas da fase dispersa nessas

blendas ser muito próximo. Já a blenda com 10% em massa de EVOH, que possui uma maior concentração e dimensão da fase dispersa, apresenta um valor de módulo superior ao das fases puras, em baixas frequências. Na literatura esse comportamento já foi reportado por vários autores [43,46,107] e esse aumento na elasticidade para baixas frequências é atribuído ao processo de relaxação das partículas da fase minoritária quando levemente deformadas.

Na Figura 6.24 estão apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das blendas compatibilizadas com Lotader, com e sem $ZnSt_2$. As blendas compatibilizadas com Lotader apresentaram G' e G'' superiores ao do PLA. Isso é um indicio de que ocorreram reações entre o Lotader e os componentes das blendas. Nessas blendas, a variação da concentração do EVOH não influenciou no comportamento, uma vez que as três apresentam valores muito próximos de G' e G'' . De acordo com a teoria, quando a concentração da fase dispersa aumenta, um aumento no diâmetro da fase dispersa também é observado e o processo de relaxação da fase dispersa se torna mais longo, levando a um aumento do módulo de armazenamento [46]. Mas para essas blendas, o aumento na concentração não resultou em um aumento significativo da dimensão da fase dispersa, mesmo mantendo a concentração de Lotader em 5 phr, justificando os valores muito próximos de G' e G'' . Isso pode ser um indicativo de que o compatibilizante Lotader foi preponderantemente eficiente na prevenção da coalescência em detrimento, da redução da tensão interfacial para facilitar o processo de cominuição. De acordo com Majumdar e Paul [36], em sistemas com interfaces reativas é possível que haja uma concentração muito elevada de copolímero na interface antes que ocorra uma redução significativa da tensão interfacial. Neste caso, o mecanismo dominante de diminuição do tamanho de partícula será a supressão da coalescência das gotículas por impedimento estérico na interface. Nas blendas compatibilizadas com Lotader e $ZnSt_2$, em altas frequências, G' e G'' são menores que os observados para as blendas sem estearato. O módulo de perda é maior do que o de armazenamento para essas amostras, indicando que essas blendas têm comportamento predominantemente viscoso. Isso é um indicativo de redução

de massa molar e maior facilidade de fluxo, estando de acordo com a degradação do PLA observada por GPC no estudo prévio.

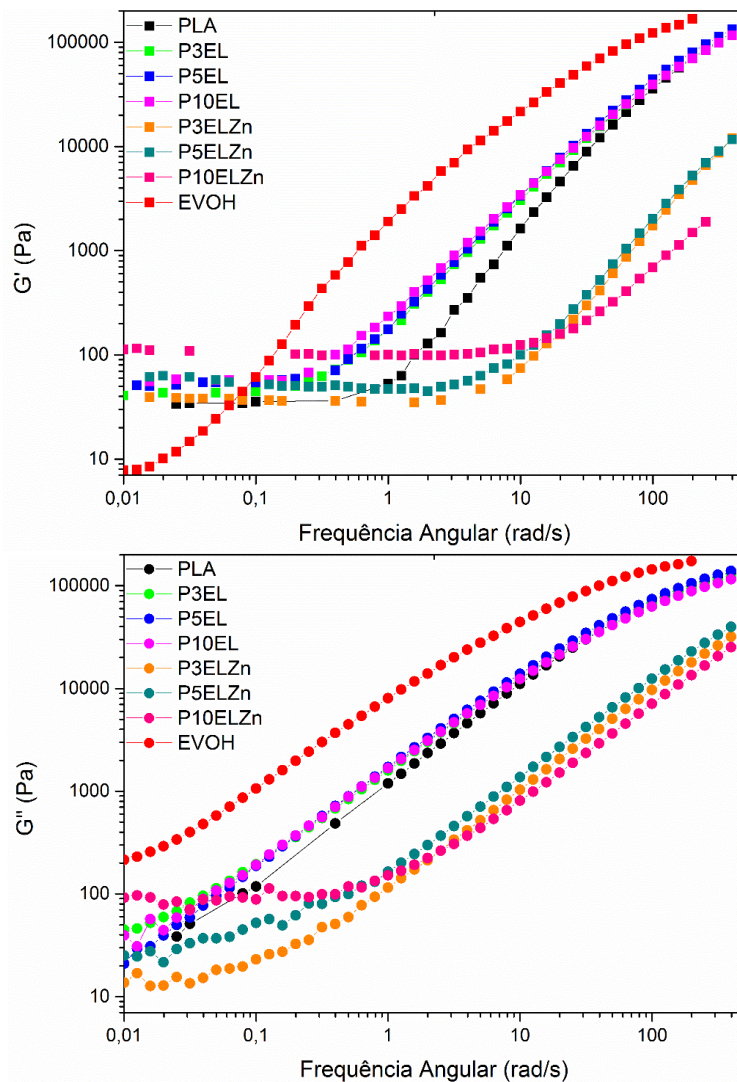


Figura 6.24 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blends compatibilizadas com Lotader, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C

O comportamento reológico em regime oscilatório das blends compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem ZnSt_2 , estão apresentados na Figura 6.25. Como observado nos gráficos de viscosidade por taxa de cisalhamento para as blends sem ZnSt_2 , há indícios de que ocorreram reações de extensão de cadeia na presença do GMA e peróxido. A ocorrência

dessas reações fez com que o comportamento dessas blendas ficasse mais próximo do observado para o EVOH, aumentando o comportamento viscoso e elástico das misturas. Com a adição do estearato, os valores de G' e G'' foram menores do que os das blendas sem estearato e dos componentes puros, assim como havia sido observado para a viscosidade, que era muito inferior na presença de $ZnSt_2$.

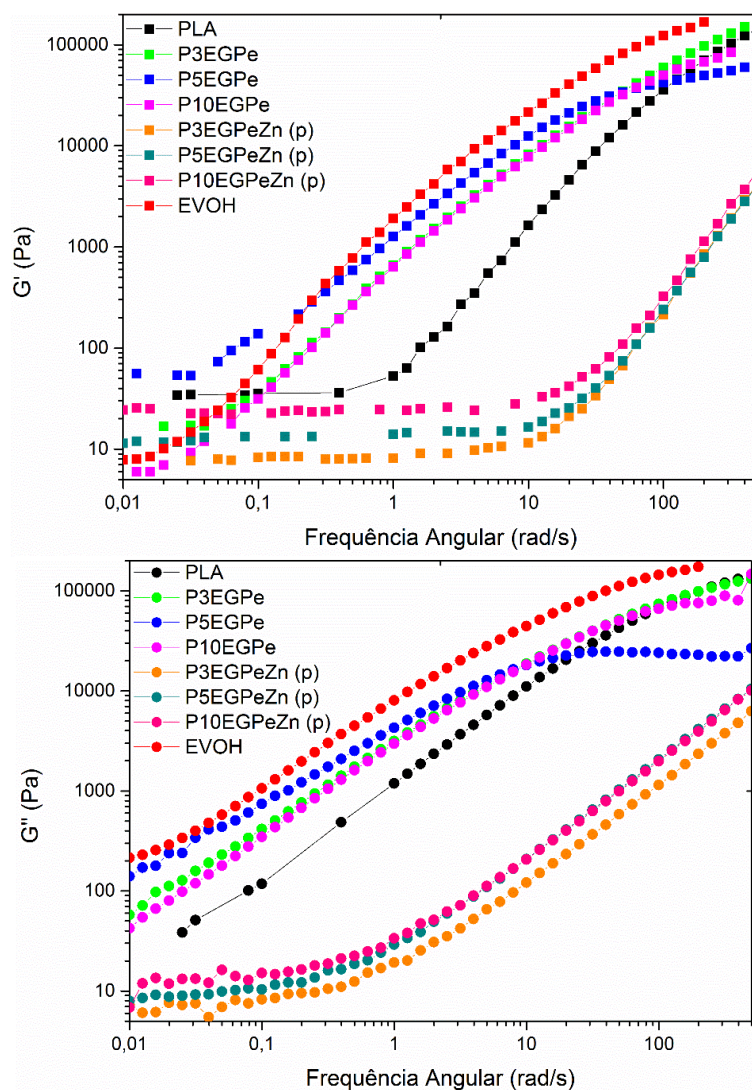


Figura 6.25 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os componentes puros e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, quando submetidas a cisalhamento oscilatório na temperatura de 185°C

Na Figura 6.26 estão apresentadas as curvas comparativas das amostras compatibilizadas com GMA e peróxido, prensadas e extrudadas. Nelas é possível perceber que a etapa de prensagem não teve uma influência notável nos valores de G' e G'' , apesar de ter refletido em uma queda de viscosidade, como discutido anteriormente e apresentado na Figura 6.20.

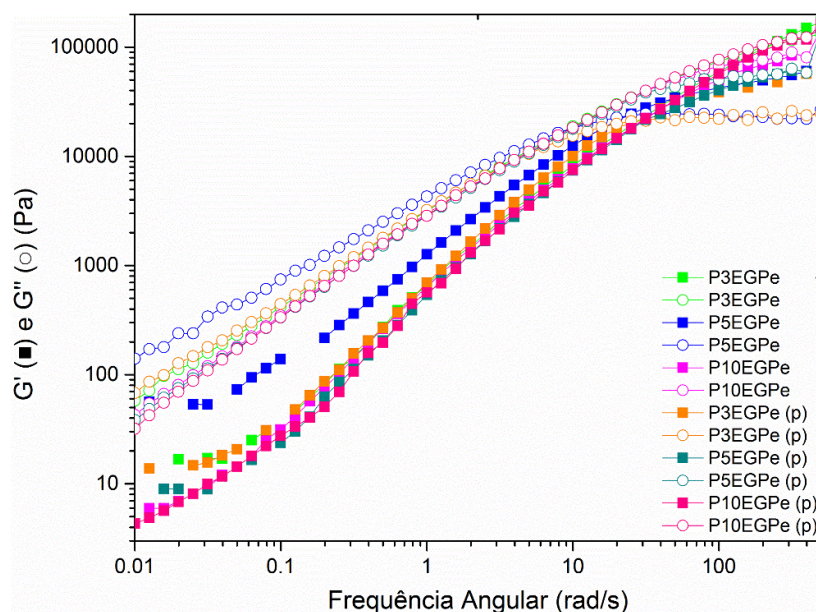


Figura 6.26 - Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

A partir das curvas de módulo de armazenamento das composições, buscou-se medir a tensão interfacial das blendas usando o modelo de emulsão apresentado no capítulo 3.5. Neste modelo, o aumento da elasticidade das blendas pode ser usado para avaliar a tensão interfacial entre as fases da blenda. Na Figura 6.27 estão apresentados os espectros de relaxação ponderado ($H(\tau) \cdot \tau$) em função do tempo de relaxação (τ) da matriz, fase dispersa e blendas não compatibilizadas. O tempo de relaxação do PLA é de 0,012s e o EVOH apresenta um espectro bastante largo com um máximo em 0,197s. Assim, é possível observar que os comportamentos sob relaxação dos materiais (PLA e EVOH) são sobrepostos. As blendas compatibilizadas apresentaram apenas um pico, em tempos mais próximos ao da relaxação da matriz. O esperado seria a observação de tempos de relaxação da interface

superiores aos apresentados pelos componentes puros. Isso ocorreria, caso nesta região interfacial houvesse a formação de copolímero que apresentasse comportamento relativamente distinto dos componentes individuais da blenda e, além disso, em proporções possíveis de serem identificadas por esta técnica. Mas, não foi observado um tempo maior relacionado à relaxação da interface e por isso não foi possível calcular a tensão interfacial das blendas não compatibilizadas.

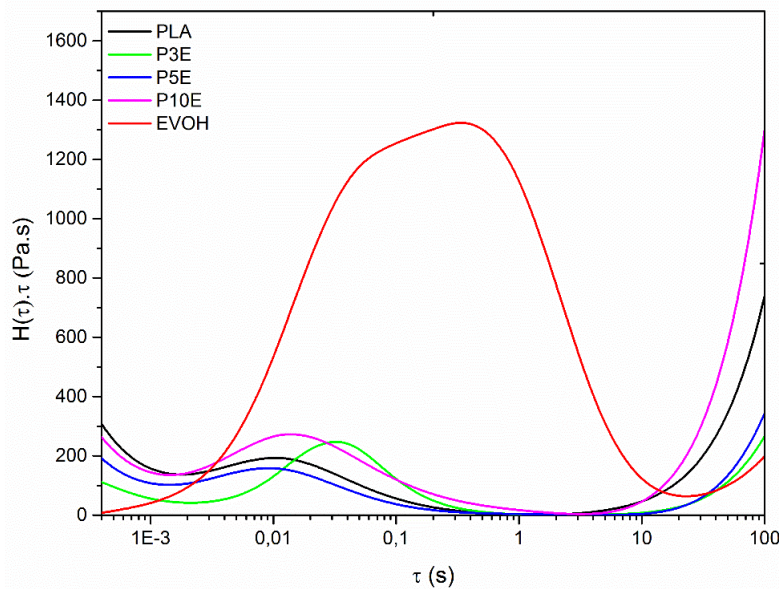


Figura 6.27 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas não compatibilizadas, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C

Na Figura 6.28 são apresentados os espectros das blendas compatibilizadas com Lotader, com e sem a adição de estearato de zinco. Nas blendas sem o estearato, foi observado apenas um pico. Quando comparado ao pico das blendas não compatibilizadas, é possível observar que a presença do Lotader aumentou o tempo de relaxação e trouxe para resposta a contribuição da fase dispersa. Com a adição do ZnSt_2 às blendas, não foi observado nenhum pico de relaxação. Embora o MET tenha mostrado que houve eficiência do compatibilizante na redução da fase dispersa, principalmente na presença de ZnSt_2 , não foi observado nas blendas com

Lotader um tempo mais longo de relaxação associado à interface, impossibilitando o cálculo da tensão interfacial das blendas por esse método.

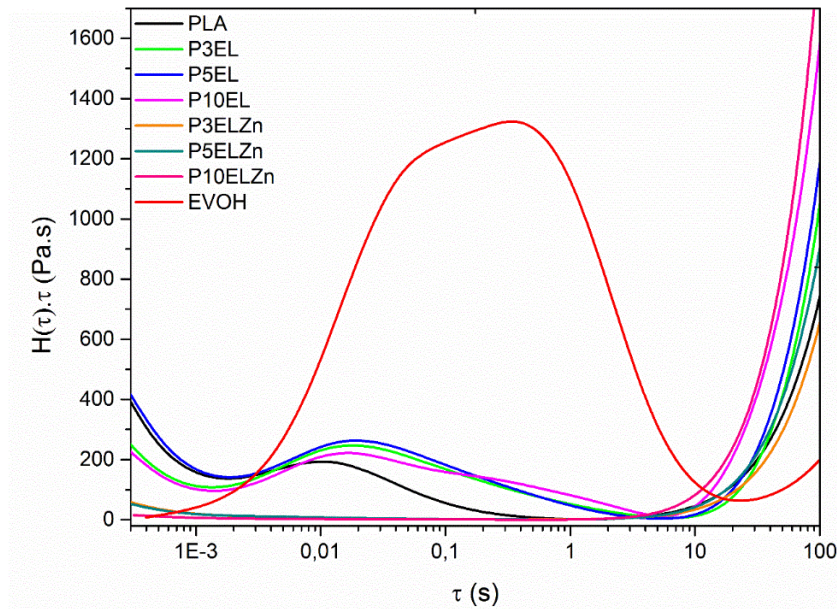


Figura 6.28 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas compatibilizadas com Lotader, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C

Os espectros de relaxação ponderado das blendas compatibilizadas com GMA e peróxido estão apresentados na Figura 6.29. A adição de GMA e peróxido aumentou o tempo de relaxação dos componentes da blenda e a contribuição do EVOH na resposta foi maior, observado pelo formato da curva mais parecido com o observado para o EVOH. Nas blendas com 5 e 10% de EVOH, foram observados picos em tempos maiores que o dos componentes da blenda, em 18,341 e 19,487s respectivamente. Esses picos foram associados ao tempo de relaxação da interface e os valores calculados de tensão interfacial a partir desses picos estão apresentados na Tabela 6.7, baseados nos modelos propostos por Palierne e Gramespacher e Meissner. Com a adição de estearato nessas blendas não foi observado nenhum pico.

