

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ELAINE CRISTINA LOPES PEREIRA

**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS CONSTITUÍDAS DE POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS**

Rio de Janeiro  
2018

ELAINE CRISTINA LOPES PEREIRA

**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS CONSTITUÍDAS DE POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros,  
submetida ao Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloísa Mano da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do grau de Doutor em  
Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Bluma G. Soares

Rio de Janeiro  
2018

## Ficha Catalográfica

### CIP - Catalogação na Publicação

P436c      Pereira, Elaine Cristina Lopes  
Compatibilização de misturas constituídas de  
polímeros biodegradáveis / Elaine Cristina Lopes  
Pereira. -- Rio de Janeiro, 2018.  
98 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora  
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Poli(ácido láctico) . 2. Copolímero de etileno  
acetato de vinila . 3. Poli(butileno adipato-co  
tereftalato). 4. Líquido iônico. 5. Resina epoxídica.  
I. Soares, Bluma Guenther, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ELAINE CRISTINA LOPES PEREIRA

**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS CONSTITUÍDAS DE POLÍMEROS  
BIODEGRADÁVEIS**

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros,  
submetida ao Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloísa Mano da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do grau de Doutor em  
Ciências em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 27/02/2018

**BANCA EXAMINADORA**



Professora Bluma G. Soares, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - IMA/UFRJ  
Orientadora / Presidente da Banca examinadora



Prof. Cristina Tristão, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - IMA/UFRJ



Prof. Leila Yuan Visconti, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - IMA/UFRJ



Prof. Ana Cristina Fontes Moreira, DSc  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro IPRJ-UERJ



Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, DSc  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu Deus por tudo que vivi ao longo desses quatro anos. Pois, Ele tem me sustentado todos os dias, é o meu refúgio em todos os momentos. Sem Ele, não chegaria a lugar algum. Muito obrigada meu Deus por ter me concedido saúde, graça e sabedoria para trilhar a minha jornada;

A minha mãe e ao meu avô pelo apoio, amor e incentivo em todos os momentos. Nossa como a minha mãe cuidou de cada detalhe da minha alimentação, e em todos os momentos me deu forças;

A minha orientadora Bluma G. Soares pelo o incentivo e apoio;

As minhas amigas maravilhosas e companheiras na jornada. Em especial quero agradecer a Ana Luiza, a Adriana, a Júlia e a Ketly;

A equipe do laboratório J-112 que foram imprescindíveis. Não poderia deixar de citar o meu aluno de iniciação científica Rayan que me ajudou na parte experimental da minha tese.

Aos professores e funcionários do IMA-UFRJ que sempre tiveram dispostos a me ajudar ou até mesmo esclarecer alguma dúvida.

Deus, Dono de toda ciência, sabedoria e poder. Antes que o ar já houvesse, Ele já era Deus, se revelou aos seus, do gentil ao judeu, ninguém explica Deus!

## RESUMO

Os líquidos iônicos (LIs) foram utilizados como agentes compatibilizantes para a mistura constituída de poli (ácido láctico) (PLA) e copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), contendo 18% de acetato de vinila (VA). Os LIs funcionalizados com ácido sulfônico contendo cátions imidazol e trifenilfosfônio foram sintetizados e utilizados como novos agentes de transesterificação para compatibilizar o par PLA/EVA (60:40). A influência destes LIs como catalisadores foi avaliada e comparada com o catalisador convencional, tal como tetrabutóxido de titânio  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ . A degradação da cadeia PLA foi minimizada pela presença de LIs, enquanto  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ , promoveu uma diminuição da massa molar do componente PLA caracterizada por uma diminuição do torque. Em todos os casos, a presença de líquidos iônicos ácidos sulfônicos aumentou o torque durante o processamento das misturas poliméricas, sugerindo a reação de transesterificação, que foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR). Assim, foi estudada a influência da transesterificação nas propriedades finais, como a degradação térmica, as propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas. A maior eficiência de compatibilização da mistura foi obtida utilizando apenas 1% em massa de [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato [TPP- $\text{bSO}_3\text{H.Cl}$ ]]. Além disso, a micrografia da microscopia eletrônica de varredura (SEM) desta amostra com 1%, mostrou que as partículas de EVA estão uniformemente distribuídas e bem aderidas à matriz PLA. A segunda parte do presente trabalho foi promover a compatibilização reativa das misturas de PLA / PBAT (50:50), utilizando resina epoxídica (RE) do tipo diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) como agente compatibilizante. O aumento dos valores de torque durante o processamento e o aumento da massa molar do polímero nas misturas compatibilizadas sugere que a DGEBA atuou como extensor de cadeia entre as cadeias de poliésteres. A mistura foi imiscível com a morfologia do tipo matriz-fase dispersa, como sugerido pelo SEM. A adição de 3 phr da DGEBA diminuiu o tamanho dos domínios PBAT e melhorou a adesão interfacial da mistura, o que também foi confirmado pelo comportamento reológico. Além disso, o aumento do módulo elástico e da resistência à tração também foram observados. As propriedades dinâmico-mecânicas e térmicas também foram investigadas. Portanto, este trabalho fornece uma nova estratégia para melhorar a compatibilização de poliésteres completamente biodegradáveis de PLA e PBAT.

**Palavras-chave:** compatibilização, poli(ácido láctico), copolímero de etileno-acetato de vinila; poli(butileno adipato-co-tereftalato); líquido iônico, resina epoxídica.

## ABSTRACT

Ionic liquid (ILs) were used as compatibilizing agents for the mixture based on poly (lactic acid) (PLA) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) containing 18% vinyl acetate (VA). Sulfonic acidic ionic liquids (ILs) based on imidazolium or triphenylphosphonium cations were synthesized and used as new transesterification agents to compatibilize blends composed PLA : EVA (60:40). The influence of these ILs as catalysts was evaluated and compared with the conventional catalyst, such as titanium tetrabutoxide ( $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ ). The degradation of the PLA chain was minimized by the presence of ILs, while  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  promoted a decrease in the molar mass of the PLA component characterized by a decrease in torque. In all cases, the presence of sulfonic acid ionic liquids increased the torque during processing of the polymer mixtures, suggesting the transesterification reaction, which was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Thus, the influence of transesterification on final properties, such as thermal degradation, dynamic-mechanical and mechanical properties, was studied. The higher mixture compatibilization efficiency was obtained using only 1% by mass of [4 - (triphenylphosphonium) butane-1-sulfonate [TPP- $\text{bSO}_3\text{H.Cl}$ ] chloride. In addition, scanning electron microscopy (SEM) micrographs of this sample with 1% showed that EVA particles are uniformly distributed and well adhered to the PLA matrix. The second part of the present work was to promote the reactive compatibilization of the PLA / PBAT mixtures (50:50) using epoxy resin (ER) of the type diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) as compatibilizing agent. The increased torque values during processing and the increase of the molar mass of the polymer in the compatibilized mixtures suggest that DGEBA has acted as a chain extender between polyesters. The mixture was immiscible with matrix-dispersed phase type morphology, as suggested by SEM. The addition of 3 phr of the DGEBA decreased the size of the PBAT domains and improved the interfacial adhesion of the mixture, which was also confirmed by rheological behavior. In addition, the increase of elastic modulus and tensile strength were also observed. The dynamic-mechanical and thermal properties were also investigated. Therefore, this work provides a new strategy to improve the compatibility of fully biodegradable polyesters of PLA and PBAT.

**Keywords:** compatibilization, poly (lactic acid), ethylene-acetate copolymer; poly (butadiene adipate terephthalate); ionic liquid, epoxy resin.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Polimerização do PLA via abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool.....                                        | 20 |
| Figura 2 - Estrutura química do PLA.....                                                                                            | 21 |
| Figura 3 - Estrutura química do EVA.....                                                                                            | 22 |
| Figura 4 - Estrutura química do PBAT.....                                                                                           | 23 |
| Figura 5 - Esquema representativo da atuação de diferentes AINR's.....                                                              | 25 |
| Figura 6 - Ensaio de Impacto Izod para a mistura de PLA / EVA (80/20) em função do teor de acetato de vinila no copolímero EVA..... | 27 |
| Figura 7 - Reação de hidrólise do EVA com o NaOH.....                                                                               | 28 |
| Figura 8 - Esquema das principais reações para as misturas PLA / EVA na presença de peróxido .....                                  | 29 |
| Figura 9 - Reação de transesterificação do EVA e PLA a partir do catalisador derivado do alcóxido de titânio.....                   | 29 |
| Figura 10 - Transesterificação do PBAT com o PLA.....                                                                               | 31 |
| Figura 11 - Líquidos iônicos mais comuns .....                                                                                      | 32 |
| Figura 12 - A forma como os líquidos iônicos podem estar coordenados de acordo com a simetria dos cátions e ânions .....            | 32 |
| Figura 13 - Reação geral de transesterificação .....                                                                                | 35 |
| Figura 14 - Reação de transesterificação do etileno carbonato (EC) com metanol .....                                                | 35 |
| Figura 15 - Reação entre os poliésteres e o extensor de cadeia multifuncional.....                                                  | 37 |
| Figura 16 - Representação da formação de ramificações com uso de extensor de cadeia .....                                           | 38 |
| Figura 17 - (a) Reação de grupo epóxi com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxi com carboxila, formando éster.....   | 39 |
| Figura 18 - Fluxograma de proposta metodológica.....                                                                                | 41 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19 - Esquema para a síntese dos líquidos iônicos protônicos a base de cátions imidazol e fosfônio.....                                                                                                                                                           | 42 |
| Figura 20 - Espectro de $^1\text{H}$ RMN dos líquidos iônicos protônicos a base de cátions imidazol e fosfônio.....                                                                                                                                                     | 43 |
| Figura 21 - Perfis de torque durante a mistura de (a) mistura pura de PLA / EVA e aquelas com 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .....                                                          | 49 |
| Figura 22 - Esquema para a reação de transesterificação entre PLA e EVA.....                                                                                                                                                                                            | 49 |
| Figura 23 - Espectros FTIR de (a) PLA, (b) EVA, (c) a mistura não compatibilizada de PLA / EVA e as misturas contendo 1% de (d) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (e) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ e (f) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .....                                  | 51 |
| Figura 24 - Dependência da viscosidade complexa com a frequência para os componentes de PLA, EVA puros e a (a) mistura de PLA / EVA pura e aquelas com 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ ..... | 54 |
| Figura 25 - Perfis TGA de PLA puro, componentes de EVA, (a) mistura pura PLA / EVA e aquelas com 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .....                                                       | 55 |
| Figura 26 - Micrografias SEM de (a) mistura pura de PLA / EVA e aquelas com 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .....                                                                            | 57 |
| Figura 27 - Módulo de armazenamento e tan delta em função da temperatura para (a) mistura de PLA / EVA pura e aquelas contendo 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d) $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .....                         | 59 |
| Figura 28 - Perfil DSC do 2º aquecimento de PLA puro e mistura PLA / EVA (a) sem agente compatibilizante e com 1% de (b) $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c) $\text{mim-bSO}_3 \text{H.Cl}$ e (d) $\text{TPP-bSO}_3 \text{H.Cl}$ .....                                      | 60 |
| Figura 29 - Perfis de torque durante a mistura para PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                                                                                                                                        | 62 |
| Figura 30 - Esquema provável para a reação de PLA e PBAT com DGEBA na interface.....                                                                                                                                                                                    | 62 |