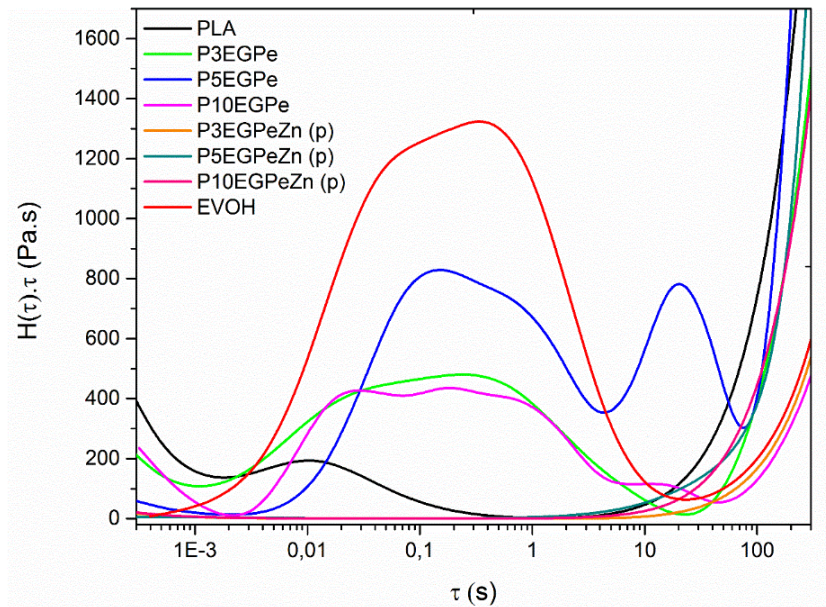


Figura 6.29 - Espectros de relaxação ponderado dos componentes das blendas e blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, obtidos a partir das curvas de módulo de armazenamento (G') a 185°C

Tabela 6.7 - Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido

Amostra	τ_1 (s)	α_{Paliere} (mN/m)	$\alpha_{\text{Gramespacher e Meissner}}$ (mN/m)
P5EGPe	18,341	0,267	0,281
P10EGPe	19,487	0,264	0,292

Como somente as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido apresentaram uma resposta associada à interface em tempos maiores de relaxação, isso impossibilitou uma análise comparativa da variação da tensão interfacial das blendas com a adição dos diferentes sistemas compatibilizantes. Isso dá indícios que utilizando o GMA e peróxido houve formação de copolímeros PLA-g-EVOH que se localizaram na interface atuaram na redução na tensão interfacial, facilitando o processo de quebra. Entretanto, pode não ter havido formação suficiente de copolímeros para prevenir a coalescência, uma vez que o $d_{n,eq}$ das partículas da fase dispersa aumentam com uma maior

concentração de EVOH, como visto na morfologia. No sistema com o Lotader, o diâmetro equivalente não variou com a variação da concentração da fase dispersa e foi inferior ao observado para as blendas com GMA e peróxido. Nesse sistema, a interface pode estar recoberta com copolímeros, enrijecendo a interface e dificultando o processo de quebra das partículas, reforçando o que já foi falado anteriormente que o Lotader atuou principalmente na supressão da coalescência. Sendo assim a ausência de um tempo de relaxação da interface pode ser associada ao enrijecimento da interface ou, como reportado por Majumdar e Paul [36], a uma concentração muito elevada de copolímero na interface antes que ocorra uma redução significativa da tensão interfacial.

6.2.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de blendas poliméricas são influenciadas pelas propriedades da matriz e da fase dispersa, tais como cristalinidade e massa molar. De maneira geral, a medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo de elasticidade, resistência ao escoamento e a dureza também aumentam. A variação da massa molar terá um impacto mais significativo nas propriedades do polímero sob ruptura, como na resistência a tração e deformação na ruptura. Com o aumento da massa molar é observado um aumento na flexibilidade e na tenacidade do polímero [108]. Em blendas poliméricas imiscíveis, as propriedades mecânicas também são fortemente influenciadas pela força das interfaces entre as fases [13,30]. A incorporação de uma fase dispersa imiscível não compatibilizada, em geral, resulta em uma blenda frágil, devido à presença de concentradores de tensão e interfaces fracas. A maneira mais usual de reforçar uma interface polímero-polímero é pela adição ou síntese de um copolímero em bloco ou enxertado na interface de modo que um dos dois tipos de cadeias do copolímero se misture ou reaja com a matriz e o outro com a fase dispersa. Se as cadeias do copolímero forem longas o suficiente para se enroscarem com as cadeias da matriz e fase dispersa ou para pelo menos serem retiradas com uma força elevada, o copolímero aumentará o acoplamento mecânico, fortalecendo a interface e aumentando a contribuição da fase dispersa nas propriedades mecânicas da blenda [13].

As curvas representativas do ensaio de tração das amostras extrudadas são apresentadas na Figura 6.30. No APÊNDICE D está apresentada a tabela com os valores de resistência na ruptura (σ_b), alongamento na ruptura (ϵ_b), resistência no escoamento (σ_y), alongamento no escoamento (ϵ_y) e módulo de elasticidade (E) das composições estudadas. Os valores do alongamento no escoamento e na ruptura estão plotados em um gráfico apresentado na Figura 6.31 e os valores de resistência no escoamento e na ruptura estão plotados em um gráfico apresentado na Figura 6.32. Os valores de módulo de elasticidade foram plotados em um gráfico de barras e estão apresentados na Figura 6.33. O PLA apresenta um comportamento frágil, com elevado módulo de elasticidade e resistência a tração na ruptura, e um baixo valor de alongamento na ruptura. A fase dispersa EVOH também apresenta um elevado módulo de elasticidade, porém tem um comportamento dúctil e, na velocidade de ensaio utilizada, não rompeu.

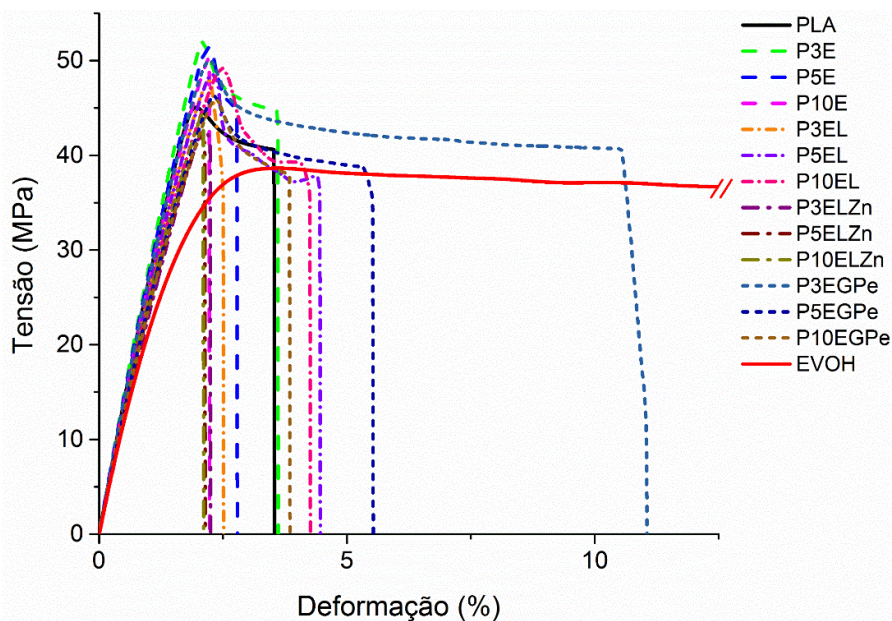


Figura 6.30 - Curvas representativas do ensaio de tração das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio

Para as blendas não compatibilizadas, foi observado um aumento no módulo e na resistência no escoamento em relação ao PLA. Nessas blendas é esperada uma resposta mais parecida com a da matriz, uma vez que não foi

adicionado um agente compatibilizante. Porém existe a possibilidade de formação de copolímeros enxertados PLA-g-EVOH por reações de transesterificação. Essas reações, entretanto, resultam na degradação térmica da matriz PLA, o que pode ter influenciado na maior rigidez dessas blendas não compatibilizadas em relação aos componentes puros. Além disso, a formação das blendas resultou em um aumento da cristalinidade da matriz, o que também contribuiu para o aumento no módulo e na resistência. O alongamento na ruptura para a blenda com 10% em massa de EVOH foi inferior ao observado para matriz PLA. Esse comportamento pode ter contribuição da maior cristalinidade da matriz, da possibilidade de a matriz estar com uma massa molar menor devido à degradação e da presença da fase dispersa sem significativa adesão interfacial, que não foi capaz de transferir a energia deformacional para a fase dispersa e melhorar as propriedades mecânicas [59,82].

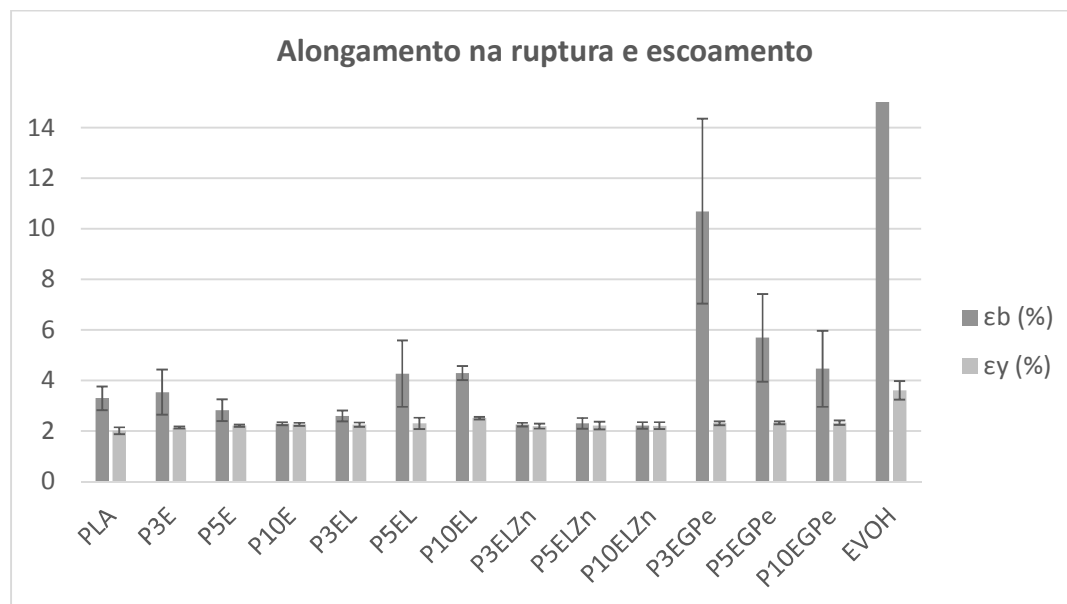


Figura 6.31 - Gráfico de barras apresentando o alongamento na ruptura e no escoamento, obtidos pelo ensaio de tração, das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio

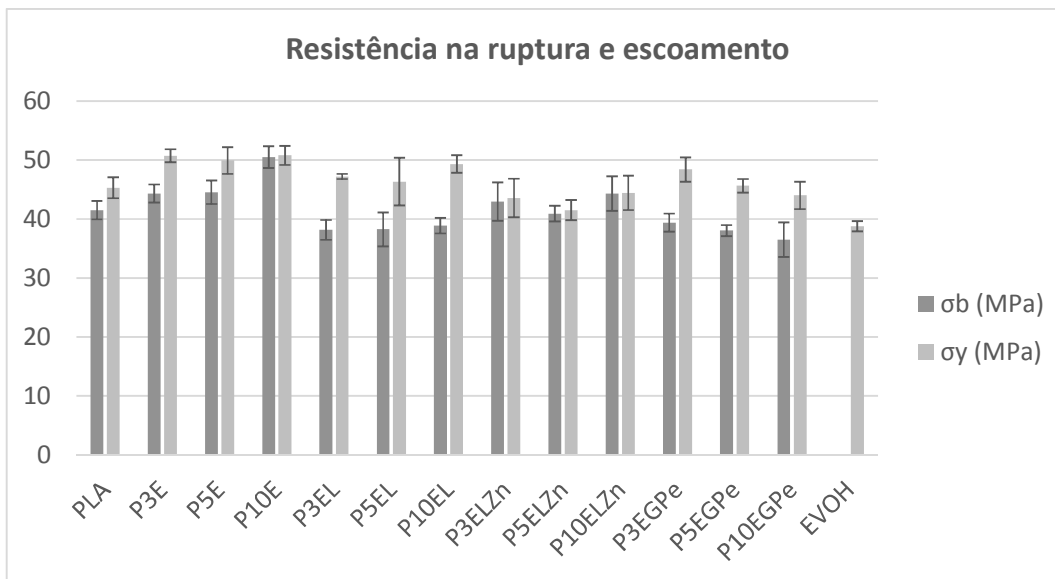


Figura 6.32 - Gráfico de barras apresentando a resistência na ruptura e no escoamento, obtidas pelo ensaio de tração, das composições extrudadas. O EVOH não rompeu nessas condições de ensaio

Nas blendas compatibilizadas com Lotader, foram observados valores de módulo muito próximos ao observado para a matriz e uma tendência de aumento no alongamento na ruptura com o aumento da concentração da fase dispersa. Na análise morfológica (capítulo 6.2.3), havia sido observado um diâmetro numérico médio inferior ao observado para as blendas não compatibilizadas e muito próximo entre si para essas três composições, indicando que o compatibilizante provavelmente está localizado na interface. Uma interface mais resistente permite a transferência de tensões deformacionais para os domínios de EVOH. As amostras com Lotader e ZnSt₂ romperam de maneira frágil em alongamentos inferiores ao do PLA. Isso pode ser atribuído à degradação da matriz PLA e/ou aos domínios pequenos de EVOH, com diâmetro equivalente entre 0,16 e 0,19 μm, que não conseguem fazer com que ocorra a transferência de tensões para a fase dispersa [59].

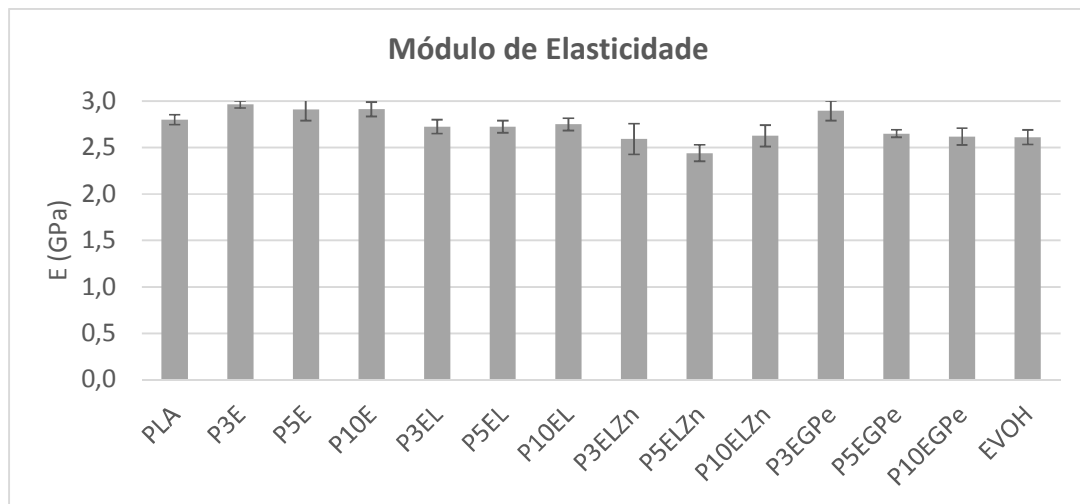


Figura 6.33 - Gráfico de barras apresentando o módulo de elasticidade das composições extrudadas

Nas blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, o alongamento na ruptura para a amostra P3EGPe foi 3,25 vezes maior que o observado para o PLA e é possível observar uma tendência de redução do alongamento na ruptura com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa, porém todos superiores ao PLA puro. Esse comportamento pode ser explicado pela quantidade de GMA e peróxido adicionados em relação à quantidade de fase dispersa. Neste trabalho, a quantidade do compatibilizante foi mantida a mesma e a fração volumétrica variou em 3, 5 e 10% em massa de fase dispersa. Para a amostra com 3% de EVOH existe proporcionalmente uma quantidade superior de GMA e peróxido na composição, que podem ter levado a formação de moléculas que atuam como compatibilizante, quando comparado com a amostra com 10% de fase dispersa. Isso pode ter facilitado a ocorrência das reações para formação do copolímero na interface, tornando a interface da blenda com 3% de EVOH mais resistente e aumentando a contribuição do EVOH no alongamento. Um indício disto é que, para essas composições o diâmetro da partícula da fase dispersa aumenta com o aumento do teor do EVOH, como observado no capítulo 6.2.3 (Morfologia).

Na Figura 6.34 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência ao rasgamento. Neste ensaio foi possível quantificar a influência da

formação de blendas e dos diferentes sistemas compatibilizantes utilizados na força necessária para iniciar um rasgo nos filmes produzidos, na direção perpendicular à orientação. Do gráfico apresentado, é possível observar que a força necessária para iniciar um rasgo no PLA (22 N) é 10 N inferior à do EVOH (32 N). Sendo assim, a formação de blendas com uma interface resistente possibilitaria o aumento da força necessária para iniciar o rasgo, uma vez que aumentaria a contribuição da fase dispersa, caso não ocorra alteração de massa molar na matriz.

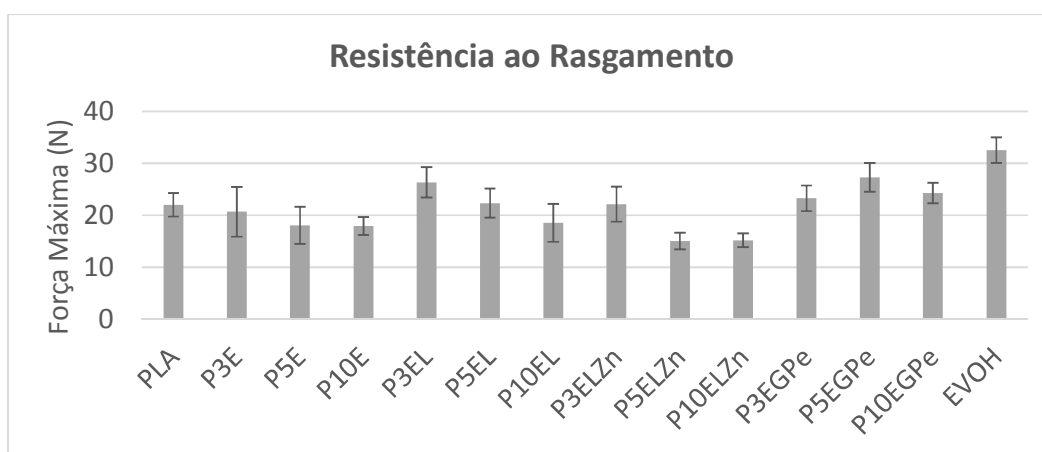


Figura 6.34 - Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento dos filmes extrudados das blendas PLA/EVOH e polímeros puros

Nas blendas não compatibilizadas, a força máxima necessária para iniciar o rasgo reduziu com o aumento do teor da fase dispersa, reforçando o que já havia sido discutido anteriormente, que a adesão interfacial nessas blendas é pouco efetiva e a matriz pode estar degradada. A presença da fase dispersa pode ter atuado concentrando a tensão e facilitando o início do rasgo. A adição do compatibilizante Lotader nas blendas aumentou a força para iniciar o rasgo para a amostra com 3 % de EVOH, em relação ao PLA. Porém, os valores decrescem com o aumento da concentração de fase dispersa. Isso pode ser atribuído à melhoria da região interfacial com a presença do compatibilizante como também à presença do Lotader (92 % de etileno). A amostra P3ELZn apresentou um valor muito próximo ao do PLA e as amostras P5ELZn e P10ELZn apresentaram uma força para início do rasgo inferior à do

PLA. Nessas amostras, a matriz PLA provavelmente está degradada, resultando em uma menor massa molar, menos emaranhamentos moleculares e uma menor resistência para iniciar o rasgamento. Por último, as amostras com GMA e peróxido apresentaram uma força inicial para rasgamento superior à observada para matriz, reforçando que a influência da adesão interfacial entre matriz e fase dispersa é relevante para dissipação de energia. Ademais, a extensão de cadeia gerada pela adição do GMA e peróxido pode ter resultado em uma maior massa molar e um maior número de enrosocos, melhorando a resistência desse filme para iniciar um rasgo.

Na Figura 6.35 estão apresentados os resultados do ensaio de resistência à propagação do rasgo. O rasgo propagou em paralelo à direção de orientação das moléculas. Desta maneira, é esperado que para essa propriedade o efeito da orientação molecular seja menos pronunciado e as forças intermoleculares tenham uma influência maior nessa propriedade. Assim como para o início do rasgo, a resistência para propagação do rasgo no EVOH é superior à observada para o PLA. A tendência observada para essas amostras é semelhante à observada para o alongamento na ruptura, a força média para propagação do rasgo diminui com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa. A amostra P5EL foi a que apresentou o maior valor de resistência e as amostras contendo estearato de zinco apresentaram valores inferiores ao do PLA. A baixa resistência à propagação do rasgo nas amostras com estearato de zinco pode ser atribuída à degradação da matriz PLA na presença do estearato. Nessas composições, o rasgo não propagou em linha reta, devido à fragilidade da amostra. O rasgo propagou para a lateral da amostra, percorrendo um caminho mais curto.

Os valores de resistência a propagação do rasgo para as blendas não compatibilizadas foram próximos aos da matriz PLA, indicando que a presença da fase dispersa com uma interface fraca não influenciou negativamente esta propriedade. As amostras compatibilizadas com GMA e peróxido apresentaram valores próximos ou inferiores ao da matriz PLA.

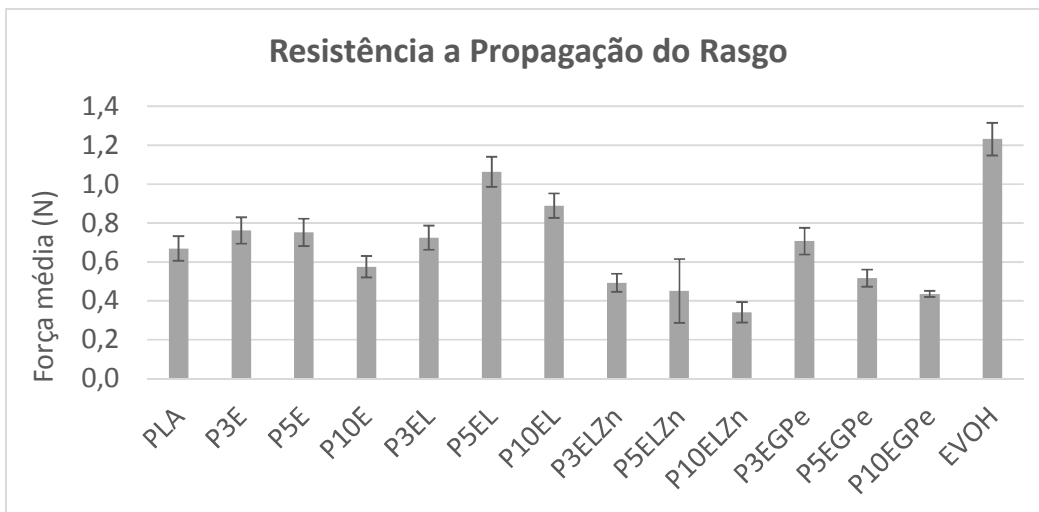


Figura 6.35 - Gráfico apresentando os valores das medias da resistência a propagação do rasgo para as composições estudadas

6.2.6 Propriedades de barreira

As propriedades de transporte dos filmes poliméricos são determinadas por fatores extrínsecos, como temperatura e umidade, e intrínsecos, cristalinidade, orientação, rigidez da cadeia, volume livre e densidade de energia coesiva do polímero. A rigidez da cadeia polimérica tem um papel importante nas propriedades de barreira, pois os mecanismos de transporte dependem se o processo de permeação ocorre acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea, onde as cadeias da fase amorfa ganham mobilidade. Nos ensaios de permeação, a temperatura e umidade foram mantidas constantes para que apenas os fatores intrínsecos dos filmes fossem determinantes na variação da permeabilidade. Tanto no ensaio de permeação ao vapor de água, quanto na permeação aos gases O_2 e CO_2 os ensaios foram realizados em temperaturas inferiores a T_g do PLA e do EVOH.

Na Figura 6.36 são apresentados os valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para os filmes estudados, na temperatura de $22,0 \pm 0,9^\circ C$ e umidade $58,3 \pm 1,3\%$ (a tabela com esses valores está apresentada no APÊNDICE E). Nessas condições, o PLA apresentou um coeficiente de permeabilidade igual a $1,784 \cdot 10^{-14} \text{ kg.m/m}^2 \cdot \text{s.Pa}$ e o EVOH $2,642 \cdot 10^{-14} \text{ kg.m/m}^2 \cdot \text{s.Pa}$. O EVOH apresentou uma elevada permeabilidade ao

vapor de água, pois como apresentado na Figura 3.5, para permeabilidade ao O_2 , este polímero é hidrofílico e sua estrutura pode ser plastificada pelas moléculas de água em ambientes com elevada UR. A plastificação da estrutura leva a uma queda na T_g deste polímero e ao aumento na mobilidade e permeabilidade das moléculas de água [26,28]. A propriedade de barreira ao vapor de água do EVOH também foi analisada a 18,2 °C e 30% de UR e o valor obtido do coeficiente de permeabilidade foi de $0,49 \pm 0,02 \cdot 10^{-14}$ kg.m/m².s.Pa.

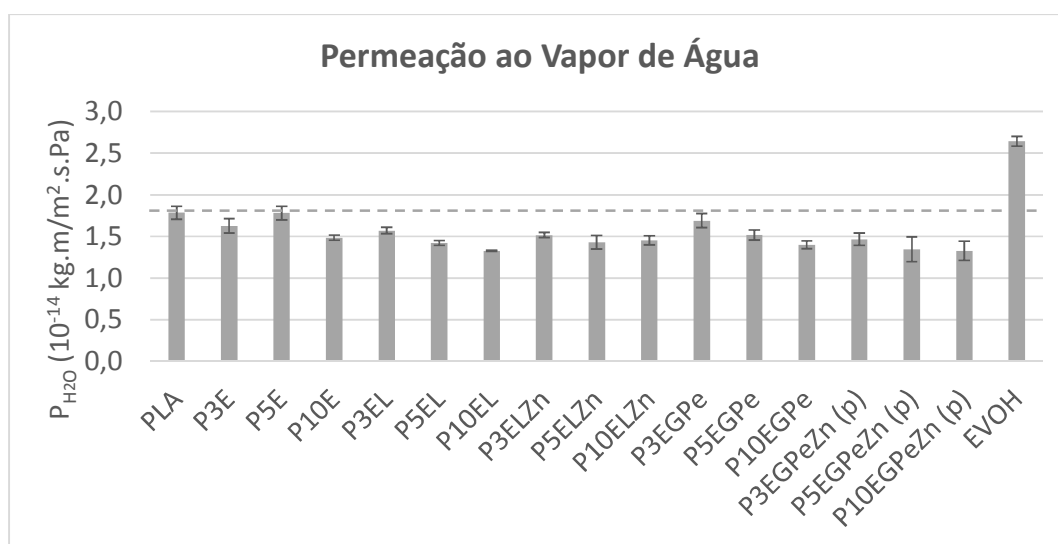


Figura 6.36 - Valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para as composições estudadas

A linha cinza tracejada na Figura 6.36 foi posicionada no valor do coeficiente de permeabilidade do PLA. Apesar do EVOH apresentar uma maior permeabilidade, na umidade relativa a que os filmes estavam expostos, o valor do coeficiente das blendas foi inferior ao observado para o PLA. Isso indica que o EVOH como fase dispersa nos filmes não foi plastificado, como ocorreu para o filme do EVOH puro, e atuou na redução da permeabilidade ao vapor de água nas blendas, uma vez que em umidades menores ele apresenta uma propriedade de barreira superior à do PLA. Observa-se uma tendência de redução do coeficiente de permeabilidade com o aumento da concentração da fase dispersa nas blendas.

Em geral, a redução do tamanho da fase dispersa pode levar a uma melhoria da propriedade de barreira, uma vez que a tortuosidade no caminho que as moléculas do permeante deve percorrer é maior [109]. As blendas não compatibilizadas apresentaram piores propriedades de barreira quando comparadas às blendas compatibilizadas, pois nas primeiras as partículas de EVOH são maiores. Quando se compara as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido, com e sem o $ZnSt_2$, é observado um menor coeficiente de permeabilidade ao vapor de água para as blendas com o estearato de zinco, o que é esperado, pois nessas blendas a fase dispersa tem menor diâmetro para uma mesma concentração de EVOH, isso implica em mais regiões menos permeáveis para uma mesma área resultando em um aumento da tortuosidade, e além disso essas blendas apresentaram uma maior cristalinidade. Nas blendas compatibilizadas com Lotader, a adição de 5% em massa de um compatibilizante que contém 92% em massa de polietileno, pode ter contribuído para melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água. Na Figura 6.37 está apresentada a comparação entre os coeficientes de permeação ao vapor de água para as blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido extrudadas e prensadas.