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 31 - Curvas de GPC do PLA e PBAT puro e da mistura pura de PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                                         | 64 |
| Figura 32 - Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência para o PLA e PBAT puro e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....    | 65 |
| Figura 33 - Módulo de armazenamento <i>versus</i> frequência para o PLA e PBAT puro e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA..... | 66 |
| Figura 34 - Dependência da tensão de cisalhamento e viscosidade com a taxa de cisalhamento para a mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA..... | 68 |
| Figura 35 - Dependência do módulo de armazenamento com o tempo para o PLA e PBAT puro e com RE e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....  | 69 |
| Figura 36 – Perfil de degradação térmica para o PLA e PBAT puro e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3phr de DGEBA.....                                        | 70 |
| Figura 37 – Micrografias SEM PLA da mistura PLA / PBAT com (a, a ') 0 e (b, b') 3 phr de DGEBA.....                                                                                    | 71 |
| Figura 38 - Tensão <i>versus</i> deformação para o PLA e PBAT puro e com RE e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                     | 73 |
| Figura 39 - Módulo de armazenamento e tan delta <i>versus</i> temperatura para a mistura PLA / PBAT e em função do teor de RE (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....              | 74 |
| Figura 40 - Traços de DSC do 2º aquecimento da mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b)1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                                                     | 75 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características da acidez de alguns ânions .....                                                                                                                 | 33 |
| Tabela 2 – Efeito do LI a base imidazol e variação dos cátions e ânions.....                                                                                                | 36 |
| Tabela 3 - Composições das misturas PLA/EVA.....                                                                                                                            | 43 |
| Tabela 4 - Composição das blendas com diferentes concentrações DGEBA.....                                                                                                   | 44 |
| Tabela 5. Massa molar da fase PLA após a mistura.....                                                                                                                       | 52 |
| Tabela 6. Ângulo de contato e energia de superfície do PLA, EVA e líquidos iônicos e os ângulos de contato do LI em PLA e EVA.....                                          | 53 |
| Tabela 7. Dados do ensaio de tração dos polímeros puros e das misturas poliméricas.....                                                                                     | 58 |
| Tabela 8. Dados de DSC da fase PLA.....                                                                                                                                     | 61 |
| Tabela 9. Massa molar de PLA e PBAT puro e da mistura de PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                                       | 63 |
| Tabela 10. Parâmetros utilizados no modelo Carreau-Yasuda para os componentes puros e modificados com a DGEBA e a PLA / PBAT pura e compatibilizada com 3phr de DGEBA ..... | 67 |
| Tabela 11. Dados de TGA para o PLA e PBAT puro e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3 phr de DGEBA.....                                             | 70 |
| Tabela 12. Dados do ensaio de tração para o PLA e PBAT puro e com RE e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.....                 | 72 |
| Tabela 13: Dados do DSC da mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de DGEBA.....                                                            | 76 |

## SUMÁRIO

|               |                                                                      |           |
|---------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b>     | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                               | <b>16</b> |
| <b>2.</b>     | <b>OBJETIVO.....</b>                                                 | <b>18</b> |
| 2.1.          | OBJETIVO GERAL.....                                                  | 18        |
| 2.2.          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                           | 18        |
| <b>3.</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                    | <b>19</b> |
| 3.1.          | POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA).....                                       | 20        |
| 3.2.          | ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVA).....                              | 22        |
| 3.3.          | POLI (BUTILENO ADIPATO- CO- TEREFTALATO) (PBAT).....                 | 23        |
| 3.4.          | MISTURAS POLIMÉRICAS.....                                            | 24        |
| <b>3.4.1</b>  | <b>Tipos de Compatibilização.....</b>                                | <b>25</b> |
| <b>3.4.2</b>  | <b>Misturas poliméricas à base de PLA.....</b>                       | <b>26</b> |
| <b>3.4.3</b>  | <b>Compatibilização de misturas PLA e EVA.....</b>                   | <b>26</b> |
| <b>3.4.4</b>  | <b>Misturas envolvendo PLA e PBAT.....</b>                           | <b>30</b> |
| 3.5.          | LÍQUIDOS IÔNICOS.....                                                | 31        |
| <b>3.5.1</b>  | <b>Compatibilização a partir de LIs.....</b>                         | <b>33</b> |
| <b>3.5.2</b>  | <b>LIs em reações de transesterificação e catálise.....</b>          | <b>34</b> |
| 3.6           | COMPATIBILIZAÇÃO A PARTIR DE EXTENSORES DE CADEIA.....               | 37        |
| <b>4.</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                      | <b>39</b> |
| 4.1.          | REAGENTES.....                                                       | 39        |
| 4.2.          | EQUIPAMENTOS.....                                                    | 40        |
| 4.3.          | PROPOSTA METODOLÓGICA.....                                           | 41        |
| 4.4.          | METODOLOGIA.....                                                     | 42        |
| <b>4.4.1.</b> | <b>Preparação de líquidos iônicos à base de ácido sulfônico.....</b> | <b>42</b> |
| <b>4.4.2.</b> | <b>Variação da composição da mistura PLA/EVA.....</b>                | <b>43</b> |
| <b>4.4.3</b>  | <b>Preparação da mistura PLA/EVA= 60:40 %m/m.....</b>                | <b>44</b> |
| <b>4.4.4.</b> | <b>Preparação da mistura PLA/PBAT.....</b>                           | <b>44</b> |
| <b>4.4.5.</b> | <b>Caracterização dos materiais em ordem alfabética.....</b>         | <b>45</b> |
| 4.4.5.1.      | Análise dinâmico - mecânica (DMA).....                               | 45        |
| 4.4.5.2.      | Análise termogravimétrica (TGA).....                                 | 45        |
| 4.4.5.3.      | Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....                     | 45        |
| 4.4.5.4.      | Cromatografia de Permeação em gel (GPC).....                         | 46        |
| 4.4.5.5.      | Ensaio mecânicos.....                                                | 46        |

|               |                                                                                                  |           |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4.5.6.      | Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....                                            | 46        |
| 4.4.5.7.      | Goniômetro.....                                                                                  | 46        |
| 4.4.5.8.      | Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....                                                   | 47        |
| 4.4.5.9.      | Reologia.....                                                                                    | 47        |
| <b>5.</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                               | <b>48</b> |
| 5.1.          | VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA PLA/EVA.....                                                   | 48        |
| 5.2.          | MISTURA COM COMPOSIÇÃO FIXA PLA/EVA (60:40).....                                                 | 48        |
| <b>5.2.1.</b> | <b>Evidência da Compatibilização.....</b>                                                        | <b>48</b> |
| 5.2.1.1.      | Torque.....                                                                                      | 48        |
| 5.2.1.2.      | Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... | 49        |
| <b>5.2.2</b>  | <b>Cromatografia de permeação em gel (GPC).....</b>                                              | <b>51</b> |
| <b>5.2.3</b>  | <b>Energia superficial de líquidos iônicos e polímeros.....</b>                                  | <b>52</b> |
| <b>5.2.4</b>  | <b>Propriedades Reológicas.....</b>                                                              | <b>53</b> |
| <b>5.2.5</b>  | <b>Degradação Térmica.....</b>                                                                   | <b>54</b> |
| <b>5.2.6</b>  | <b>Propriedades morfológicas e mecânicas.....</b>                                                | <b>55</b> |
| 5.2.6.1       | Morfologia.....                                                                                  | 55        |
| 5.2.6.2       | Propriedades mecânicas.....                                                                      | 57        |
| <b>5.2.7</b>  | <b>Propriedades Dinâmico-mecânicas (DMA).....</b>                                                | <b>58</b> |
| <b>5.2.8</b>  | <b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</b>                                          | <b>59</b> |
| 5.3           | MISTURA PLA/PBAT COM COMPOSIÇÃO FIXA (50:50).....                                                | 61        |
| <b>5.3.1</b>  | <b>Torque.....</b>                                                                               | <b>61</b> |
| <b>5.3.2</b>  | <b>Cromatografia de permeação em gel (GPC).....</b>                                              | <b>62</b> |
| <b>5.3.3</b>  | <b>Propriedades Reológica.....</b>                                                               | <b>64</b> |
| 5.3.3.1       | Viscosidade complexa.....                                                                        | 64        |
| 5.3.3.2       | Módulo elástico.....                                                                             | 65        |
| 5.3.3.3       | Modelo Carreau Yasuda.....                                                                       | 66        |
| 5.3.3.4       | Curva de Fluxo.....                                                                              | 68        |
| 5.3.3.5       | Módulo elástico em função do tempo.....                                                          | 68        |
| <b>5.3.4</b>  | <b>Estabilidade térmica.....</b>                                                                 | <b>69</b> |
| <b>5.3.5</b>  | <b>Morfologia.....</b>                                                                           | <b>71</b> |
| <b>5.3.6</b>  | <b>Propriedades mecânicas.....</b>                                                               | <b>72</b> |
| <b>5.3.7</b>  | <b>Análise dinâmico-mecânica (DMA).....</b>                                                      | <b>73</b> |
| <b>5.3.8</b>  | <b>Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</b>                                          | <b>74</b> |

|          |                                                          |           |
|----------|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                   | <b>77</b> |
| <b>7</b> | <b>SUGESTÕES FUTURAS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>     | <b>78</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                  | <b>79</b> |
|          | <b>APENDICE A– PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DOUTORADO.....</b> | <b>98</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o aumento dos resíduos poliméricos no meio ambiente, principalmente no setor de embalagens, despertou interesse por polímeros com caráter biodegradável. O poliácido láctico (PLA) tem sido considerado o polímero biodegradável largamente empregado, devido à sua biocompatibilidade, facilidade de processamento e origem de fontes renováveis, o que contribui para a redução da emissão de gás carbônico (TSULI, 2013; OKANO et al., 2014). No entanto, PLA é frágil em comparação com os polímeros convencionais, como as poliolefinas, e pode sofrer degradação durante o processamento. Uma abordagem importante para superar estas desvantagens é a mistura (blenda) de PLA com outros polímeros tais como poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (JIANG et al., 2006; QUERO et al., 2012), poli(succinato de butileno) (PBS) (WU et al., 2012; DENG; THOMAS 2015), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) (ADAM et al., 2013), polipropileno (PP) (CHOUDHARY et al., 2011), poli(succinato de butileno -co- adipato de butileno) (PBSA) (LEE et al., 2005), polietileno (PE) (Anderson, et al., 2004), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) (MA et al., 2012) dentre outros.

Para a mistura com o PLA, podemos destacar o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) que é um polímero versátil cujas propriedades podem ser facilmente ajustadas variando o teor de acetato de vinila (VA). De acordo com a literatura, a compatibilidade e a miscibilidade do EVA com PLA depende do teor de VA (MA et al., 2012; LI et al., 2011). Os copolímeros de EVA com teor de VA inferior a 70% são incompatíveis com o PLA, devido à alta tensão interfacial promovida pelo alto teor de etileno no copolímero, por isso requer o uso de um agente interfacial.

O PBAT é um copoliéster aleatório aromático e alifático biodegradável, produzido via síntese química a partir de recursos fósseis (RAQUEZ et al., 2008). O PBAT apresenta flexibilidade, fácil processamento e baixo módulo de elasticidade, com comportamento mecânico semelhante ao elastômero termoplástico. Assim, o PBAT é considerado uma boa alternativa para aumentar a flexibilidade do PLA (ARRUDA et al., 2015). No entanto, as misturas PLA e PBAT também são imiscíveis. Para a obtenção das propriedades desejáveis, é necessário adicionar agentes interfaciais capazes de melhorar a compatibilização da mistura (LIN et al., 2012).