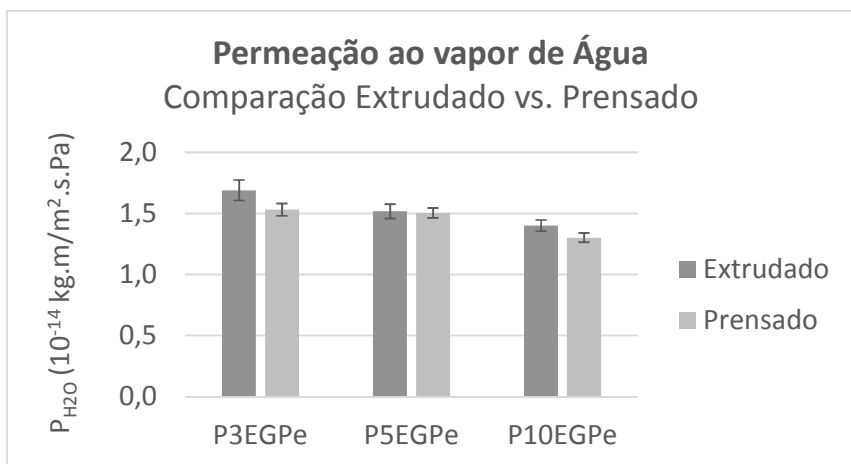


Figura 6.37 - Comparação entre os valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para as blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

Como discutido na morfologia, a prensagem resultou em um aumento do tamanho das partículas, não devido a coalescência, mas por uma relaxação da fase dispersa que estava orientada. Sendo assim, esses filmes possuem o mesmo teor de EVOH que os extrudados, mas representam um obstáculo maior para ser contornado pelas moléculas do permeante, o que pode ter resultado na redução da permeação ao vapor de água para as amostras com 3 e 10% em massa de EVOH.

Os valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para as composições estudadas estão apresentados na Figura 6.38 (a tabela com esses valores está apresentada no APÊNDICE E). Os ensaios de permeação a gases foram realizados em umidade relativa de 0% e temperatura de 35°C. Nessas condições não foi possível medir a permeabilidade do EVOH, que foi inferior ao limite de detecção do equipamento de 0,01 Barrer. Isso indica que o EVOH é muito barreira a O_2 e CO_2 nessas condições. Foram adicionadas linhas na propriedade de barreira do PLA para facilitar a análise do gráfico.

Assim como nas propriedades de barreira ao vapor de água, é possível observar uma tendência de redução do coeficiente de permeabilidade a gases com o aumento da concentração da fase dispersa. Como esperado, com a adição do EVOH, a maior parte das blendas apresentou uma propriedade de barreira superior à da matriz PLA pura. A adição de EVOH resultou em um aumento na cristalinidade do PLA nas blendas, como apresentado no capítulo 6.2.1, o que também contribui para uma propriedade de barreira superior. Entretanto, as amostras P3EL e P3ELZn apresentaram valores de permeação ao O_2 e CO_2 próximos ou maiores que o da matriz. Nessas composições, a quantidade do compatibilizante Lotader adicionado foi superior em massa a fração de EVOH adicionada (5phr de Lotader e 3% em massa de EVOH). O Lotader é um copolímero aleatório de etileno e metacrilato de glicidila, com apenas 8% em massa de GMA. Sendo assim, esse componente deve apresentar propriedades de barreira a gases mais próximas as do polietileno puro (50-200 $cm^3 \cdot mm / (m^2 \cdot dia \cdot atm)$), que como apresentado na Tabela 3.2, são muito inferiores as da matriz PLA e da fase dispersa EVOH. Sendo assim, nas blendas com 3% em massa de Lotader pode haver um excesso de Lotader que

não reagiu com o PLA e EVOH, se localizando na interface ou formando uma nova fase que será compatível com a matriz PLA, devido a possibilidade de reação com os grupos GMA, e sua presença na blenda pode ter resultado no aumento da permeabilidade a O_2 e CO_2 dessas blends, assim como na melhoria da propriedade de barreira ao vapor de água, como discutido anteriormente.

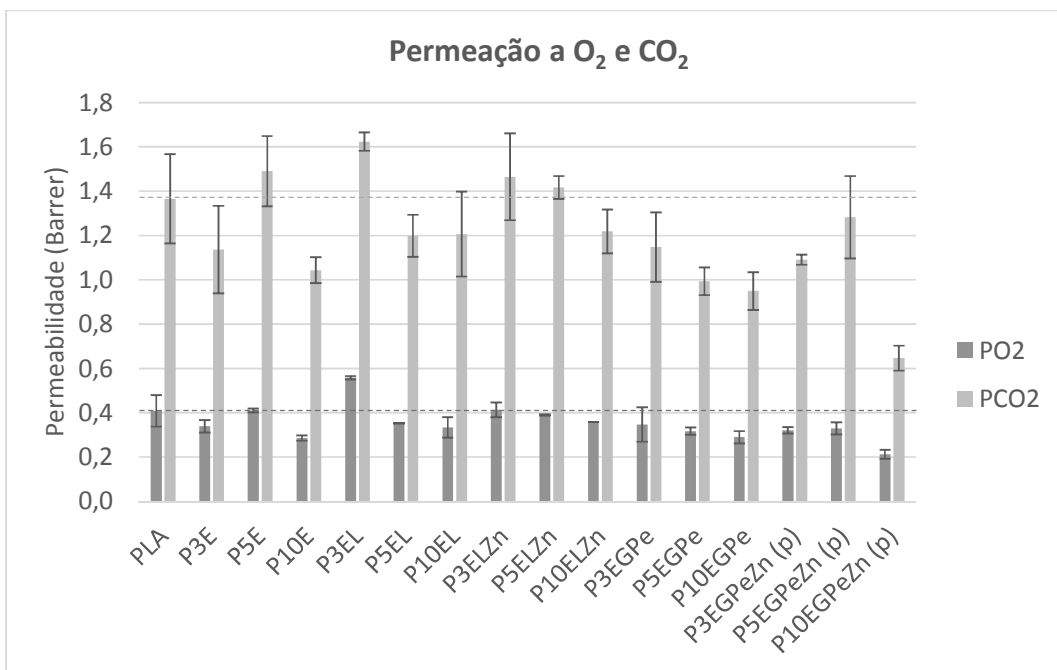


Figura 6.38 - Valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para as composições estudadas

A comparação entre os valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para as blends PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem, está apresentada na Figura 6.39. Assim como para a propriedade de barreira ao vapor de água, foi observada uma melhora na propriedade de barreira a gases com a prensagem, indicando que pode haver relação com o aumento do caminho médio que deve ser percorrido pelas moléculas de gás no filme devido a relaxação das partículas da fase dispersa.

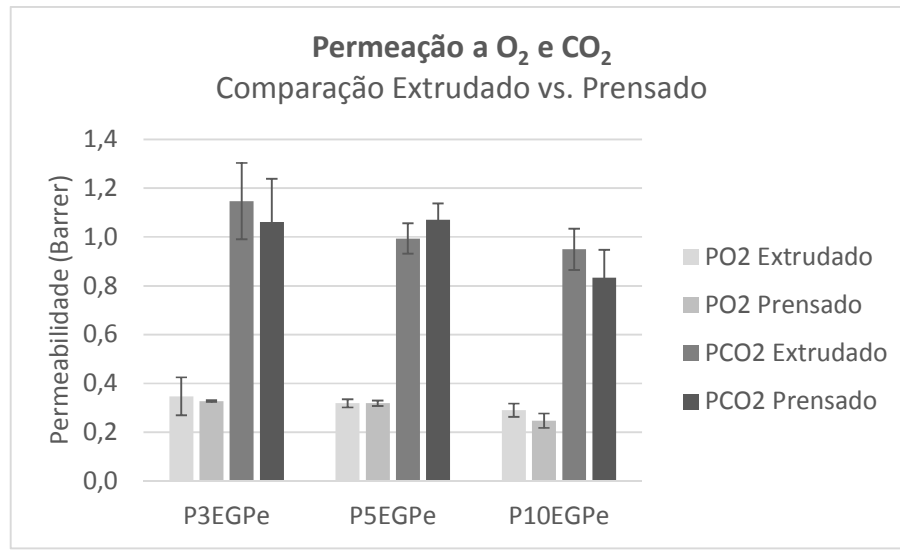


Figura 6.39 - Comparação entre os valores dos coeficientes de permeabilidade aos gases O₂ e CO₂ para as blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

6.2.7 Propriedades ópticas

Como discutido anteriormente no capítulo 3.8, é necessário que os efeitos de absorção e espalhamento sejam minimizados para obtenção de transparência. Uma blenda de dois polímeros transparentes, com índices de refração diferentes, pode levar a formação de um material opaco, pois o feixe luminoso será refratado nas interfaces [33,51]. Na literatura [33], é assumido que para que ocorra opacidade a diferença entre os índices de refração deve ser superior a 0,01. Na blenda estudada, o índice de refração da matriz PLA é $n=1,48$ [17] e o do EVOH é $n=1,53$ [110], sendo assim a transparência dos componentes constituintes não será mantida e é necessário reduzir o tamanho da fase dispersa para evitar o espalhamento da luz. Segundo a literatura [35,78] a dimensão da fase dispersa deve ser aproximadamente $\lambda/20$ para obtenção de nanoblendas consideradas transparentes.

Para analisar a transparência das blendas, foram feitas medidas de transmitância em toda faixa de comprimentos de onda da luz visível. Esses resultados foram separados em três figuras, uma para cada fração mássica da fase dispersa, as curvas do PLA e EVOH também foram colocadas nessas

figuras para comparação, e uma quarta figura em que são comparados os dados das amostras compatibilizadas com GMA e peróxido antes e após a prensagem. Na Figura 6.40 estão apresentadas as curvas de transmitância para as amostras contendo 3 % em massa de EVOH. O PLA mantém uma transmitância próxima a 90% em toda a faixa de comprimentos de onda da luz visível e o EVOH em elevados comprimentos de onda apresenta uma transmitância semelhante à do PLA e em comprimentos de onda menores é observada uma queda discreta na transmitância, provavelmente atribuída a presença de cristais nesse material, que apresenta uma cristalinidade de 42,8% (Tabela 6.3).

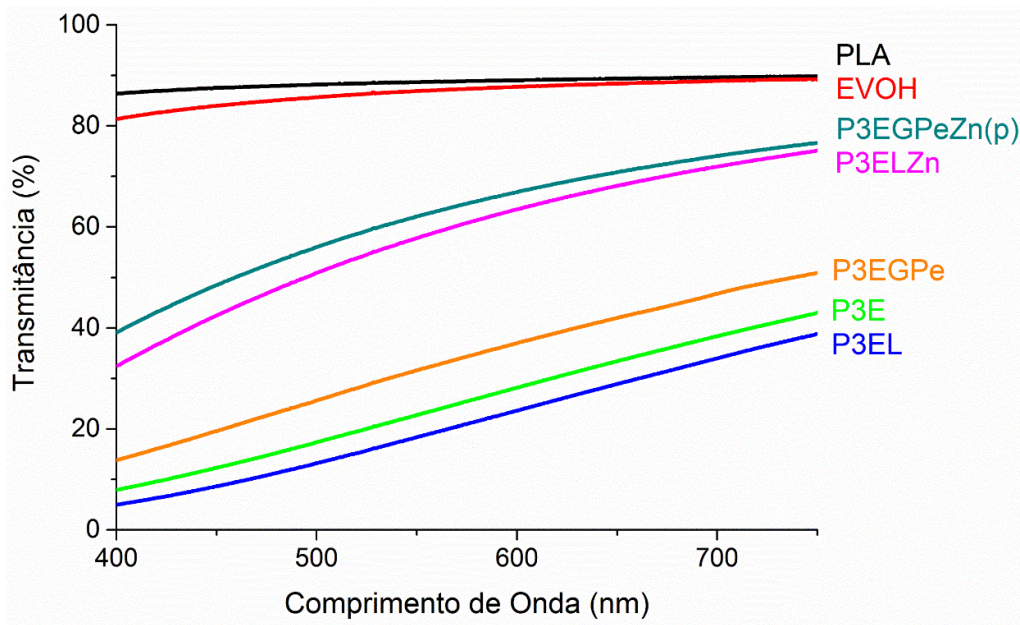


Figura 6.40 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 3 % em massa de EVOH

Devido a diferença entre os índices de refração, é esperada uma redução na transmitância nas blendas PLA/EVOH em relação a transmitância dos componentes puros. Para explicar as tendências observadas, usaremos o modelo de Rayleigh apresentado na equação 3.20. Apesar das composições estudadas não atenderem a todas as restrições adotadas nesse modelo (uma faixa restrita de comprimentos de onda e soluções muito diluídas e dispersas), devido à complexidade dos outros modelos existentes na literatura, esse

modelo será adotado como um guia para o entendimento dos efeitos do tamanho de partículas e fração volumétrica da fase dispersa na transmitância nas blendas deste trabalho. Nas blendas estudadas, o caminho óptico foi considerado o mesmo uma vez que todos os filmes tinham uma espessura média de 0,100 mm. A mesma faixa de comprimentos de onda foi aplicada a todas as blendas e os índices de refração nessa discussão serão considerados os mesmos para todas as blendas. Sendo assim, de acordo com o modelo de Rayleigh, a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ_d) e o raio da fase dispersa serão os fatores que mais influenciaram a transmitância, sendo que o raio está elevado a terceira potência na equação e terá um peso maior. A cristalinidade das amostras também influenciará a transmitância final dos filmes, uma vez que cristais espalham a luz. Então, o aumento da concentração da fase dispersa, do raio e da cristalinidade resultam em uma redução da transmitância.

Na Figura 6.40, a blenda não compatibilizada (P3E) apresentou uma redução na transmitância em relação a matriz, como esperado. Os domínios da fase dispersa nessa blenda apresentaram um $d_{n,eq}=642$ nm, que é superior a quase todos os comprimentos de onda do espectro visível. A blenda P3EL, apesar de ter uma menor dimensão da fase dispersa ($d_{n,eq}=516$ nm), a matriz PLA apresenta uma cristalinidade de 9,1%, o que contribui para o espalhamento da luz e nesta blenda. Outro fator que pode ter contribuído para menor transmitância do que a amostra P3E em toda a faixa de comprimentos de onda estudada é a presença do Lotader, que é um copolímero de etileno com GMA, que provavelmente possui um índice de refração diferente da matriz e da fase dispersa, sua presença pode levar a formação de uma interface espessa ou mesmo disperso na matriz, pode contribuir para o espalhamento da luz e redução da transmitância. A composição P3EGPe, por outro lado, apresentou transmitância superior à da blenda não compatibilizada em toda a faixa de comprimentos de onda da luz visível, podendo ser atribuído a um menor tamanho da fase dispersa ($d_{n,eq}=479$ nm) e menor cristalinidade ($X_c=0,9\%$), em relação aos 1,8% de cristalinidade observadas para blenda P3E.