A compatibilização de misturas envolvendo poliésteres biodegradáveis são normalmente efetuadas a partir da transesterificação inter-cadeias ou da adição de aditivos



capazes de reagir com os grupos terminais da cadeia de cada componente, também chamado de extensores de cadeia.

Com relação à reação de transesterificação, líquidos iônicos protônicos têm sido recentemente utilizados como catalisador em várias esterificações (COLE *et al.*, 2002), poliesterificação (ZHANG *et al.*, 2011) e reações de transesterificação (LI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2014). No entanto, segundo a pesquisa realizada, nenhum trabalho foi encontrado na literatura relacionado ao uso de tais líquidos iônicos como catalisadores para a transesterificação em misturas heterogêneas à base de éster.

Em estudos recentes, os aditivos chamados de extensores de cadeia foram desenvolvidos para melhorar a adesão interfacial das misturas poliméricas envolvendo poliésteres, resultando em uma maior tenacidade do poli (ácido láctico) (PLA), da poli (caprolactona) (PCL) e da mistura de PLA / PBS (DONG *et al.*, 2013). O extensor permite que as cadeias de polímeros se religuem, aumentando assim a sua massa molar (CORRE *et al.*, 2011). Além disso, pode proporcionar a formação de copolímeros e melhorar a compatibilização de polímeros. A utilização de extensores em misturas PLA / PBAT foi relatada em diferentes estudos. Por exemplo, Zhang *et al.*, (2009) estudaram o terpolímero aleatório de etileno, acrílico e metacrilato de glicidila (T-GMA) como agente interfacial reativo em misturas e obtiveram boa compatibilização e alta rigidez sem comprometer a resistência a tração. Da mesma forma, AL-ITRY *et al.*, (2012 e 2014) avaliaram a compatibilização da mistura PLA/PBAT usando extensor multifuncional de cadeia contendo grupos epóxidos e obtiveram melhoria nas propriedades mecânicas e aumento da viscosidade.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal a compatibilização reativa das misturas de PLA / EVA a partir de LIs funcionalizados com ácido sulfônico, aproveitando a capacidade desses LIs de promoverem a reação de transesterificação. Para esta proposta, foram utilizados os líquidos iônicos protônicos à base de cátions imidazol e fosfônio.

A segunda parte do trabalho foi promover a compatibilização reativa das misturas de PLA / PBAT, utilizando como extensor de cadeia e agente compatibilizante, a resina epoxídica do tipo diglicidil éter bisfenol A (DGEBA). A motivação do uso da DGEBA é devido ao menor custo e menor viscosidade, quando comparada com os copolímeros à base de epóxi citados anteriormente. A DGEBA por ser fluida pode ser direcionada para a interface da mistura polimérica favorecendo a sua ação como agente interfacial.

A eficiência tanto dos líquidos iônicos utilizados quanto da DGEBA como agentes compatibilizantes foi avaliada a partir do torque, FTIR, GPC, propriedades reológicas, térmicas, morfológicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas dos pares PLA/EVA e PLA / PBAT.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa tese foi o desenvolvimento de misturas parcial ou completamente biodegradáveis a partir da combinação de PLA com EVA ou PBAT, respectivamente. Considerando a incompatibilidade entre os pares poliméricos descritos acima, o presente trabalho visa estudos envolvendo a adição de diferentes agentes compatibilizantes.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir os objetivos desta tese, as seguintes etapas foram realizadas:

- Síntese dos líquidos iônicos (LIs) protônicos a partir de metil-imidazol e trifetilfosfina;
- Obtenção de misturas reativas a partir da mistura de PLA e EVA, contendo líquidos iônicos protônicos à base de cátions imidazol e fosfônio;
- Obtenção de misturas reativas a partir da mistura de PLA e PBAT, contendo resina epoxídica Diglicidil éter Bisfenol A (DGEBA);
- Correlação da morfologia com as propriedades reológicas e mecânicas das misturas obtidas;
- Desenvolvimento de misturas compatíveis com melhores propriedades mecânicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, há um interesse considerável na geração de biopolímeros a partir de recursos naturais e por polímeros alternativos com caráter biodegradável. Isto é devido ao esgotamento de recursos oriundos de combustíveis fósseis e preocupações crescentes com o aumento dos resíduos poliméricos no meio ambiente, principalmente no setor de embalagens. Atualmente, os biopolímeros, nomeadamente o poli (ácido láctico) (PLA), a poli (caprolactona) (PCL), o poli(succinato de butileno) (PBS) e o poli (hidroxibutirato) (PHB) são amplamente estudados como alternativas ecológicas de plásticos derivados de combustíveis fósseis (TSULI, 2013; OKANO *et al.*, 2014; SANGEETHA *et al.*, 2016).

A biodegradação dos poliésteres depende principalmente de sua estrutura química e das ligações ésteres hidrolisáveis na cadeia principal, que são suscetíveis ao ataque de micro-organismos. Além disso, depende de outros fatores, tais como, a massa molar, o grau de cristalinidade, a estereoregularidade e a morfologia dos polímeros (MOURA *et al.*, 2012).

O PLA tem se destacado por ser derivado de fontes renováveis, biodegradável, biocompatível e biorreabsorvido. Além disso, o PLA apresenta rigidez, facilidade de processamento, boas propriedades de barreira de vapor de água e origem biológica, o que contribui para a redução da pegada de carbono (TSULI, 2014; OKANO *et al.*, 2014; LIVI *et al.*, 2015). Contudo, o PLA apresenta algumas desvantagens, principalmente pelo seu caráter quebradiço, bem como baixa temperatura de distorção térmica e taxa de cristalização lenta (MA *et al.*, 2012). Por estes motivos, o PLA tem sido largamente utilizado em misturas com outros polímeros flexíveis para a obtenção de um material menos quebradiço e com melhor desempenho mecânico em diversas aplicações.

O trabalho apresentado nesta tese abrange diversos aspectos. A revisão da literatura apresentada traz alguns conhecimentos básicos sobre os seguintes temas: poli (ácido láctico) (PLA), (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e poli Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), misturas poliméricas, tipos de compatibilização, misturas poliméricas a base de PLA, compatibilização de misturas de PLA e EVA, misturas envolvendo PLA e PBAT, líquidos iônicos (LIs), compatibilização a partir líquidos iônicos, LIs em reações de transesterificação e catálises e compatibilização a partir de extensores de cadeia.

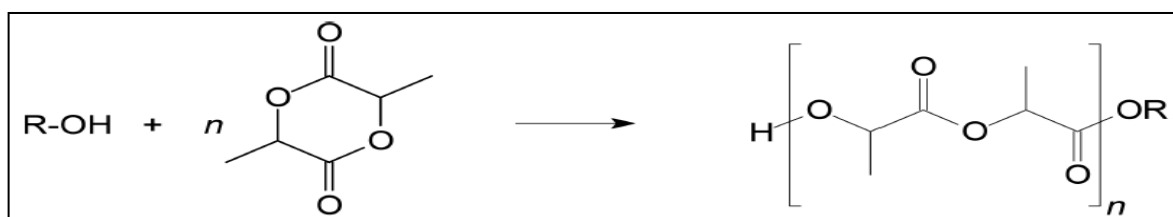
### 3.1 POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

O PLA é um poliéster termoplástico, biodegradável e compostável sintetizado a partir de ácido lático. Esse é oriundo de fontes renováveis, tais como: milho, mandioca, beterraba e cana-de-açúcar (PIMING *et al.*, 2012). O PLA de alta massa molar é transparente, rígido e brilhante, o que o torna interessante para aplicações em embalagens. Além disso, possui rigidez e transparência semelhantes ao poliestireno (PS) e ao poli (tereftalato de etileno) (PET) (HARTMANN, 1998; CARRASCO *et al.*, 2010; AL-ITRY *et al.*, 2012).

Os poliésteres apresentam alternativa que minimizam os resíduos no meio ambiente, devido à possibilidade de hidrólise, alcoólise ou acidólise de suas ligações ésteres quando submetidas à ação de microrganismos sob condições favoráveis para promover sua biodegradação. Entretanto, esse processo pode variar de meses até dois anos, dependendo das condições ambientais. A biodegradação também depende de outros fatores, tais como, a massa molar, o grau de cristalinidade, a estereoregularidade e a morfologia do polímero (MOURA *et al.*, 2012).

O poli (ácido lático) e a poli (caprolactona) são os polímeros biodegradáveis comumente utilizados em misturas poliméricas (SHADPOUR; MOHAMMAD, 2011). Existem algumas formas de obtenção do PLA, dentre elas a reação de policondensação direta ou via abertura de anel. O ácido lático obtido por meio da fermentação da glicose, oriunda de fontes agrícolas, leva à produção do PLA de alta massa molar. Entretanto, essa via de obtenção do PLA é menos aplicada em escala industrial, devido à competição com a reação de formação majoritária do lactídeo (dímero cíclico do ácido lático). A policondensação do ácido lático resulta no PLA de baixa massa molar e com propriedades mecânicas não satisfatórias (GUPTA, *et al.*, 2007). Com isso, a rota mais adequada para a obtenção do PLA de alta massa molar é via abertura de anel do lactídeo na presença de catalisadores, tais como os derivados de chumbo, titânio, estanho, zinco de alumínio (Figura 1) (JÉRÔME; LECOMTE 2008).

**Figura 1.** Polimerização do PLA via abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool.

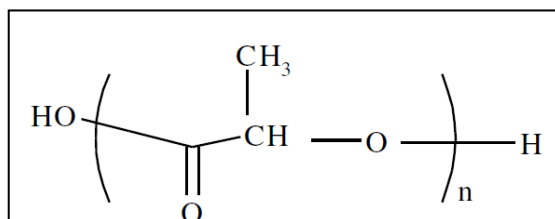


Fonte: GROOT *et al.*, 2010.

A quiralidade do monômero de partida origina o PLA com diferentes estereoformas. A polimerização de monômeros levógiros origina o poli (L-ácido láctico) ou poli (L-lactídeo) (PLLA), ao passo que a de dextrógiros, leva ao poli (D-ácido láctico) ou poli (D-lactídeo) (PDLA). Há ainda a terceira forma, o poli (DL-ácido láctico), ou poli (DL-lactídeo) (PDLLA), produto da polimerização dos dois isômeros (levógiro e dextrógiro), resultando uma mistura racêmica. Essa última faz com que o PDLLA seja opticamente inativo, com sequências isotáticas e atáticas (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010; SARASUA *et al.*, 2005). O grau de cristalinidade do PLA depende da sua pureza ótica (porcentual de unidades D, L, ou DL) e da sua massa molar. Com o incremento de sua estereoregularidade, há uma maior organização das cadeias que promove a formação de lamelas cristalinas estabilizadas por fortes interações intermoleculares (SARASUA *et al.*, 2005).

A produção biotecnológica do ácido láctico para a produção de PLA de alta massa molar apresentava custo elevado, tornando inviável a sua aplicação em alguns setores. Além disso, o PLA apresenta desvantagens, como a alta fragilidade, lenta taxa de cristalização e baixa resistência ao impacto, que limitam as suas aplicações (SANGEETHA *et al.*, 2016). Sendo assim, a sua principal aplicação se restringe à área biomédica, como fixador em cirurgias, substratos para a regeneração de tecidos e liberação controlada de fármacos. A maior limitação do PLA quanto a sua ampla aplicação industrial está relacionada à sua baixa resistência mecânica e térmica, que limita a sua aplicação em embalagens (FUKUSHIMA *et al.*, 2009; NAMPOOTHIRI, *et al.*, 2010; AFRIFAH; MATUANA 2010). A estrutura química do PLA é apresentada pela Figura 2.

**Figura 2.** Estrutura química do PLA.



Fonte: AL-ITRY *et al.*, 2012.

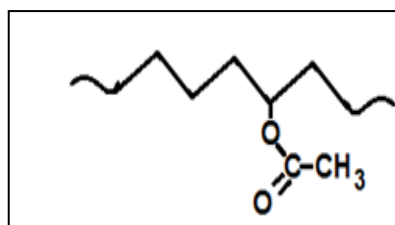
O PLA por apresentar baixa estabilidade térmica, as ligações éster tendem a se romper durante o processamento, ocorrendo à degradação em temperaturas abaixo do ponto de fusão (PF) do polímero. Porém, acima do PF do PLA, a taxa de degradação é maior (TAUBNER; SHISHOO, 2001; SÖDERGARD; STOLT, 2002).

O PLA é comumente misturado com outros polímeros flexíveis tanto para a melhoria das suas propriedades quanto para potencializar as suas aplicações nas áreas biomédicas, automotivas, eletrônicas e de embalagens (SANGEETHA *et al.*, 2016).

### 3.2 ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA (EVA)

O copolímero EVA é formado pelo encadeamento de sequências aleatórias de etileno e acetato de vinila (Figura 3) e as suas propriedades são intermediárias em relação aos polímeros individuais (ZATTERA, *et al.*, 2005).

**Figura 3:** Estrutura química do EVA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O EVA apresenta excelentes propriedades ópticas e elásticas, resistência ao ozônio e à ação de intempéries. A cristalinidade e a flexibilidade são ajustáveis de acordo com o teor de acetato de vinila no copolímero, ou seja, à medida que aumenta esse teor as suas características tornam-se próximas às da borracha, a cristalinidade diminui e a polaridade aumenta. Consequentemente, algumas características são ajustadas como: a redução da rigidez da cadeia, a compatibilidade com outras matrizes poliméricas e a propriedade de barreira à permeação a gases (MOREIRA *et al.*, 2002).

As principais aplicações do EVA são em embalagens, laminação, filmes, calçados, adesivos / revestimentos de papel e isolamento de cabos, dentre outras (MOREIRA *et al.*, 2003; PRACELLA *et al.*, 2016).

O EVA pode ser funcionalizado com o metacrilato de glicidila, o anidrido maleico ou os monômeros acrílicos para promover a sua compatibilização com polímeros polares, com cargas inorgânicas, ou ainda com as superfícies metálicas por meio de interações dipolo-dipolo (MULLER, 2006).

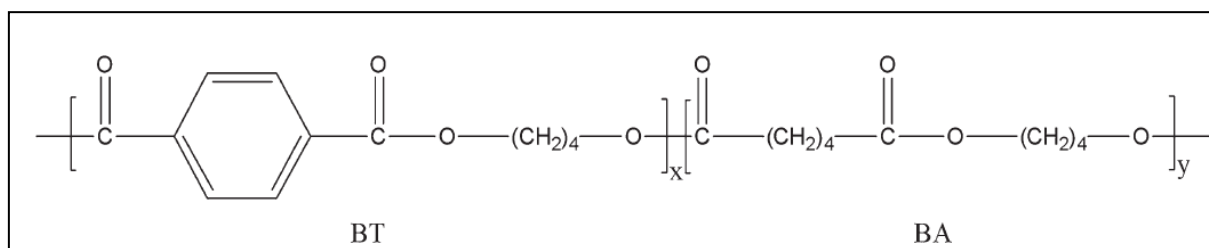
### 3.3 POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)

O PBAT é um copoliéster aleatório aromático alifático biodegradável produzido via síntese química a partir de recursos fósseis. Esse polímero é flexível, apresenta alto alongamento à ruptura e baixo módulo de elasticidade. Além disso, é facilmente processado e apresenta comportamento mecânico semelhante ao elastômero termoplástico, portanto o PBAT é considerado uma boa alternativa para a tenacificação do PLA (SHI *et al.*, 2005; RAQUEZ *et al.*, 2008; ARRUDA *et al.*, 2015).

O PBAT é produzido a partir de derivados do petróleo, a partir da policondensação do butano-1,4-diol com ácido adípico e ácido tereftálico (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; RAQUEZ *et al.*, 2008).

A estrutura química do PBAT é linear e aleatória, formada por dois tipos de dímeros conforme apresentada na Figura 4 (XIAO *et al.*, 2009). A unidade repetitiva rígida da cadeia (unidade BT) é formada por unidades repetitivas de éster 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, enquanto a parte flexível da cadeia (unidade BA) consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008). O ácido aromático reforça mecanicamente a estrutura do copoliéster, sem alterar a biodegradabilidade total das cadeias do copoliéster (RAQUEZ *et al.*, 2008).

**Figura 4.** Estrutura química do PBAT.



Fonte: XIAO *et al.*, 2009.

A degradação do PBAT pode ocorrer no solo, em meio aquoso, ou sob condição de compostagem em vários períodos de tempo, dependendo da massa molar dos blocos aromáticos. O PBAT é flexível projetado para extrusão de filme para embalagens e revestimento por extrusão, também é muito utilizado em misturas poliméricas. Em vista da sua alta resistência e biodegradabilidade, o PBAT é considerado um bom candidato para a tenacificação do PLA (JIANG *et al.*, 2006).

### 3.4 MISTURAS POLIMÉRICAS

Misturas poliméricas (blendas) são obtidas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com o intuito de se obter melhores propriedades. Para ser considerada uma blenda, os componentes devem apresentar uma concentração superior a 2% em massa do segundo componente (PASSADOR *et al.*, 2006).

O estudo de misturas poliméricas é um dos campos de pesquisa de maior interesse industrial, uma vez que possibilita ajustar o produto a várias áreas de consumo e de transformação de forma rápida e eficaz. Os setores com maior crescimento na área de misturas poliméricas são: automotivos, elétricos e eletrônicos, de embalagem, de construção, aeronáutica, e de utensílios domésticos (LUNA *et al.*, 2015).

A mistura polimérica pode ser dividida em três classes:

- a) Misturas homogêneas - a mistura polimérica não apresenta separação de fases; os constituintes da mistura polimérica apresentam miscibilidade em nível molecular;
- b) Misturas parcialmente miscível ou compatível - a mistura apresenta separação de fases apenas em nível molecular. Os constituintes da mistura polimérica têm similaridade química, o que permite a dissolução parcial entre as fases.
- c) Misturas imiscíveis ou heterogêneas ou incompatíveis - a mistura apresenta forte separação de fases, resultando em uma morfologia com baixa dispersão e fraca adesão interfacial.

A mistura polimérica homogênea geralmente apresenta propriedades macroscópicas finais intermediárias às dos homopolímeros constituintes da mistura, possibilitando a obtenção de diversos materiais, variando apenas a composição entre os componentes. As misturas poliméricas heterogêneas podem levar à formação de produtos com sinergismo de propriedades. Contudo, devido a fatores termodinâmicos, as misturas formadas por polímeros imiscíveis apresentam uma forte separação de fases que deve ser amenizada (MOREIRA *et al.*, 2003).

A morfologia da mistura polimérica é influenciada por alguns fatores dentre eles: tensão interfacial, propriedades viscoelásticas dos polímeros, história térmica, parâmetros de processamento e as características intrínsecas dos polímeros constituintes da mistura, como composição química e massa molar (MOREIRA *et al.*, 2003).



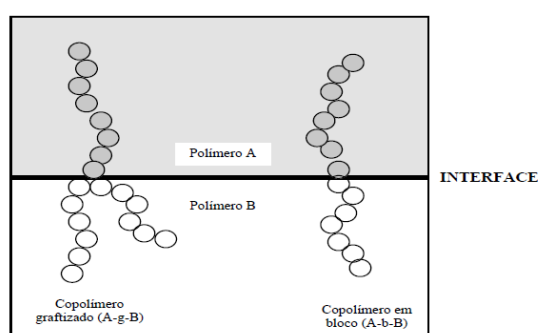
As misturas poliméricas podem ser obtidas a partir de misturas mecânicas, tais como a extrusão, a injeção ou os misturadores internos. A mistura mecânica é a técnica comumente utilizada industrialmente, realizada em grande escala com menor custo (LUNA *et al.*, 2015).

### 3.4.1 Tipos de compatibilização

Há vários métodos de compatibilização de misturas imiscíveis, tais como a formação de sistemas reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN), adição de copolímeros em bloco ou graftizados, formação de reações de acoplamento *in situ*, entre outros (MOREIRA, 2003).

A compatibilização a partir de agentes interfaciais não reativos (AINR) ou adição de um agente interfacial reativo (AIR) são as técnicas intensivamente empregadas. A primeira técnica consiste na compatibilização não reativa, onde se utiliza copolímeros em bloco ou graftizado, cujos segmentos são quimicamente semelhantes aos polímeros constituintes da mistura. Neste caso, a interação entre os componentes da mistura ocorre por miscibilidade ou compatibilidade, sem a formação de ligações químicas. A Figura 5 ilustra a adição de dois tipos de AINR: o copolímero graftizado (A-g-B) e o copolímero em bloco (A-b-B) em uma mistura contendo o polímero A e B (MOREIRA, 2003).

**Figura 5:** Esquema representativo da atuação de diferentes AINRs.



Fonte: MOREIRA, 2003.

A compatibilização reativa consiste no emprego de agentes interfaciais reativos (AIR), que são espécies químicas com segmentos ou grupos funcionais reativos que formam ligações químicas com pelo menos um dos componentes da mistura. Neste processo, os polímeros graftizado ou em bloco são formados *in situ* durante o processamento da mistura. Pode-se ainda, sintetizar previamente um copolímero, e posteriormente adicioná-lo na mistura (SOARES *et al.*, 2008; LUNA *et al.*, 2015).

Em geral, os copolímeros atuam como agentes interfaciais na redução da tensão interfacial entre os componentes da mistura, possibilitando uma alta dispersão das fases e obtenção de misturas com morfologia estável.

A localização do agente interfacial na mistura influencia no desempenho do copolímero. Ou seja, o compatibilizante localizado na interface aumenta a eficiência de compatibilização. A região interfacial é designada como uma terceira fase, com características próprias que interferem bruscamente nas propriedades finais da mistura. Por isso, os copolímeros são adicionados em pequenas concentrações, agindo apenas como um aditivo na mistura polimérica. Sendo assim, é importante determinar a concentração de saturação interfacial (CSI) ou a concentração micelar crítica (CMC) dos copolímeros, para um determinado sistema. Acima da CMC, os compatibilizantes tendem a se agregar, diminuindo dessa forma a sua eficiência na mistura (LUNA *et al.*, 2015).

### **3.4.2. Misturas poliméricas à base de PLA**

Misturas poliméricas são bastante empregadas em setores industriais devido à possibilidade em combinar as características individuais dos polímeros e gerar um produto com propriedades desejáveis. Considerando o PLA, sua mistura com outros polímeros pode diminuir de forma significativa o custo do produto final em comparação com o desenvolvimento de um polímero novo (ZHAO *et al.*, 2010; SANGEETHA *et al.*, 2016), além de melhorar a tenacidade do PLA.