As blendas P3EGPeZn e P3ELZn apresentaram os menores tamanhos de partícula, $d_{n,eq}=179$ nm e $d_{n,eq}=178$ nm respectivamente e, como esperado pela equação 3.20, a redução do tamanho de partícula resultou em uma transmitância muito superior à das blendas sem o ZnSt₂, especialmente nos comprimentos de onda maiores. Em comprimentos de ondas menores, a luz interage com as partículas da fase dispersa e ocorre espalhamento na interface, resultando em uma transmitância inferior.

Na Figura 6.41 estão apresentadas as curvas de transmitância das amostras contendo 5 % em massa de EVOH. A blenda P5E, com um $d_{n,eq}=787$ nm, apresentou maior transmitância em toda faixa estudada em relação as amostras P5EL, com um $d_{n,eq}=437$ nm, e P5EGPe, com um $d_{n,eq}=594$ nm. A amostra P5EL apresentou uma fração cristalina de 7,5 %, superior a cristalinidade da amostra P5E, e a presença de 5phr de Lotader, que como explicado para amostra P3EL pode interferir no caminho percorrido pela luz dentro da amostra e pode ter resultado na menor transmitância, apesar das partículas serem menores do que as da blenda não compatibilizada. A amostra P5EGPe apesar de a fase dispersa ter um diâmetro menor, apresentou uma menor transmitância do que a blenda não compatibilizada. Como a cristalinidade dessas duas amostras foi semelhante, isso pode ser um indicativo de que a extensão de cadeia provocada pela adição de GMA e peróxido pode ter mudado o índice de refração da matriz ou levado à formação de uma interface com um índice de refração diferente do da matriz e da fase dispersa, resultando em um maior espalhamento da luz. A amostra P5ELZn apresentou a maior transmitância dentre as blendas com 5 % de EVOH, o que era esperado, uma vez que está apresenta o menor tamanho da fase dispersa ($d_{n,eq}=190$ nm). Em seguida, os maiores valores de transmitância foram observados para amostra P5EGPeZn com um $d_{n,eq}=227$ nm.

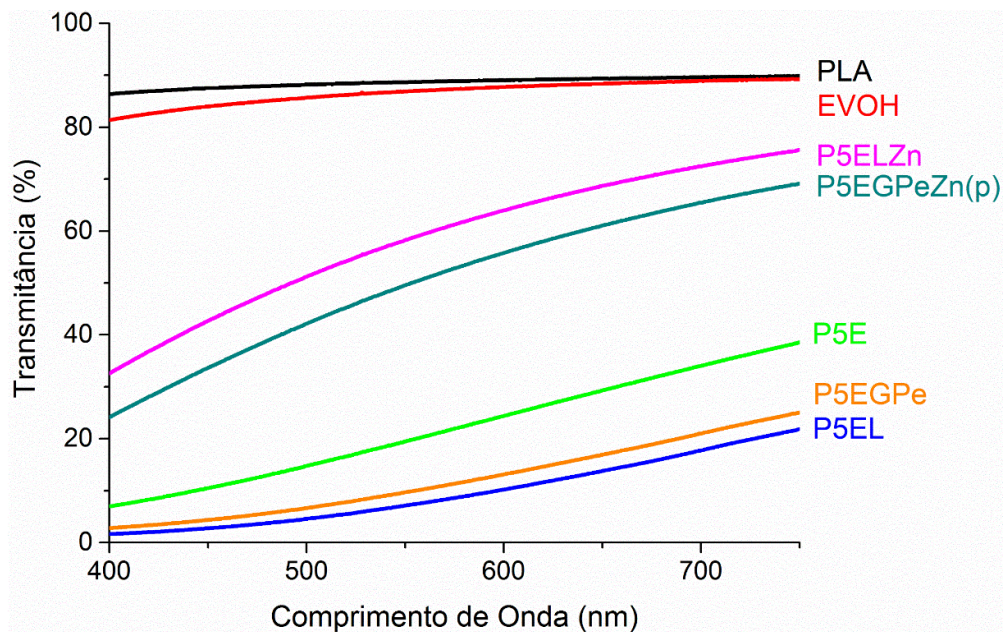


Figura 6.41 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 5 % em massa de EVOH

Na Figura 6.42 estão apresentadas as curvas de transmitância das amostras contendo 10 % em massa de EVOH. As blendas P10E, P10EL e P10EGPe apresentaram transmitância próxima a 0% em toda a faixa de comprimentos de onda da luz visível. Os diâmetros das partículas da fase dispersa foram $d_{n,eq}=1263$ nm, $d_{n,eq}=556$ nm e $d_{n,eq}=671$ nm respectivamente. As dimensões da fase dispersa são próximas as observadas para as amostras P3E e P3EL, que apresentam transmitância superior a observada para as amostras contendo 10 % em massa de EVOH. Sendo assim, neste caso, a concentração da fase dispersa foi o fator mais crítico na redução da transmitância. A presença de mais partículas resultou em um maior espalhamento da luz (ou espalhamento múltiplo da luz) e em uma maior redução da transmitância. O mesmo é observado para a amostra P10ELZn, que apresenta um $d_{n,eq}=156$ nm, que é inferior ao observado para as amostras P3ELZn e P5ELZn, porém a transmitância para a amostra com 10% de EVOH é inferior em todo espectro visível. O amostra P10EGPeZn apresenta um diâmetro $d_{n,eq}=256$ nm, superior ao da amostra P10ELZn, e por isso apresentou uma menor transmitância.

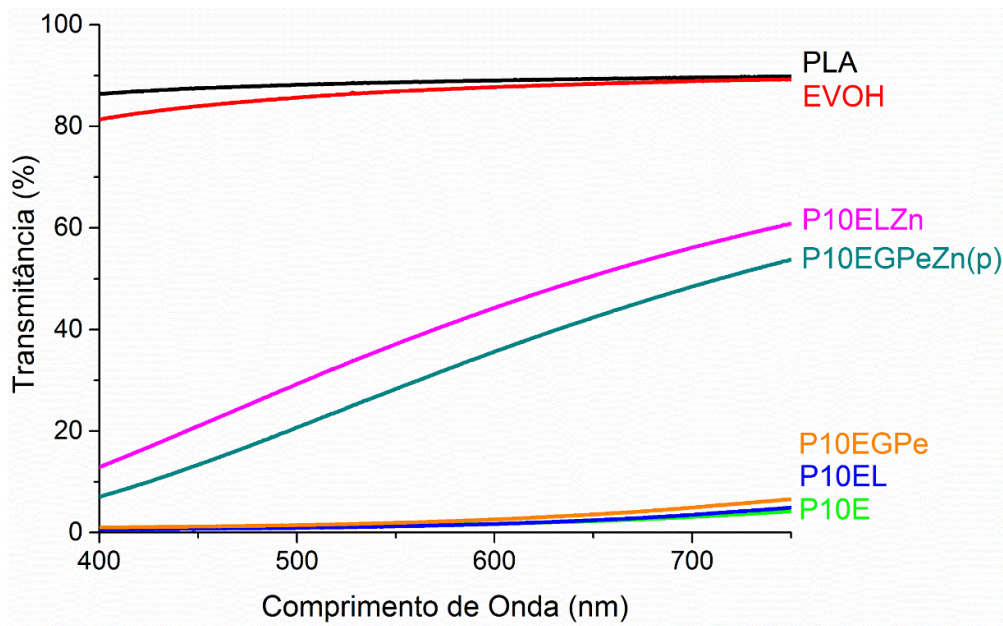


Figura 6.42 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras contendo 10 % em massa de EVOH

Os dados comparativos de transmitância das amostras compatibilizadas com GMA e peróxido antes e após a prensagem estão apresentados na Figura 6.43. A etapa de prensagem, apesar de ter aumentado o tamanho das partículas da fase dispersa, não resultou em uma redução na transmitância. Os filmes extrudados dessas amostras apresentavam rugosidades superficiais atribuídas ao processo de extrusão. Essas imperfeições foram retiradas durante a prensagem, resultando em um melhor acabamento superficial. Essa modificação da superfície pode ter contribuído para manutenção da transmitância, apesar do aumento nas dimensões da fase dispersa.

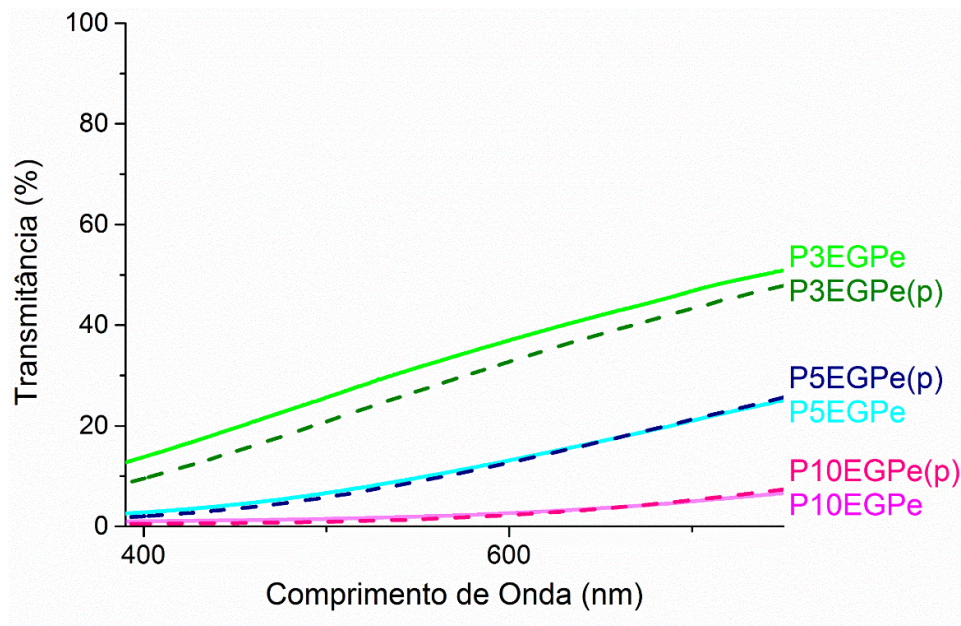


Figura 6.43 - Curvas de transmitância na faixa de comprimentos de onda da luz visível para as amostras compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

Como discutido anteriormente no capítulo 3.8, Haze é o grau em que a amostra reduz o contraste aparente do objeto, é quantificado como a porcentagem da luz que, ao atravessar uma amostra, desvia-se do feixe incidente em ângulos superiores a $2\frac{1}{2}^{\circ}$. Claridade é a capacidade de uma amostra para transmitir detalhes finos, está relacionada ao espalhamento da luz a baixos ângulos. Os dados de Haze e Claridade das amostras estudadas estão apresentados na Figura 6.44. A matriz PLA e a fase dispersa EVOH apresentam elevada claridade, 88,1% e 96,8% respectivamente, e baixo Haze, 1,9% e 2,5% respectivamente. Esses resultados são esperados e estão alinhados com a transmitância desses materiais, que são altamente transparentes. Para as blendas, é possível observar uma tendência de redução da claridade com o aumento da fração mássica de EVOH e aumento do tamanho da fase dispersa. Para o Haze, o contrário é observado, ocorre um aumento na opacidade com o aumento da concentração de EVOH. Esses resultados são esperados, uma vez que o fenômeno de espalhamento da luz é intensificado por um maior número de partículas.

A claridade das amostras compatibilizadas com GMA, peróxido e $ZnSt_2$ foi superior ao do PLA e do EVOH. Essas amostras, além de possuir fase dispersa com dimensões inferiores à do espectro da luz visível, foram prensadas e apresentavam uma superfície lisa, ao passo que o PLA e EVOH apresentavam algumas linhas inerentes do processo de extrusão, que podem ter contribuído, conforme já mencionado, para o espalhamento da luz na superfície do filme e para redução da claridade. Também é interessante observar que nas amostras contendo estearato de zinco e que apresentavam morfologia refinada com tamanho de partícula inferior a 260 nm, o Haze foi mais afetado pelo aumento da concentração e do tamanho de partícula do que a Claridade, que permaneceu praticamente constante. Isso indica que o espalhamento em ângulos superiores a 2,5% foi majoritário nessas amostras.

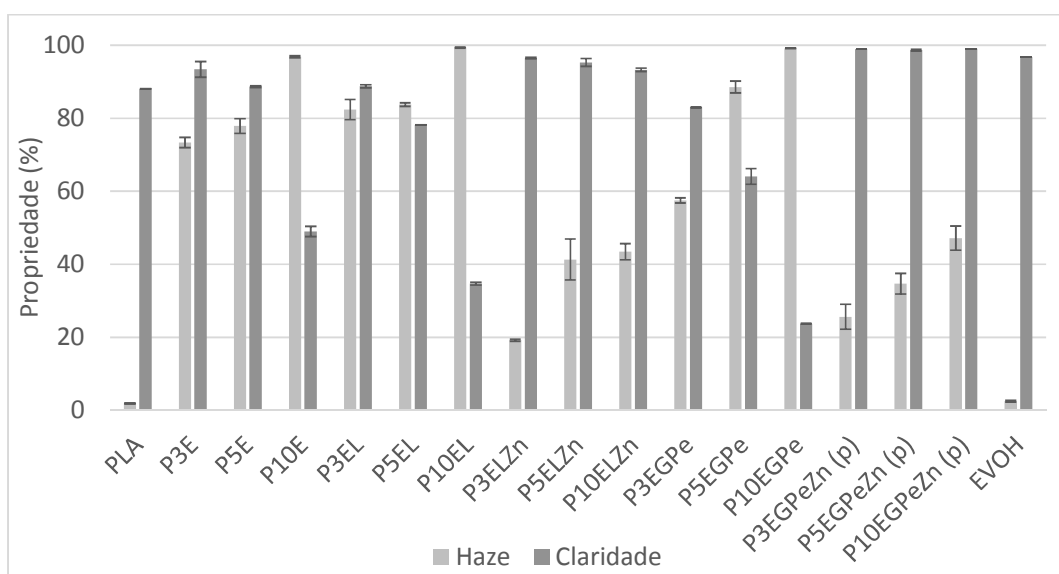


Figura 6.44 - Dados de Haze e Claridade para os filmes das composições estudadas

Os dados de Haze e Claridade das blendas PLA/EVOH compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem, estão apresentados na Figura 6.45. A claridade das blendas prensadas é superior à das blendas extrudadas, indicando que o melhor acabamento superficial das amostras prensadas contribuiu para melhoria desta propriedade, como já havia sido observado anteriormente. O Haze das amostras prensadas e extrudadas foi

muito semelhante, com exceção da amostra P3EGPe que teve um aumento de 20% no Haze após a prensagem. Essa mudança pode estar associada ao aumento da dimensão da fase dispersa que passou de $d_{n,eq}=479\text{nm}$ para $d_{n,eq}=753\text{ nm}$, aumentando o espalhamento da luz.