O PLA é comumente misturado com outros polímeros, biodegradáveis ou não como o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), o poli(succinato de butileno) (PBS), a poli(caprolactona) e copolímeros de EVA no intuito de aumentar a sua tenacidade. Contudo, as misturas poliméricas em geral são imiscíveis. Sendo assim, se faz necessário o uso de copolímeros, ionômeros ou a incorporação de nanopartículas para a obtenção de misturas compatíveis com morfologia estável e com bom desempenho mecânico (LIVI *et al.*, 2015).

Neste tópico, abordaremos principalmente as misturas envolvendo PLA/EVA e PLA/PBAT, as quais foram utilizadas nesta tese.

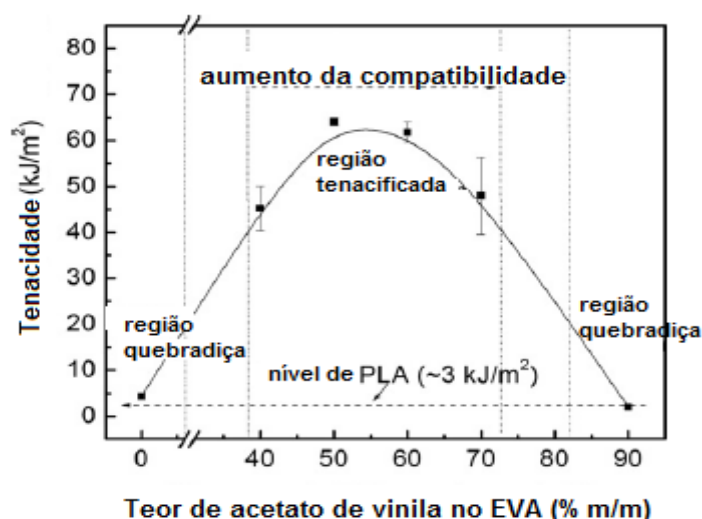
### **3.4.3 Compatibilização de misturas PLA e EVA**

Diferentes estratégias para melhoras a compatibilização da mistura de PLA / EVA são abordadas na literatura, incluindo o uso de copolímero de EVA com diferentes teores de

acetato de vinila (MA *et al.*, 2012), a hidrólise parcial do EVA (SANGEETHA *et al.*, 2016), a modificação com o metacrilato de glicidila, o anidrido maleico ou os monômeros acrílicos (MULLER, 2006; PRACELLA *et al.*, 2016), o uso de peróxido como agente compatibilizante (MA *et al.*, 2015) e a transesterificação *in situ* (MOURA *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2014).

O PLA é comumente misturado com copolímeros de EVA para a obtenção de misturas com boa resistência ao impacto. De acordo com a literatura, a compatibilidade e a miscibilidade do EVA com o PLA depende do teor de VA (LI *et al.*, 2011; MA *et al.*, 2012). As misturas PLA/EVA foram compatibilizadas e apresentaram maior resistência ao impacto com o teor de acetato de vinila (VA) em torno de 50 a 60%, conforme a Figura 6 (MA *et al.*, 2012).

**Figura 6:** Ensaio de Impacto Izod para a mistura de PLA / EVA (80/20) em função do teor de acetato de vinila no copolímero EVA.



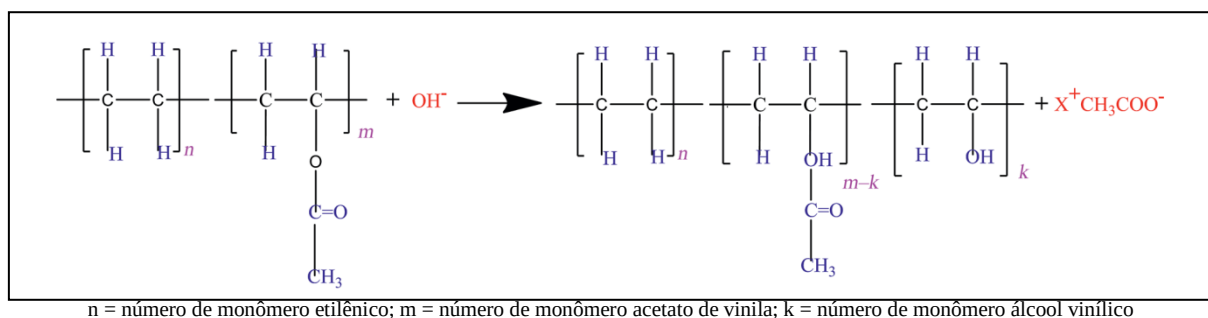
Fonte: MA *et al.*, 2012.

Segundo Kumar (2016), as partículas de EVA (contendo 50% de acetato de vinila) foram uniformemente dispersas na matriz PLA com o auxílio de um micromisturador que permite a recirculação do fundido, melhorando significativamente a resistência ao impacto. A diminuição da rigidez do PLA foi causada pela diminuição da cristalinidade, bem como pela flexibilidade do EVA. Ou seja, a tenacidade aumentou significativamente com o aumento da incorporação do EVA na mistura.

Além disso, o EVA pode ser parcialmente hidrolisado e compatibilizado com o PLA. Em estudos realizados por Sangeetha e colaboradores (2016), EVA foi modificado via hidrólise produzindo o copolímero de etileno-co-álcool vinílico (EVOH) e posteriormente utilizado em mistura com o PLA. Adicionalmente, foi avaliada a influência do grau de

hidrólise na compatibilidade, na resistência ao impacto e nas propriedades de cristalização das misturas de PLA-EVA-EVOH. O aumento do grau de hidrólise trouxe uma melhoria considerável nas propriedades mecânicas, como o alongamento na ruptura (12,5%) e a resistência ao impacto (11,73 kJ m<sup>-2</sup>) para as misturas ternárias e partir das imagens de SEM, houve boa compatibilidade entre o PLA e suas misturas. A Figura 7 ilustra a reação de hidrólise do EVA na presença do hidróxido de sódio (NaOH) (SANGEETHA *et al.*, 2016).

**Figura 7:** Reação de hidrólise do EVA com o NaOH.



Fonte: SANGEETHA *et al.*, 2016.

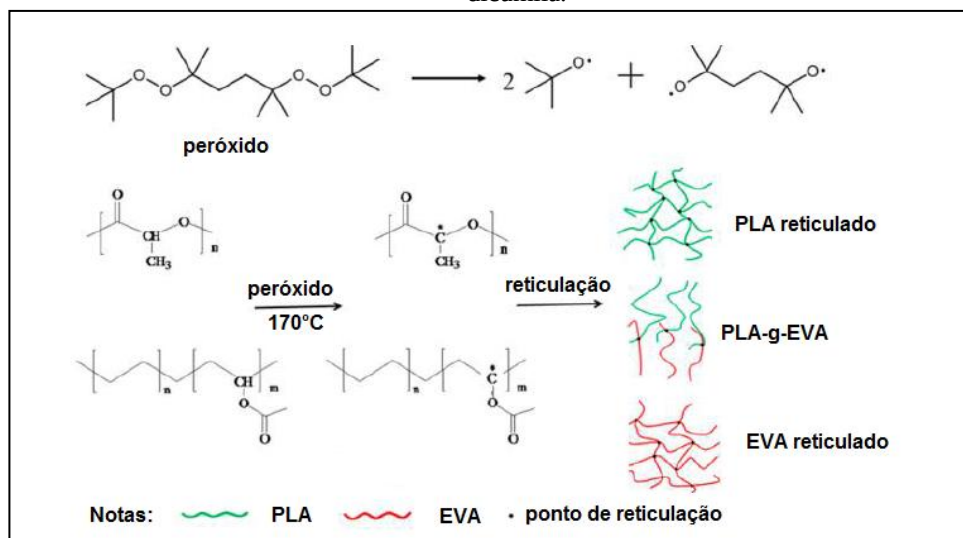
Estudos realizados por Pracella *et al.*, (2016), demonstraram que ao misturar o copolímero de EVA graftizado com o glicidil metacrilato (EVA-GMA) e fibra de celulose (CF) ocorreram reações interfaciais entre os componentes, resultando em maior dispersão das fibras e melhoria nas propriedades da matriz polimérica. Contudo, os grupos epóxidos das cadeias de EVA-GMA podem reagir com os grupos finais de COOH e OH das cadeias dos poliésteres e com os grupos OH da celulose. Os resultados indicaram que os compósitos ternários PLA / EVA-GMA / CF exibiram maior resistência à tração e ao impacto em relação aos compósitos binários PLA / CF.

Ma e colaboradores (2012) preparam misturas ternárias de PLA / EVA 50 / amido por fusão a partir da extrusão reativa na presença de anidrido maleico (MA), peróxido de benzoíla (BPO) e glicerol (plastificante). A compatibilização *in situ* entre o EVA50 e o amido (plastificado) foi obtida na presença do MA e do iniciador BPO. O EVA foi graftizado na superfície das partículas do amido, evitando a aglomeração da carga durante a mistura subsequente com o PLA. A partir da compatibilização reativa, houve melhoria na tenacidade e na morfologia da mistura.

Alguns artigos descrevem o uso de peróxidos como agente compatibilizante *in situ* de misturas de PLA / EVA com teor de acetato de 50%. A reticulação dinâmica da fase EVA foi dominante com baixo teor de peróxido (<1% m/m), levando a termoplásticos vulcanizados

com melhores desempenhos mecânicos. A Figura 8 apresenta o esquema das principais reações para as misturas PLA / EVA na presença de peróxido (MA *et al.*, 2015)

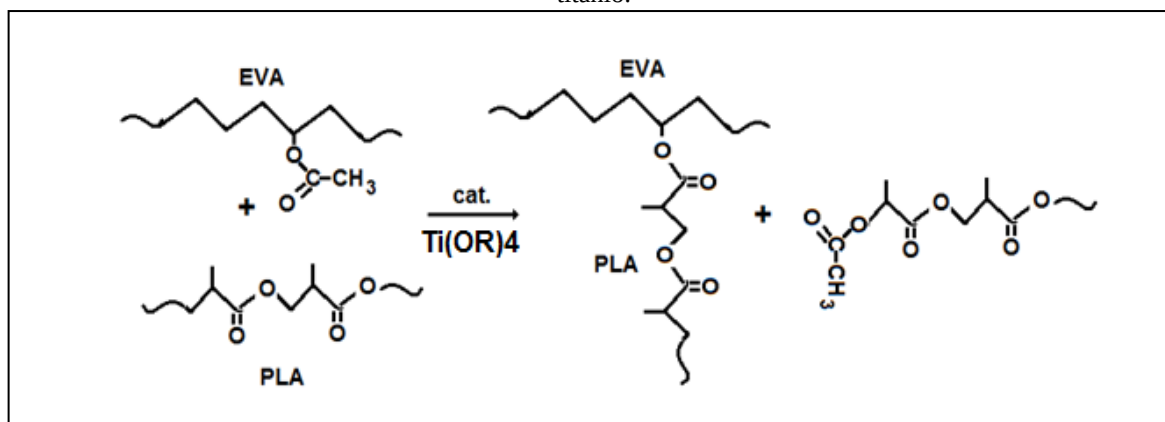
**Figura 8:** Esquema das principais reações para as misturas PLA / EVA na presença de peróxido de dicumila.



Fonte: MA *et al.*, 2015.