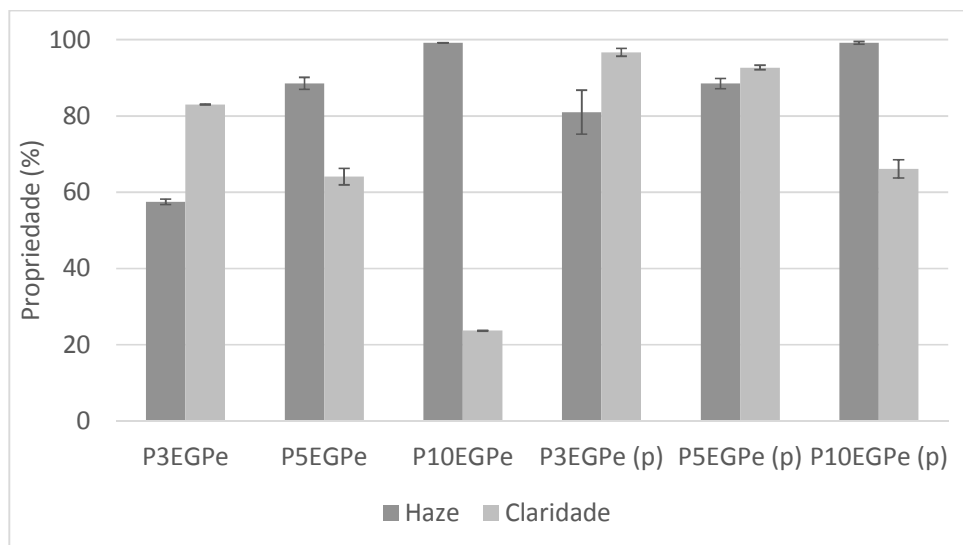
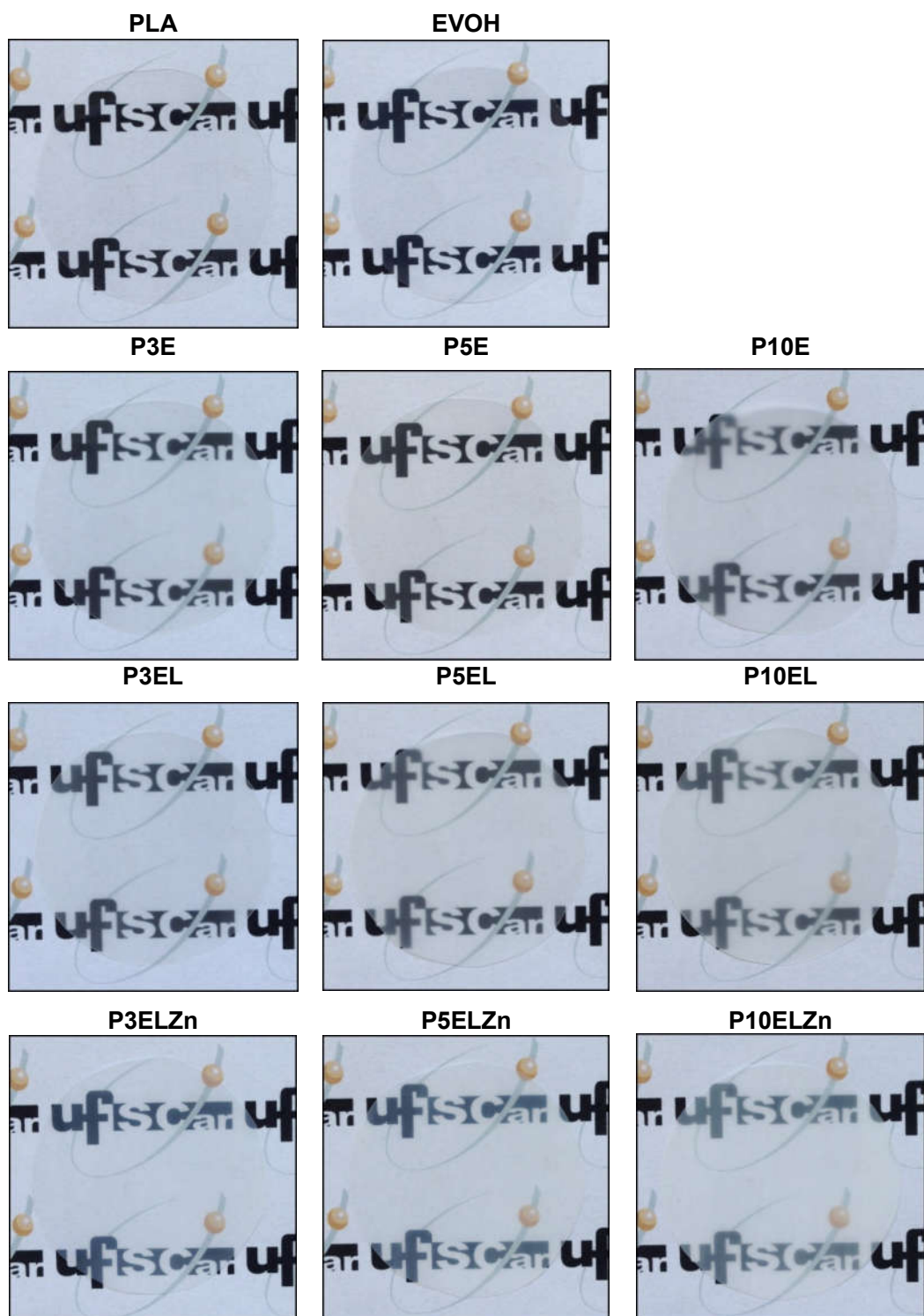


Figura 6.45 - Dados de Haze e Claridade para as amostras compatibilizadas com GMA e peróxido, antes e após a prensagem

Para concluir as análises das propriedades ópticas, na Tabela 6.8 são apresentadas as fotografias dos filmes produzidos para uma avaliação qualitativa da claridade. A espessura das amostras foi mantida em 0,1 mm, desta forma o caminho óptico que a luz percorre no interior dos filmes é igual para todas as amostras. Pelas imagens é possível observar que todas as blendas apresentaram transparência quando o objeto está posicionado próximo ao filme. Para algumas aplicações, como filmes para embalagens alimentícias, essa propriedade é suficiente, não sendo necessário apresentar elevada transmitância em toda faixa do espectro visível.

Tabela 6.8 - Aspecto visual das blendas estudadas e dos polímeros puros, com uma espessura média de 0,1 mm. O nome da amostra está posicionado acima da imagem



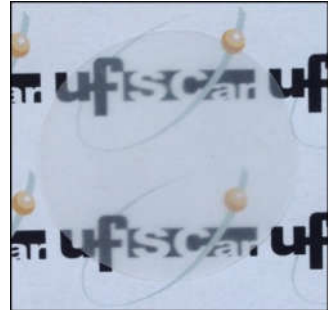
P3EGPe



P5EGPe



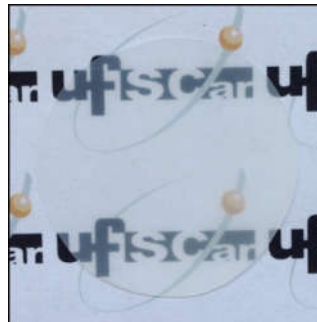
P10EGPe



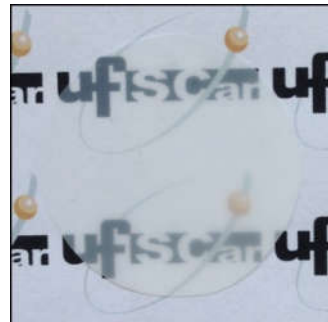
P3EGPeZn (p)



P5EGPeZn (p)



P10EGPeZn (p)



P3EGPe (p)



P5EGPe (p)



P10EGPe (p)



7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a produção de filmes extrudados de nanoblendas PLA/EVOH compatibilizadas, com características de barreira a gases e vapores e mantendo a transparência. Para isso foram utilizados dois sistemas para compatibilização reativa, o Lotader e o GMA e peróxido. Além disso, também foi analisado o efeito da adição do estearato de zinco, um catalisador da reação entre o anel epóxi e hidroxilas. Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que a adição do Lotader foi eficiente na redução do diâmetro da fase dispersa preferencialmente pela supressão da coalescência. A adição de GMA e peróxido também reduziu a dimensão da fase dispersa em relação às blendas não compatibilizadas, porém o diâmetro aumentou com o aumento da concentração do EVOH. As blendas compatibilizadas com GMA e peróxido apresentaram o melhor desempenho mecânico, porém ainda muito próximo ao da matriz PLA, uma vez que a fração mássica de fase dispersa adicionada foi pequena. A propriedade de barreira ao vapor de água de todas as blendas foi superior à da matriz PLA e a barreira a gases O_2 e CO_2 foi melhor para as blendas compatibilizadas com GMA e peróxido. A adição do estearato de zinco levou a uma redução significativa das dimensões da fase dispersa tanto no sistema com Lotader quando com GMA e peróxido, atingindo valores muito próximos à escala nanométrica. A propriedade de barreira não alterou muito em relação às blendas sem $ZnSt_2$ e a transmitância foi superior em relação as outras blendas. Todas as blendas apresentaram transparência quando o filme é posicionado próximo ao objeto. O objetivo proposto por esse trabalho foi atingido, uma vez que as blendas obtidas apresentam boas características a gases e vapores e excelentes propriedades ópticas (claridade), necessárias para aplicações em embalagens. Para tal proposta de aplicação, a redução da fase dispersa à escala nanométrica não foi necessária e, como mostrado nas propriedades mecânicas, passa a não ser desejado para filmes para embalagens por resultar em filmes quebradiços, dando indícios de que, além da degradação da matriz, a fase dispersa não foi capaz de iniciar os mecanismos de microdeformação. Dentre as composições desenvolvidas, a composição P5EGPe foi selecionada

como a melhor, por apresentar um bom balanço de propriedades mecânicas, ópticas e de barreira.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Usar a mesma metodologia utilizada neste trabalho para desenvolvimento de blendas PLA/EVOH utilizando o compatibilizante Joncryl;
- Utilizar o compatibilizante e extensor de cadeia Joncryl na presença de estearato de Zinco;
- Estudo da biodegradabilidade das blendas desenvolvidas;
- Fazer o DSC modulado das blendas para separar as transições que ficaram sobrepostas;
- Fazer análises de RMN-H para entender as reações que ocorreram nas blendas e os produtos formados;
- Extrudar filmes bi orientados para obtenção de fase dispersa na forma de “placas” para melhorar a propriedade de barreira, sem alterar a propriedade óptica e analisar este efeito nas propriedades mecânicas;
- Estender o estudo com fase dispersa também biodegradável, como por exemplo PBAT.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RABNAWAZ, M. et al. A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry. **Green Chem.**, [s. l.], v. 19, n. 20, p. 4737–4753, 2017.
- [2] ARMENTANO, I. et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 38, n. 10–11, p. 1720–1747, 2013.
- [3] SANGEETHA, V. H. et al. Super toughened renewable poly(lactic acid) based ternary blends system: effect of degree of hydrolysis of ethylene vinyl acetate on impact and thermal properties. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 6, n. 76, p. 72681–72691, 2016.
- [4] AURAS, R. et al. (EDS.). **Poly(lactic acid) - Synthesis, structures, properties, processing and application**. 1ª Ed. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [5] SELKE, S. E. M. **Understanding Plastics Packaging Technology**. Cincinnati: Hanser, 1997.
- [6] LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 637–676, 2011.
- [7] MARA MARTINS FRANCHETTI, S.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.
- [8] YU, L. (ED.). **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. 1ª Ed ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [9] CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s. l.], v. 107, p. 333–366, 2016.
- [10] XU, Y. et al. Reactive Compatibilization of Polylactide/Polypropylene

Blends. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 23, p. 6108–6114, 2015.

[11] ZENG, J.-B.; LI, K.-A.; DU, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid) based blends. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 5, p. 32546–32565, 2015.

[12] ZHANG, W. et al. Improving transparency of incompatible polymer blends by reactive compatibilization. **Materials Letters**, [s. l.], v. 92, p. 68–70, 2013.

[13] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. (EDS.). **Polymer Blends. Vol 2: Performance**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.

[14] GUI, Z. et al. Improving the Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) by Blending with Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [s. l.], v. 52, n. 5, p. 685–700, 2013.

[15] LÓPEZ-RUBIO, A. Ethylene-vinyl alcohol (EVOH) copolymers. In: LAGARON, J. M. (Ed.). **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**. [s.l.] : Woodhead Publishing Ltd., 2011. p. 261–284.

[16] SAMTHONG, C. et al. Effects of Size and Shape of Dispersed Poly (butylene terephthalate) on Isothermal Crystallization Kinetics and Morphology of Poly (lactic acid) Blends. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], p. 258–268, 2016.

[17] AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. [s. l.], p. 835–864, 2004.

[18] ROBESON, L. M. **Polymer Blends**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007.

[19] LIU, H. et al. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 43, n. 14, p. 6058–6066, 2010.

[20] VASILE, C. et al. New PLA/ZnO: Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 531–544, 2017.

- [21] TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P. Biodegradability and biodegradation of polyesters. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 259–267, 2007.
- [22] CAVA, D. et al. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 254–261, 2006.
- [23] CABEDO, L. et al. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water-II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 25, n. 7, p. 860–867, 2006.
- [24] NORDQVIST, D. et al. Incorporating Amylopectin in Poly(lactic Acid) by Melt Blending Using Poly(ethylene-co-vinyl Alcohol) as a Thermoplastic Carrier. (I) Morphological Characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 115, p. 1315–1324, 2010.
- [25] LEE, C. M.; KIM, E. S.; YOON, J. S. Reactive blending of poly(L-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 98, n. 2, p. 886–890, 2005.
- [26] AUCEJO, S.; MARCO, C.; GAVARA, R. Water effect on the morphology of EVOH copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 1201–1206, 1999.
- [27] KURARAY. **EVOH Barrier Resins and films**. Antwerp.
- [28] ZHANG, Z.; BRITT, I. J.; TUNG, M. A. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 82, p. 1866–1872, 2001.
- [29] SPERLING, L. **Introduction to physical polymer science**. 4^a Ed. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [30] SÁNCHEZ-VALDES, S.; RAMOS-DE VALLE, L. F.; MANERO, O. Polymer Blends. In: SALDIVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. (Eds.). **Handbook of**

Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. 1^a Ed. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 505–517.

[31] PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; ANTONIO, R. J. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 174–181, 2006.

[32] HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. (EDS.). **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces.** Boca Raton: CRC Press, 2006.

[33] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends.** Vol. 1 ed. New York: Academic Press, Inc., 1978.

[34] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology.** New York: Hanser Publishers, 1989.

[35] COSTA, L. C. **Desenvolvimento de blendas nanoestruturadas SAN/PBT modificadas com copolímeros acrílicos reativos.** 2012. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2012.

[36] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. (EDS.). **Polymer Blends. Vol 1: Formulation.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.

[37] NETO, Á. T. **Desenvolvimento de Nanoblendas Poliméricas PMMA/SAN.** 2010. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2010.

[38] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 28, p. 2647–2657, 1995.

[39] GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 14, n. 3–6, p. 225–277, 1982.

[40] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and

coalescence - A review. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 32, n. 24, p. 1824–1833, 1992.

[41] GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 1127–1141, 1992.

[42] SOUZA, A. M. C. De; DEMARQUETTE, N. R. Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE. **Polímeros**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 201–212, 2001.

[43] SUNG, Y. . et al. Rheological properties and interfacial tension of polypropylene–poly(styrene-co-acrylonitrile) blend containing compatibilizer. **Polymer**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1681–1687, 2003.