A última abordagem foi baseada na eficácia de fenóxido de titânio ou do propóxido de titânio como catalisadores de transesterificação entre PLA e EVA (com teor de acetato 28% m/m), formando assim o copolímero graftizado *in situ*, com melhores propriedades mecânicas, em virtude da melhor compatibilização obtida (MOURA *et al.*, 2011). A Figura 9 ilustra o esquema reacional de transesterificação do par PLA/EVA.

**Figura 9:** Reação de transesterificação do EVA e PLA a partir do catalisador derivado do alcóxido de titânio.



Fonte: adaptado de MOURA *et al.*, 2012.

### 3.4.4 Misturas envolvendo PLA e PBAT

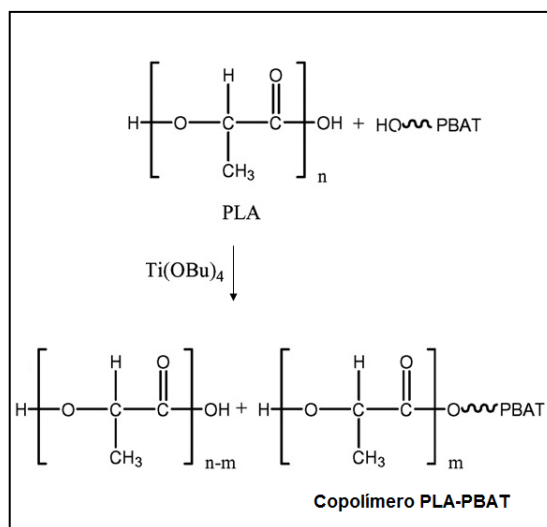
O PLA apresenta alta resistência e módulo (63 MPa e 3,4 GPa, respectivamente), mas considerado quebradiço, pois a deformação na ruptura é em torno de 3,8%. Já o PBAT é flexível cuja deformação na ruptura é aproximadamente de 710%. Devido às propriedades desses polímeros serem complementares, a mistura de ambos é interessante para melhorar as propriedades do PLA sem comprometer a sua biodegradabilidade. Contudo, para a obtenção de um material com boas propriedades é necessária a compatibilização da mistura (LONG *et al.*, 2006; MUTHURAJ *et al.*, 2014).

Misturas de PLA e PBAT foram estudadas por Lin *et al.*, (2012) a partir da compatibilização com o titanato de tetrabutyl (TBT). As misturas foram melhoradas significativamente após a incorporação do TBT. As micrografias SEM demonstraram que a compatibilização do par PLA/PBAT foi obida por meio da reação de transesterificação durante a mistura por extrusão.

Outra abordagem de misturas de PLA/PBAT foi com a adição do citrato de acetiltributílico (ATBC) que atuou como plastificante na mistura (QUERO *et al.*, 2012; SHI; DOU, 2014).

Outros compostos como o anidrido maleico (MAH) e o metacrilato de glicidila foram utilizados como compatibilizantes reativos eficientes na mistura do PLA com o polipropileno em várias proporções (CHOUDHARY *et al.*, 2011).

Por último, a mistura PLA / PBAT também foi compatibilizada com o auxílio do catalisador  $Ti(OBu)_4$  que promoveu a reação de transesterificação durante a mistura. As misturas apresentaram morfologia com maior grau de homogeneidade e maiores resistências à tração (COLTELLI *et al.*, 2011). A Figura 10 apresenta o mecanismo de transesterificação da mistura.

**Figura 10:** Transesterificação do PBAT com o PLA.

Fonte: Coltelli *et al.*, 2011.

### 3.5 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)

Os líquidos iônicos são sais compostos apenas de espécies iônicas que apresentam temperatura de fusão inferior a 100°C. As propriedades físico-química dos LIs são inerentes a sua estrutura química, são sais orgânicos formados por cátions orgânicos volumosos e pequenos ânions inorgânicos ou orgânicos. Os LIs tendem a apresentar um ponto de fusão decrescente quanto maior for o tamanho do cátion, devido a melhor distribuição da carga e diminuição da atração eletrostática. Assim como o cátion, o tamanho do ânion também influencia no ponto de fusão, então, quanto maior o ânion, geralmente menor é o ponto de fusão (ROSA, 2003; KROSSING *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2011).

Os LIs têm atraído interesse em muitas áreas da ciência de polímeros, como participantes em vários processos de polimerização, tais como solvente verde, na química de hidratos de carbono, especialmente de celulose. Os LIs também têm sido empregados como plastificantes e como componente para o desenvolvimento de polímeros sólidos ou semi-sólidos (YANG *et al.*, 2006; FENG *et al.*, 2010; MINAMI, *et al.*, 2010).

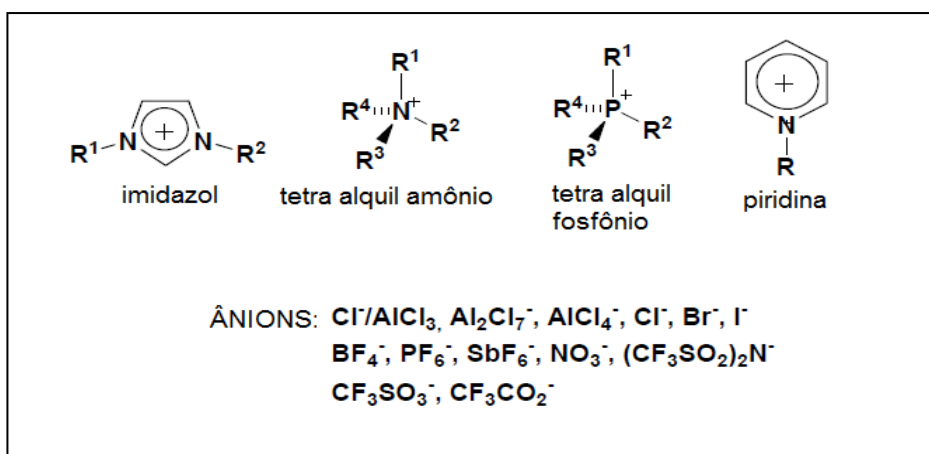
Os LIs apresentam um sinergismo de propriedades, como resistência térmica, alta condutividade iônica, miscibilidade variável com a água e com solventes orgânicos, ampla janela eletroquímica, negligenciável pressão de vapor, dentre outras. Essas propriedades podem ser ajustadas e projetadas de acordo com as propriedades de interesse, modificando-se a estrutura química do LI, como comprimento da cadeia carbônica, funcionalização e

diferentes contra-íons (ROGER; SEDDON, 2003; DUPONT; SUAREZ, 2006; RANTWIJK; SHELDON, 2007).

Uma característica dos LIs muito interessante e explorada é a sua baixa pressão de vapor. Diversos trabalhos citam essa característica como alternativa para os solventes moleculares com baixo ponto de ebulição, tais como o éter dietílico, o tolueno ou o metanol. Logo, os LIs principalmente à base imidazol, podem ser denominados como “solventes verdes” (DUPONT *et al.*, 2000; EARLE; SEDDON, 2000; CHIAPPE; PIERACCINI, 2005).

Há uma variedade de líquidos iônicos disponíveis, portanto a escolha do cátion e do ânion deve ser criteriosa e de acordo com as características desejáveis. A Figura 11 apresenta os LIs comumente utilizados.

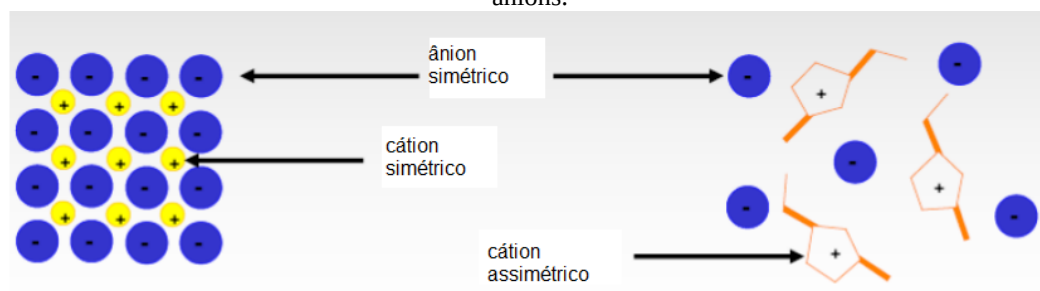
**Figura 11:** Líquidos iônicos amplamente utilizados.



Fonte: MARRUCHO *et al.*, 2009.

A Figura 12 apresenta um modelo de como os líquidos iônicos podem estar coordenados, dependendo da simetria dos cátions e ânions (WEINGRTNER, 2008; MARRUCHO *et al.*, 2009).

**Figura 12:** A forma como os líquidos iônicos podem estar coordenados de acordo com a simetria dos cátions e ânions.



Fonte: MARRUCHO *et al.*, 2009.



Igualmente, o elevado caráter iônico dos LIs tem favorecido as reações de polimerização de uma maneira geral e as sínteses orgânicas (FU; LIU, 2008). Ressalta-se que a solubilidade dessas espécies químicas depende da natureza do cátion e principalmente do ânion. Geralmente os líquidos iônicos apresentam boa miscibilidade com solventes orgânicos e com os monômeros (GREAVES; DRUMMOND, 2008). A sua capacidade de solvatação está relacionada principalmente à formação de ligações de hidrogênio e as interações tipo  $\pi$ - $\pi$  e C-H... $\pi$  entre o cátion e o solvente polar ou apolar (LIAO *et al.*, 2006). Assim, a interação intermolecular entre o cátion do LI e o solvente depende de alguns fatores, dentre eles: a simetria do cátion/ânion e o tamanho do ânion do LI, pois quanto maior for o ânion, menor é a sua interação com o cátion do LI, assim o poder de solvatação das espécies aumenta.

Entretanto, os LIs apresentam algumas desvantagens, dentre elas: elevada viscosidade, sensibilidade à umidade, dificuldade de purificação e elevado custo. A característica higroscópica do LI é dependente principalmente da natureza dos seus ânions. Assim, o LI contendo o ânion  $\text{BF}_4^-$  tem maior caráter higroscópico, em contrapartida o ânion  $\text{PF}_6^-$  é menos sensível a umidade. Similarmente, o LI pode ser totalmente miscível ou imiscível em água, dependendo do tipo de ânion. Por exemplo, LIs constituídos de cátion butil-metilimidazol [BMIM] contendo o ânion  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  são completamente solúveis em água, enquanto os sais que contêm o  $\text{PF}_6^-$  ou  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  são insolúveis (LIÃO, *et al.*, 2007; IMPERATO, *et al.*, 2007).

A acidez dos LIs é determinada apenas pela natureza do ânion e a faixa de acidez desejável pode ser ajustada de acordo com a natureza do ânion. A Tabela 1 apresenta alguns ânions com caráter ácidos e básicos.

**Tabela 1.** Características da acidez de alguns ânions.

| <b>Básico</b> |                 |                 |                   |                  |                            | <b>Ácido</b>                  |
|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| $\text{Cl}^-$ | $\text{COO}^-$  | $\text{SO}_4^-$ | $\text{AlCl}_4^-$ | $\text{SbF}_6^-$ | $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ | $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ |
|               | $\text{NO}_3^-$ |                 | $\text{CuCl}_2^-$ | $\text{BF}_4^-$  | $\text{PF}_6^-$            | $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^-$    |

Fonte: WASSERSCHEID; KEIM 2000

### 3.5.1 Compatibilização a partir de LIs

Os LIs são utilizados como surfactantes, compatibilizantes e plastificantes em misturas constituídas de biopolímeros, solventes eficientes para materiais à base de celulose, lignina ou polissacarídeos (LIVI *et al.*, 2014). Um exemplo de LI como plastificante, é a mistura de PLA

com líquidos iônicos a base de fosfônio ou imidazol. De acordo com Livi e colaboradores (2015) a adição de 20% em massa desses sais aumentou significativamente a tenacidade do PLA.

Uma categoria específica de líquidos iônicos são os funcionalizados com ácidos sulfônicos, os quais desempenharam dupla função: catalisador e solvente, em várias reações catalisadas por ácido e, especialmente, esterificações de Fischer. Tais reações foram realizadas em LIs com cátions funcionalizados com  $\text{SO}_3\text{H}$ , tais como fosfônio, amônio, piridina ou imidazol, e / ou ânions ácidos, tais como sulfato de hidrogênio ou fosfato de di-hidrogênio. Dentre as vantagens obtidas com esses LIs destacam-se: alto rendimento, baixa temperatura de reação e curto tempo de reação (ZHANG *et al.*, 2011).

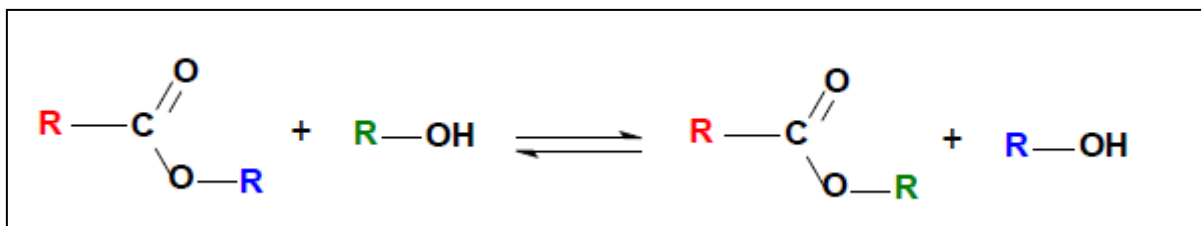
Outros estudos com os cátions fosfônio com cadeia alifática longa contendo diferentes ânions como, fosfinato, cloreto, hexanoato, bistriflimida e fosfato foram utilizados como agentes compatibilizantes em misturas de biopolímeros (PBAT / PLA). Os LIs se distribuíram na interface, promovendo boa compatibilização da mistura e excelentes propriedades térmicas e mecânicas (LINS *et al.*, 2015).

Os LIs também foram utilizados na compatibilização de misturas PBAT / PLA (80/20) reforçadas com lignina. Foram usados LIs à base de fosfônio combinado com lignina proporcionando uma mistura com bom desempenho mecânico, juntamente com um aumento considerável nas propriedades de barreira a água (YOUSFI *et al.*, 2014; LEROY *et al.*, 2012; LIVI *et al.*, 2015).

Sendo assim, os LIs podem ser considerados novos compatibilizantes e serem utilizados em pequenas quantidades no preparo de misturas poliméricas de alto desempenho (LINS *et al.*, 2015).

### 3.5.2 LIs em reações de transesterificação e catálises

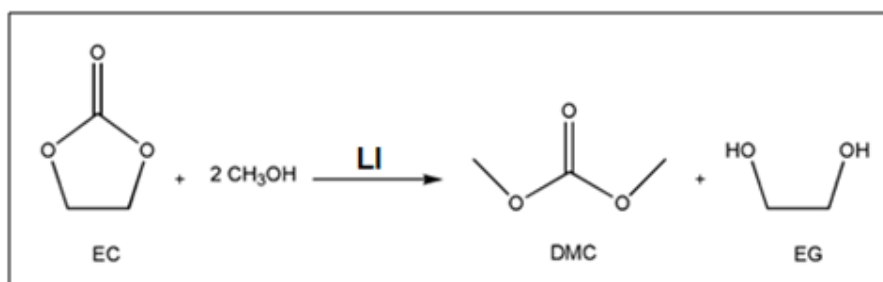
Os LIs também podem ser usados em importantes reações orgânicas, como a reação da Figura 13. A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, acidólise ou reações inter cadeias se caracteriza na transformação de um éster em outro éster a partir da variação da porção alcóxi. Os produtos resultantes da transesterificação influenciam na miscibilidade, compatibilidade, cristalinidade e propriedades mecânicas das misturas (MUTHURAJ *et al.*, 2014).

**Figura 13:** Reação geral de transesterificação.

Fonte: Adaptado de MENEGHETTI, 2013.

As reações de transesterificação possuem aplicação em muitos processos industriais, dentre eles: obtenção do poli (tereftalato de etileno) (PET), produção das resinas alquídicas e a obtenção de biodiesel. Entretanto, os catalisadores convencionais utilizados nessas reações (ácidos, básicos ou enzimas) apresentam desvantagens como, a corrosão dos equipamentos, o elevado gasto de energia, a ocorrência de reações laterais e o elevado custo da enzima. Dentre as diversas aplicações dos líquidos iônicos, destacam-se a sua atuação como plastificantes, solvente e catalisadores em diversas polimerizações. A utilização dos LIs em reações orgânicas destaca-se as sínteses de poliimidas e dos poliésteres e as reações de transesterificação (FUKUDA *et al.*, 2001; HEISE *et al.*, 2006; CHAI; ALICI *et al.*, 2007; LIU, 2007; GAMBA; LAPIS, 2008; KOBAYASHI; MAKINO, 2009; CHEN *et al.*, 2009; MALLAKPOUR e DINARI, 2010 SHU *et al.*, 2011).

Como exemplo de reação de transesterificação a partir de líquidos iônicos (LIs), têm-se a reação do carbonato de etileno (EC) com metanol utilizando diferentes líquidos iônicos como catalisadores. A influência dos LIs (1-alkil-3-metil imidazol e o tetra-alkil amônio) foi avaliada na reação de transesterificação. A reação entre o carbonato de etileno com o metanol originou-se o carbonato de dimetila (DMC) e etileno glicol (EG), conforme apresentado na Figura 14 (MANJU, *et al.*, 2009).

**Figura 14:** Reação de transesterificação do etileno carbonato (EC) com metanol.

Fonte: MANJU *et al.*, 2009.

A atividade catalítica do LI depende do tamanho do cátion e da nucleofilicidade do ânion. Ou seja, quanto maior o comprimento do substituinte alquila do cátion e a nucleofilicidade do ânion, melhor é o desempenho catalítico. A Tabela 2 ilustra vários LIs utilizados como catalisadores contendo diferentes tipos de cátions, tais como: cloreto de 1-etil-3-metilimidazol (EMImCl), cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazol (BMImCl), cloreto de 1-n-hexil-3-metilimidazol (HMImCl) e cloreto de 1-n-octil-3-metilimidazol (OMImCl). Os contra-íons trifluormetano sulfonato (OTf<sup>-</sup>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e cloreto (Cl<sup>-</sup>) foram avaliados. A partir dos resultados da Tabela 2 verifica-se que o maior rendimento da reação foi obtido a partir do ânion cloreto, devido à sua maior nucleofilicidade (MANJU, *et al.*, 2009).

**Tabela 2:** Efeito do LI à base imidazol e variação dos cátions e ânions.

| Catalisador         | Conversão (%) | Rendimento (%) |
|---------------------|---------------|----------------|
|                     | EC            | DMC            |
| EMImCl              | 47,5          | 45,6           |
| BMImCl              | 59,1          | 57,0           |
| HMImCl              | 60,0          | 55,6           |
| OMImCl              | 56,2          | 54,1           |
| EMImPF <sub>6</sub> | 26,4          | 15,1           |
| EMImNO <sub>3</sub> | 38,0          | 36,7           |
| EMImOTf             | 6,2           | 1,7            |

Condição reacional: EC/metanol/LI: 12,5/100/Fonete: 1; tempo: 15min; potência da radiação micro-ondas: 100 W

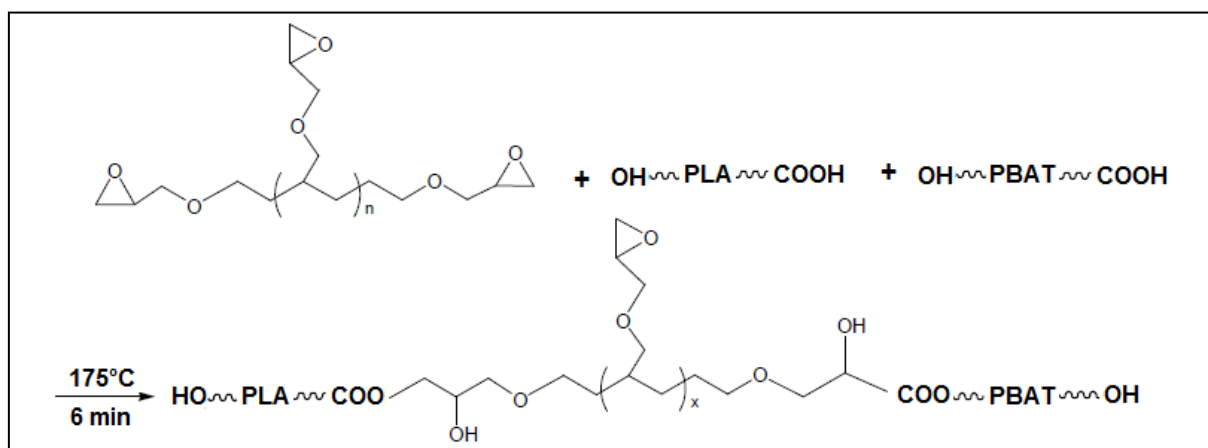
Fonte: Adaptado de MANJU, *et al.*, 2009.

Por último, os líquidos iônicos também têm sido utilizados como solventes e catalisadores em reações de transesterificação para a obtenção do biodiesel, apresentado maior eficiência em relação aos catalisadores convencionais. O sulfato hidrogeno 1-hexil - 3 metil imidazol [Hmim][HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o sulfato hidrogeno 1-metil-3-(3-sulfopropil)-imidazol [HSO<sub>3</sub>-pmim]<sup>+</sup>[HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> foram utilizados como catalisadores eficientes na transesterificação do biodiesel, onde o rendimento da reação foi em torno de 95% (WU *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2008; MINGHAN, *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2009; HAN, *et al.*, 2009).

### 3.6 COMPATIBILIZAÇÃO A PARTIR DE EXTENSORES DE CADEIA

Os extensores de cadeia são espécies químicas multifuncionais, termicamente estáveis, capazes de aumentar a massa molar dos polímeros através de uma reação rápida, conhecida como “extensão de cadeia”. Os grupos epóxi presentes nas moléculas reagem com os grupos hidroxilas e carboxilas dos poliésteres ou grupos terminais presentes na cadeia polimérica aumentando a sua massa molar e promovendo melhoria nas propriedades físicas (WANG *et al.* 2010). A Figura 15 apresenta um esquema de reação entre os poliésteres e o extensor de cadeia multifuncional.

**Figura 15:** Reação entre os poliésteres e o extensor de cadeia multifuncional.



Fonte: Dong *et al.*, 2013.

Recentemente, aditivos chamados extensores de cadeia foram desenvolvidos com o intuito de melhorar a estabilidade térmica e a compatibilização de misturas poliméricas, diminuindo as tensões interfaciais das misturas e promovendo a tenacificação do PLA a partir dos pares PLA /PCL e PLA / PBS (DONG *et al.*, 2013).