[44] DEMARQUETTE, N. R. Tensão interfacial entre polímeros fundidos. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2007. p. 405–418.

[45] CHOI, S. J.; SCHOWALTER, W. R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. **Physics of Fluids**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 420, 1975.

[46] SOUZA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N. R. Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 1313–1321, 2002.

[47] TAHERI, M.; MORSHEDIAN, J.; KHONAKDAR, H. A. Effect of compatibilizer on interfacial tension of SAN/EPDM blend as measured via relaxation spectrums calculated from Palierne and Choi-Schowalter models. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 363–376, 2011.

[48] PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 204–214, 1990.

[49] CAMPOS, P. B. De. **Análise de transreações ocorridas durante a obtenção de blendas poliméricas constituídas de poliésteres termoplásticos**. 2008. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2008.

[50] WORK, W. J. et al. Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

[51] UTRACKI, L. A. (ED.). **Polymer Blends Handbook**. Vol. 1 ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

[52] PORTER, R. S.; WANG, L. H. Compatibility and transesterification in binary polymer blends. **Polymer**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 2019–2030, 1992.

[53] SADIK, T. et al. In-melt transesterification of poly (lactic acid) and poly (ethylene-co-vinylalcohol). **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 140, p. 559–569, 2013.

[54] THANH, N. C.; RUKSAKULPIWAT, C.; RUKSAKULPIWAT, Y. Effect of Melt Mixing Time in Internal Mixer on Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Glycidyl Methacrylate Grafted Poly (Lactic Acid). **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. July, p. 102–107, 2015.

[55] XU, T.; TANG, Z.; ZHU, J. Synthesis of Polylactide-graft-Glycidyl Methacrylate Graft Copolymer and its Application as a Coupling Agent in Polylactide/Bamboo Flour Biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, p. E622–E627, 2012.

[56] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, [s. l.], v. 40, p. 365–377, 1999.

[57] SU, Z. et al. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 2428–2433, 2009.

[58] WARANGKHANA, P.; JANA SADHAN, C.; RATHANAWAN, M. Preparation and characterization of reactive blends of poly(lactic acid), poly(ethylene-co-vinyl alcohol), and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 2015, **Anais...** : American Institute of

Physics, 2015.

[59] OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, [s. l.], v. 50, n. 3, p. 747–751, 2009.

[60] KANGWANWATTHANASIRI, P. et al. Glycidyl Methacrylate Grafted Polylactic Acid: Morphological Properties and Crystallization Behavior. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 354, n. 1, p. 237–243, 2015.

[61] LIU, J.; JIANG, H.; CHEN, L. Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Poly(lactide) and Properties of PLA/Starch Blends Compatibilized by the Grafted Copolymer. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 810–816, 2012.

[62] WANG, Y. N.; WENG, Y. X.; WANG, L. Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 36, p. 119–125, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.04.001>>

[63] VISAKH, P. M.; MARKOVIC, G.; PASQUINI, D. (EDS.). **Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterization**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2017.

[64] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7ª Ed. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2007.

[65] HU, G.-H.; CARTIER, H.; PLUMMER, C. Reactive Extrusion: Toward Nanoblends. **Macromolecules**, [s. l.], v. 32, n. 14, p. 4713–4718, 1999.

[66] CHAN, S. H.; LIN, Y. Y.; TING, C. Nanoblends of Incompatible Polymers by Direct Space-Confined Polymerization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 36, p. 8910–8912, 2003.

[67] LUMLONG, S. et al. Shear Effect on Morphology of Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Styrene-co-Acrylonitrile). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [s. l.], v. B43, n. 3, p. 711–724, 2004.

- [68] ALAM, T. M. et al. Nanostructured polymer blends: Synthesis and structure. **Polymer**, [s. l.], v. 46, p. 12468–12479, 2005.
- [69] JI, Y.; MA, J.; LIANG, B. A Novel Approach to the Preparation of Nano-Blends of PPO/PS/PA6. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 54, n. 1–2, p. 109–115, 2005.
- [70] LI, Y.; SHIMIZU, H. Morphological investigations on the nanostructured poly(vinylidene fluoride)/polyamide 11 blends by high-shear processing. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 3202–3211, 2006.
- [71] LI, Y. et al. Nanostructured Poly(vinylidene fluoride) Materials by Melt Blending with Several Percent of Acrylic Rubber. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 9, p. 3120–3124, 2008.
- [72] RHARBI, Y. Reduction of the glass transition temperature of confined polystyrene nanoparticles in nanoblends. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, [s. l.], v. 77, 2008.
- [73] KIM, J. et al. Compatibilized polymer blends with nanoscale or sub-micron dispersed phases achieved by hydrogen-bonding effects: Block copolymer vs blocky gradient copolymer addition. **Polymer**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 2686–2697, 2008.
- [74] AHMAD, Z. et al. Highly transparent thermoplastic elastomer from isotactic polypropylene and styrene/ethylene-butylene/styrene triblock copolymer: Structure-property correlations. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 331–341, 2010.
- [75] LAROCCA, N. M. et al. Effect of PBT molecular weight and reactive compatibilization on the dispersed-phase coalescence of PBT/SAN blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 48, n. 21, p. 2274–2287, 2010.
- [76] COSTA, L. C.; TERNES NETO, A.; HAGE, E. PMMA/SAN and SAN/PBT nanoblends obtained by blending extrusion using thermodynamics and microrheology basis. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 164–176,

2014.

[77] MEETEN, G. H. (ED.). **Optical Properties of Polymers**. 1^a ed. New York: Elsevier Science Publishers Ltd, 1986.

[78] TAN, M. C.; PATIL, S. D.; RIMAN, R. E. Transparent Infrared-Emitting CeF₃:Yb–Er Polymer Nanocomposites for Optical Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 1884–1891, 2010.

[79] COMYN, J. (ED.). **Polymer Permeability**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985.

[80] DRIESKENS, M. et al. Structure versus Properties Relationship of Poly(lactic acid) I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, [s. l.], v. 47, p. 2247–2258, 2009.

[81] LIU, M. et al. The effects of gamma-irradiation on the structure, thermal resistance and mechanical properties of the PLA/EVOH blends. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [s. l.], v. 274, p. 139–144, 2012.

[82] WU, J. H. et al. Characterization and Properties of Reactive Poly (Lactic Acid)/Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Blends with Chain-Extender. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 129–138, 2016.

[83] SANCHEZ-GARCIA, M. D. et al. Incorporating Amylopectin in Poly(lactic acid) by Melt Blending Using Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) as a Thermoplastic Carrier. II. Physical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 119, p. 3708–3716, 2011.

[84] SHIMADA, N. et al. Spot laser melt electrospinning of a fiber bundle composed of poly(lactide)/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) pie wedge fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, n. S2, p. E384–E389, 2012.

[85] NEPPALLI, R. et al. Effect of electrospun ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) fibres on the structure, morphology, and properties of poly(lactic acid) (PLA). **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 54, n. 21, p. 5909–5919, 2013.

- [86] AMINI, M.; EBADI-DEHAGHANI, H. Non-isothermal crystallization and oxygen permeability of PP/PLA/EVOH ternary blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 3, p. 13–15, 2018.
- [87] BEATRICE, C. A. G. et al. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 116, n. 6, p. NA-NA, 2010.
- [88] FRANCO-URQUIZA, E. et al. Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 153–160, 2010.
- [89] MOORE, T. T. et al. Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 245, n. 1–2, p. 227–231, 2004.
- [90] DAMLE, S.; KOROS, W. J. Permeation Equipment for High-Pressure Gas Separation Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 42, n. 25, p. 6389–6395, 2003.
- [91] FLACONNECHE, B.; MARTIN, J.; KLOPFER, M. H. Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. **Oil & Gas Science and Technology**, [s. l.], v. 56, n. 3, p. 245–259, 2001.
- [92] ANTONY, P.; DE, S. K. The effect of zinc stearate on melt-processable ionomeric blends based on zinc salts of maleated high-density polyethylene and maleated EPDM rubber. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 1487–1493, 1999.
- [93] ANTONY, P.; BHATTACHARYA, A. K.; DE, S. K. Ionomeric polyblends of zinc salts of maleated EPDM rubber and poly(ethylene-co-acrylic acid). II. Effect of zinc stearate on processability. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 71, n. 8, p. 1257–1265, 1999.
- [94] DING, Z.; HU, G.; WANG, B. Effect of in situ co-crosslinking on mechanical properties and rheology of nylon 11/EVOH/DCP composites. **Journal of**

Polymer Research, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 511–517, 2007.

[95] LI, J.-L.; XIE, X.-M. Reconsideration on the mechanism of free-radical melt grafting of glycidyl methacrylate on polyolefin. **Polymer**, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 2197–2204, 2012.

[96] AL-MALAIKA, S.; EDDIYANTO, E. Reactive processing of polymers: Effect of bifunctional and tri-functional comonomers on melt grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 353–362, 2010.

[97] SOLARSKI, S.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. **Polymer**, [s. l.], v. 46, n. 25, p. 11187–11192, 2005.

[98] ANDROSCH, R.; SCHICK, C.; DI LORENZO, M. L. Kinetics of Nucleation and Growth of Crystals of Poly(l-lactic acid). In: **Romanian Reports of Physics**. [s.l: s.n.]. v. 54p. 235–272.

[99] DI LORENZO, M. L. The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid). **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 234, n. 1, p. 176–183, 2006.

[100] YASUNIWA, M. et al. Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 25–32, 2004.

[101] DI LORENZO, M. L.; RUBINO, P.; COCCA, M. Isothermal and non-isothermal crystallization of poly(L -lactic acid)/poly(butylene terephthalate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, p. 1–8, 2014.

[102] PAN, P. et al. Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 4296–4304, 2008.

[103] OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-polymer miscibility**. New York: Academic Press, Inc., 1979.

[104] NGUYEN, T. C.; RUKSAKULPIWAT, C.; RUKSAKULPIWAT, Y. The

study on the grafting of glycidyl methacrylate onto Poly(lactic acid) in an internal mixer. **Walailak Journal of Science and Technology**, [s. l.], v. 13, n. 12 Special Issue, p. 1037–1046, 2016.

[105] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[106] SOUHENG, W. Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 335–343, 1987.

[107] MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. **Polymer**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 2543–2554, 2001.

[108] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2^a Edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

[109] COCCA, M. et al. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid). **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 47, n. 5, p. 1073–1080, 2011.

[110] JIMÉNEZ RIOBÓO, R. J. et al. Influence of nanoparticles on elastic and optical properties of a polymeric matrix: Hypersonic studies on ethylene–vinyl alcohol copolymer–titania nanocomposites. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 397–403, 2010.

APÊNDICE A

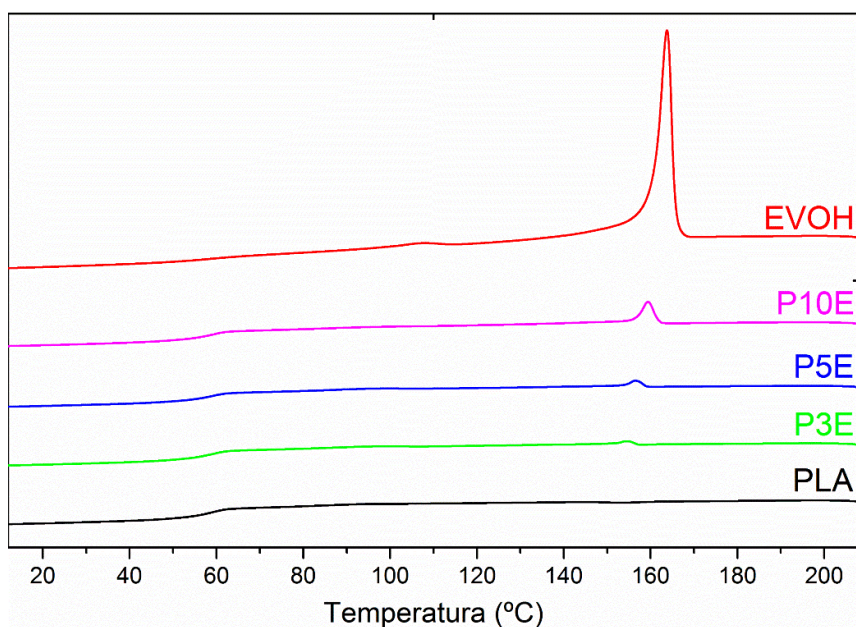


Figura A.1 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento do PLA, EVOH e das blendas não compatibilizadas. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

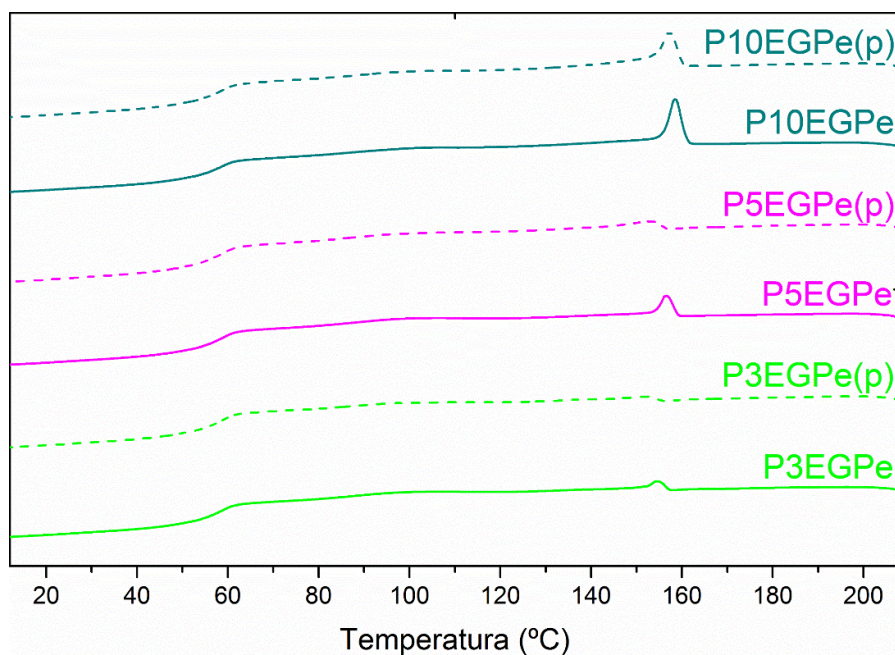


Figura A.2 - Curva de fluxo de calor em função da temperatura para o resfriamento das blendas PLA/EVOH compatibilizadas GMA e peróxido, com e sem a segunda etapa de prensagem. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor clareza dos resultados

APÊNDICE B

O tempo de meia vida do peróxido de dicumila foi calculado utilizando as equações B.1 e B.2 e as informações da tabela B.1

$$k_d = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{B.1})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d} \quad (\text{B.2})$$

Tabela B.1 - Dados para o cálculo do tempo de meia vida do peróxido em clorobenzeno na temperatura no início do processamento

E_a (kJ/mol)	A (s⁻¹)	R (J/mol.K)	T (K)	t_{1/2} (s)
152,67	9,24.10 ¹⁵	8,3142	453,15	29,8

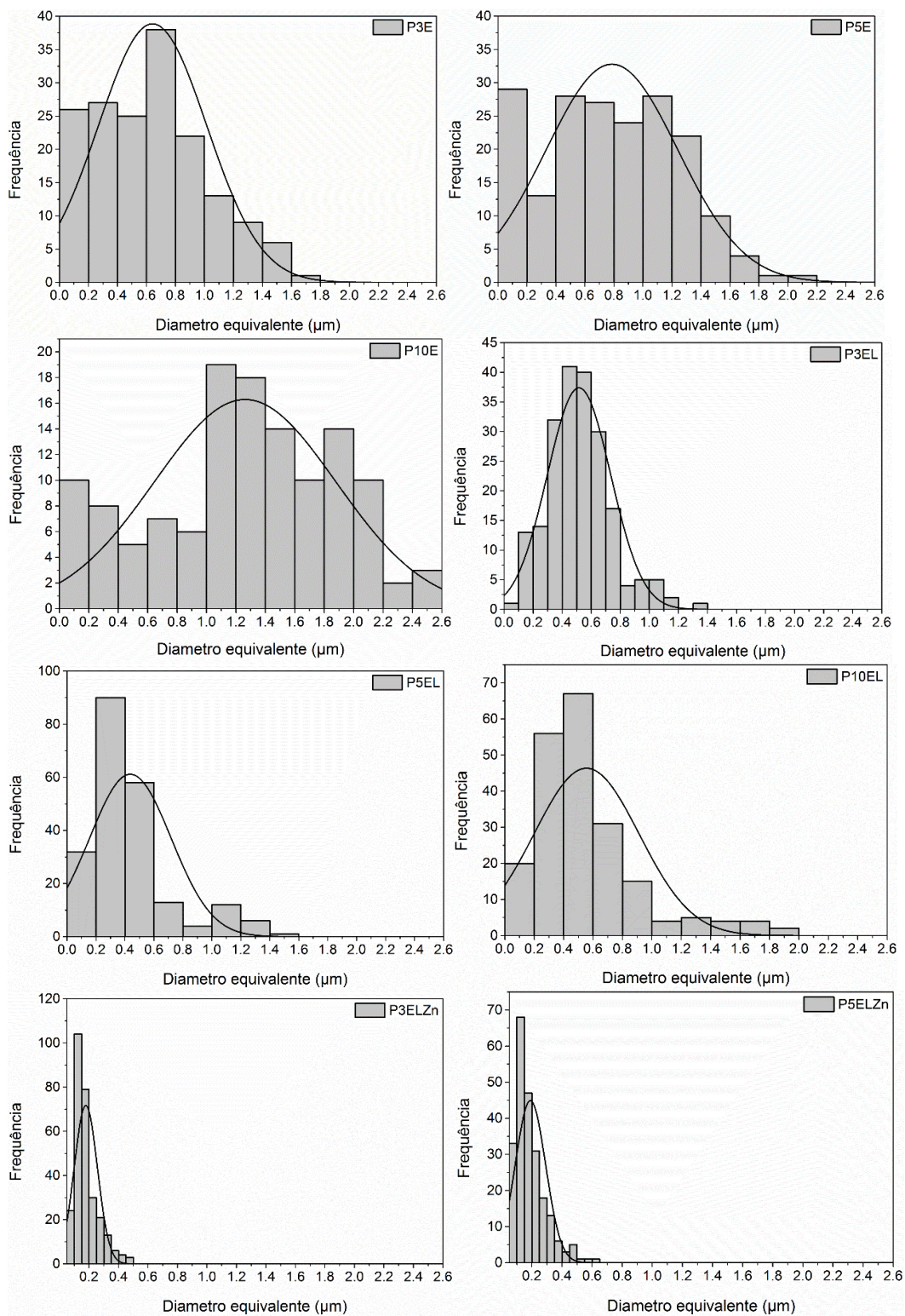
Fonte: Product Data Sheet – AkzoNobel: Perkadox® BC-FF

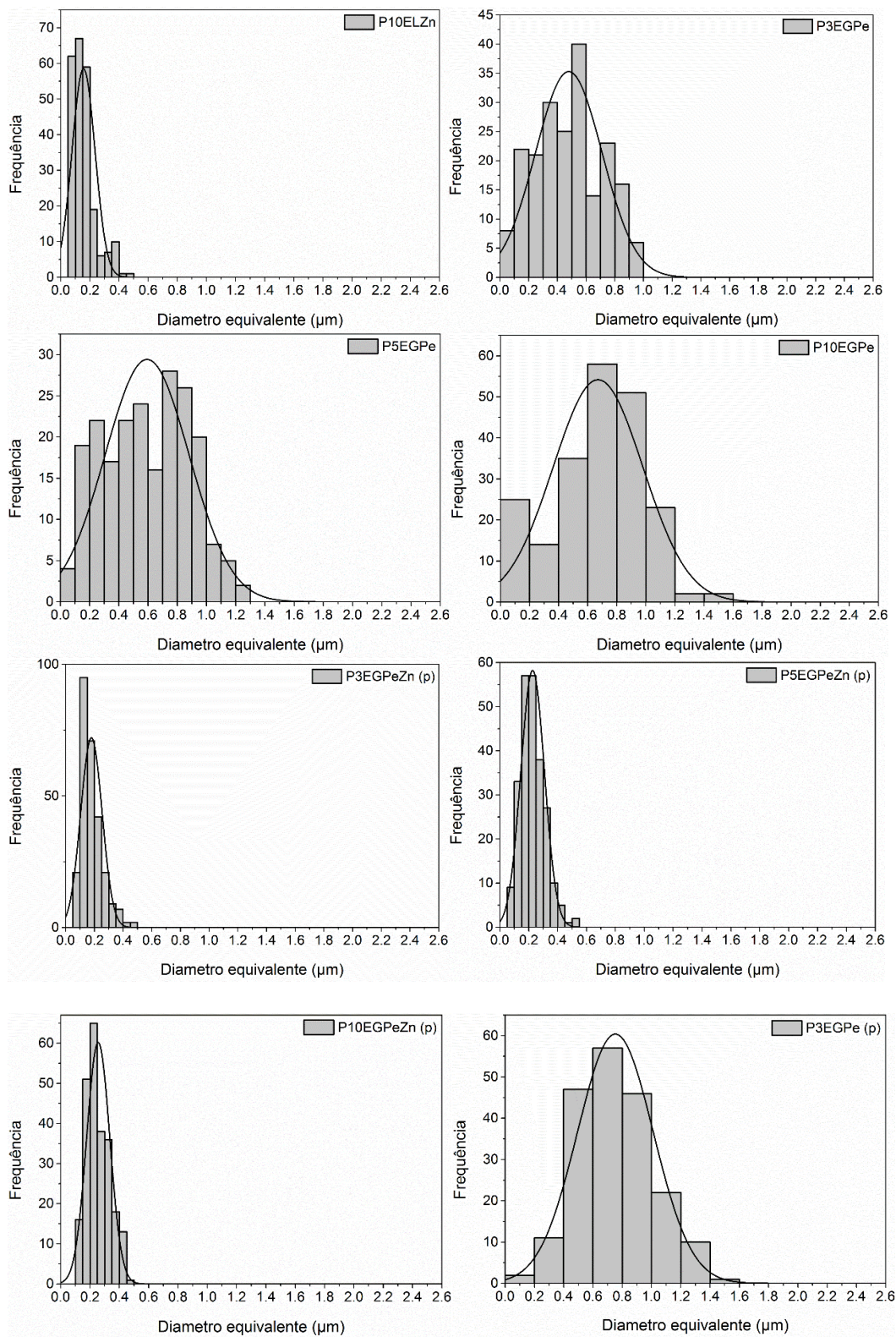
APÊNDICE C

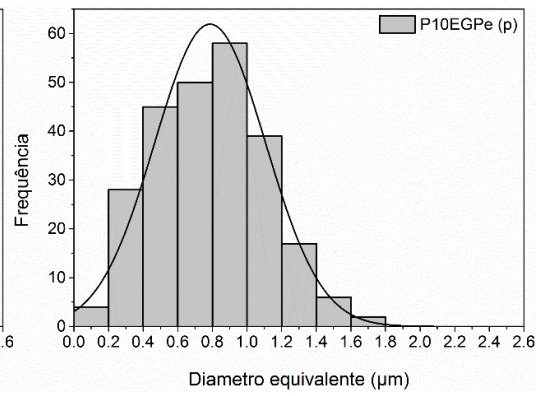
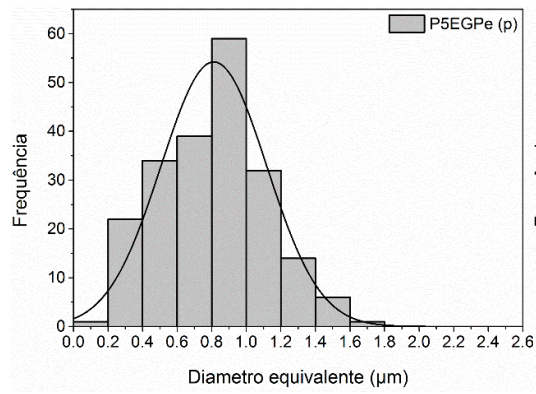
Tabela C.1 - Diâmetro volumétrico médio mínimo ($d_{v,min}$), máximo ($d_{v,máx}$), equivalente ($d_{v,eq}$) e polidispersividade das partículas da fase dispersa nas blendas PLA/EVOH

	Diâmetro mínimo		Diâmetro máximo		Diâmetro equivalente	
	d_v (μm)	PD (μm)	d_v (μm)	PD (μm)	d_v (μm)	PD (μm)
P3E	0,88	1,69	1,52	1,95	1,12	1,74
P5E	1,11	1,71	1,73	1,84	1,32	1,68
P10E	1,52	1,54	2,71	1,65	1,83	1,45
P3EL	0,61	1,60	1,15	1,68	0,79	1,54
P5EL	0,85	2,58	1,37	2,36	0,99	2,27
P10EL	0,89	2,06	2,05	2,98	1,30	2,34
P3ELZn	0,21	1,82	0,47	1,92	0,30	1,68
P5ELZn	0,22	1,72	0,58	2,31	0,37	1,95
P10ELZn	0,22	1,82	0,39	2,08	0,29	1,85
P3EGPe	0,62	1,51	0,88	1,57	0,72	1,50
P5EGPe	0,74	1,42	1,05	1,57	0,88	1,48
P10EGPe	0,77	1,40	1,34	1,66	0,94	1,41
P3EGPeZn (p)	0,26	1,57	0,34	1,79	0,29	1,60
P5EGPeZn (p)	0,29	1,41	0,35	1,41	0,31	1,39
P10EGPeZn (p)	0,29	1,27	0,37	1,34	0,32	1,27
P3EGPe (p)	0,83	1,30	1,27	1,47	0,98	1,31
P5EGPe (p)	0,87	1,32	1,51	1,53	1,09	1,35
P10EGPe (p)	0,84	1,33	1,46	1,50	1,08	1,36

Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas das blendas extrudadas. O diâmetro utilizado foi o diâmetro numérico médio equivalente e esse valor foi calculado a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.







APÊNDICE D

Tabela D.1 - Valores de resistência na ruptura (σ_b), alongamento na ruptura (ϵ_b), resistência no escoamento (σ_y), alongamento no escoamento (ϵ_y) e módulo de elasticidade (E).

Amostras	σ_b (MPa)		ϵ_b (%)		σ_y (MPa)		ϵ_y (%)		E (GPa)	
	Média	Desv.	Média	Desv.	Média	Desv.	Média	Desv.	Média	Desv.
PLA	41,505	1,54	3,290	0,47	45,298	1,79	2,003	0,14	2,800	0,05
P3E	44,354	1,54	3,536	0,89	50,730	1,10	2,130	0,04	2,965	0,04
P5E	44,559	1,98	2,818	0,43	49,934	2,28	2,205	0,04	2,908	0,12
P10E	50,509	1,83	2,281	0,06	50,806	1,62	2,253	0,06	2,912	0,08
P3EL	38,168	1,69	2,590	0,21	47,215	0,44	2,248	0,09	2,724	0,07
P5EL	37,675	0,88	5,947	2,75	47,880	2,39	2,372	0,20	2,765	0,05
P10EL	38,883	1,31	4,287	0,28	49,337	1,50	2,503	0,05	2,750	0,07
P3ELZn	42,980	3,28	2,246	0,07	43,583	3,24	2,188	0,09	2,592	0,17
P5ELZn	40,912	1,32	2,296	0,21	41,502	1,70	2,216	0,15	2,441	0,09
P10ELZn	44,341	2,93	2,210	0,13	44,437	2,90	2,201	0,14	2,627	0,12
P3EGPe	39,391	1,55	10,699	3,66	48,408	2,06	2,300	0,08	2,896	0,11
P5EGPe	38,057	0,95	5,683	1,74	45,645	1,12	2,320	0,06	2,652	0,04
P10EGPe	36,498	2,93	4,459	1,51	44,023	2,31	2,328	0,09	2,617	0,09
EVOH	-	-	-	-	38,791	0,88	3,606	0,37	2,612	0,08

APÊNDICE E

Tabela E.1 - Valores dos coeficientes de permeação ao vapor de água para as composições estudadas

Amostra	P_{H_2O} ($\times 10^{-11}$ g/Pa.s.m)	
	Média	Desvio
PLA	1,784	0,08
P3E	1,627	0,09
P5E	1,781	0,08
P10E	1,484	0,03
P3EL	1,570	0,04
P5EL	1,422	0,03
P10EL	1,328	0,01
P3ELZn	1,516	0,03
P5ELZn	1,430	0,08
P10ELZn	1,454	0,06
P3EGPe	1,689	0,08
P5EGPe	1,517	0,06
P10EGPe	1,401	0,05
P3EGPeZn (p)	1,466	0,07
P5EGPeZn (p)	1,345	0,15
P10EGPeZn (p)	1,327	0,12
EVOH	2,642	0,06
P3EGPe (p)	1,532	0,05
P5EGPe (p)	1,503	0,04
P10EGPe (p)	1,302	0,04

Tabela E.2 - Valores dos coeficientes de permeação aos gases O₂ e CO₂ para as composições estudadas

Amostra	P _{O₂} (Barrer)		P _{CO₂} (Barrer)	
	Média	Desvio	Média	Desvio
PLA	0,409	0,07	1,366	0,20
P3E	0,339	0,03	1,137	0,20
P5E	0,411	0,01	1,490	0,16
P10E	0,286	0,01	1,044	0,06
P3EL	0,559	0,01	1,624	0,04
P5EL	0,352	0,00	1,199	0,10
P10EL	0,334	0,05	1,206	0,19
P3ELZn	0,413	0,03	1,464	0,20
P5ELZn	0,390	0,00	1,417	0,05
P10ELZn	0,360	0,00	1,219	0,10
P3EGPe	0,347	0,08	1,148	0,16
P5EGPe	0,318	0,02	0,994	0,06
P10EGPe	0,290	0,03	0,950	0,08
P3EGPeZn (p)	0,321	0,01	1,091	0,02
P5EGPeZn (p)	0,330	0,03	1,283	0,19
P10EGPeZn (p)	0,213	0,02	0,647	0,06
EVOH	Limite do equipamento			
P3EGPe (p)	0,327	0,00	1,062	0,18
P5EGPe (p)	0,318	0,01	1,071	0,07
P10EGPe (p)	0,247	0,03	0,832	0,11