Os anidridos, os cloretos ácidos, os epóxidos, a oxazolina, os isocianatos epóxidos di e multi-funcionais, os compostos de diisocianato, dianidrido e polycarbodiamida (PCDI), os compostos multifuncionais contendo epóxidos têm sido bastante utilizados como extensores de cadeia para poliésteres (GARLOTTA, 2001; AL-ITRY *et al.*, 2012).

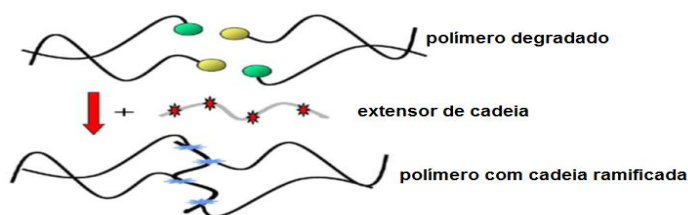
O extensor de cadeia permite que as cadeias poliméricas que sofreram algum tipo de degradação, se interliguem novamente, aumentando assim a massa molar dos polímeros (CORRE *et al.*, 2011). Geralmente, a sua aplicação é na recuperação das propriedades dos materiais reciclados como o PET (GHANBARI *et al.*, 2013). Os polímeros ramificados

também podem ser obtidos, assim como a formação de copolímeros dependendo da funcionalidade e da concentração do extensor utilizado.

A utilização de extensores de cadeia para a compatibilização da mistura de PLA/PBAT foi estudada por ZHANG e colaboradores (2009). Os autores usaram extensores de cadeia a base de terpolímero aleatório de etileno, acrílico e metacrilato de glicidila (T-GMA) como agente interfacial reativo e obtiveram boa compatibilização e alta rigidez sem afetar a resistência à tração das misturas.

Em outro estudo realizado por AL-ITRY e colaboradores (2012), a compatibilização da mistura PLA / PBAT foi obtida usando extensor multifuncional contendo nove grupos epóxidos por molécula, comercialmente conhecido como Joncryl ADR<sup>®</sup> 4368. No entanto, o controle na formação de ramificações de cadeia é difícil, o que limita o uso dos extensores multifuncionais (VILLALOBOS *et al.*, 2006). A Figura 16 representa a formação de ramificações de cadeia com uso de extensores.

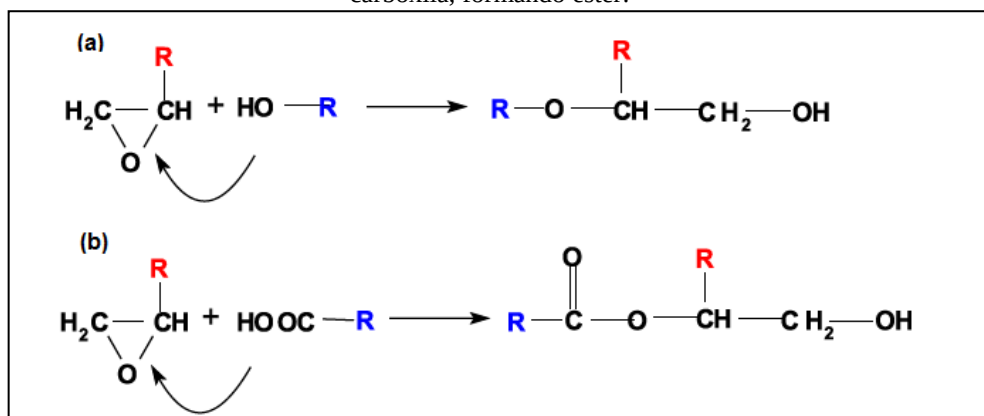
**Figura 16.** Representação da formação de ramificações com uso de extensor de cadeia.



Fonte: Adaptado de VILLALOBOS *et al.*, 2006.

No presente trabalho foi utilizada a resina epoxídica do tipo diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) como extensor de cadeia. Os acoplamentos resultantes envolvem a reação de abertura do anel epóxi e a formação de ligações covalentes, via formação de grupos hidroxilas laterais. A Figura 17 apresenta a reação de grupo epóxido com hidroxilas e carboxilas na formação do éster.

**Figura 17.** (a) Reação de grupo epóxi com hidroxila, formando éter e (b) Reação de grupo epóxi com carboxila, formando éster.



Fonte: Adaptado de BRITO *et al.*, 2012.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados no trabalho estão listados a seguir em ordem alfabética:

- Acetona P.A. (Vetec);
- Ácido clorídrico (Vetec);
- 1,4 Butano-sultona (Sigma-Aldrich);
- Clorofórmio (Vetec);
- Copolímero etileno acetato de vinila (EVA) (índice de fluidez de 2,5 g / 10mm a 190°C / 2,16 Kg, teor de acetato de vinila = 18% m/m) fornecido pela Braskem;
- Diclorometano (Sigma-Aldrich);
- Metil etil acetona (Sigma-Aldrich);
- N-metil-imidazol (Sigma-Aldrich);
- Poli (ácido láctico) (PLA) (Ingeo3251D), produzida pela Nature Works LLC (Mn = 80000-90000 g mol<sup>-1</sup>; teor isômero D = 4%);
- Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (densidade = 1.26 g.cm<sup>-3</sup>; massa molar = 79.550 g.mol<sup>-1</sup>; temperatura de transição vítrea = -33 °C) fornecido pela BASF (Alemanha) sob o nome comercial Ecoflex;
- Pré-polímero de epóxi baseado em diglicidil éter de bisfenol A (RE) (EPON 828) (epóxi equivalente = 188-198; viscosidade = 11-15 Pa.s) foi comprado pela Shell Chemicals do Brasil;
- Tetrabutóxido de titânio (Ti(Obu)<sub>4</sub>) (Sigma-Aldrich);

- Tolueno (Vetec);
- Trifenilfosfina (massa molar = 262,29 g mol<sup>-1</sup>, ponto de fusão = 79-81°C e pureza = 98%) fornecido pela (Sigma-Aldrich).

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no trabalho estão listados a seguir em ordem alfabética:

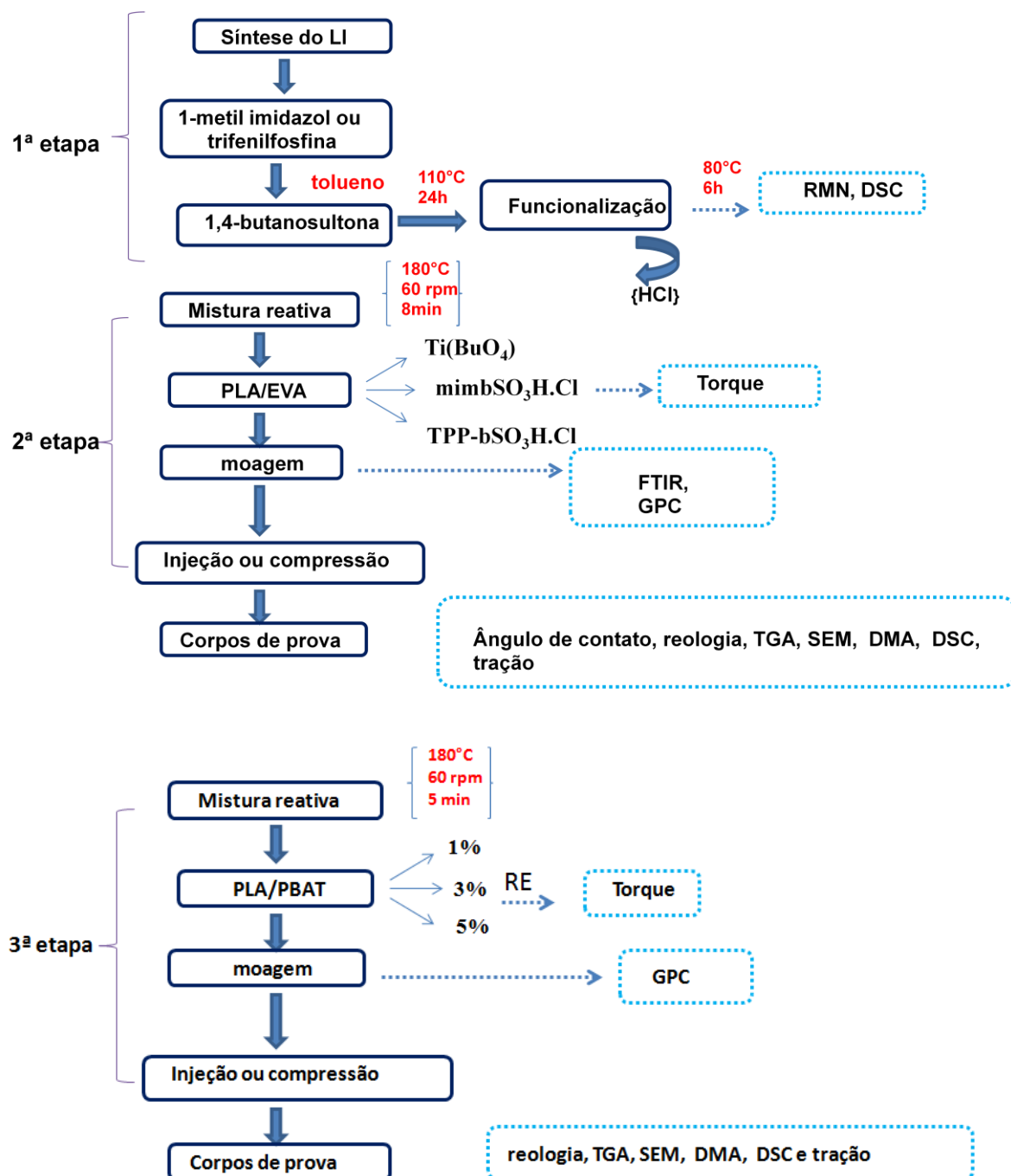
- Analisador dinâmico-mecânico (DMA), modelo Q – 800 - TA Instruments Inc;
- Analisador termogravimétrico (TGA), modelo Q – 50 - TA Instruments Inc;
- Balança Analítica, modelo AUY220 – Shimadzu
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), modelo 204-F1, Netzsch;
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC), modelo Shimadzu 803
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), modelo Thermo Scientific Nicolet IS50;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN);
- Estufa com circulação forçada de ar, Nova Ética;
- Goniômetro (método da gota pendente), modelo 250 F1, Ramé-Hart Instrument Co;
- Injetora de bancada HAKKE<sup>TM</sup> Pro piston Injection Molding System Thermo scientific;
- Máquina de ensaios mecânicos, modelo MTS Tytron- 250;
- Máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, equipado com célula de 10 KN;
- Microscópico eletrônico de varredura (SEM), modelo VEGA III TESCAN;
- Moinho de facas tipo cróton Marconi, modelo MA-580;
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm;
- Prensa hidráulica Carver com aquecimento, Laboratory Press, modelo C N° 33000-062, elétrico, Fred S. Carver;
- Prensa hidráulica Carver com resfriamento, Carver modelo B & C, NS 22400-181, Carver Laboratory Press;
- Reômetro oscilatório, modelo Hybrid Discovery HR1, TA Instrument Inc.
- Reômetro de torque, modelo W50 EHT, Brabender;



### 4.3 PROPOSTA METODOLÓGICA

A proposta metodológica dessa tese está descrita na Figura 18.

**Figura 18:** Fluxograma de proposta metodológica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.4 METODOLOGIA

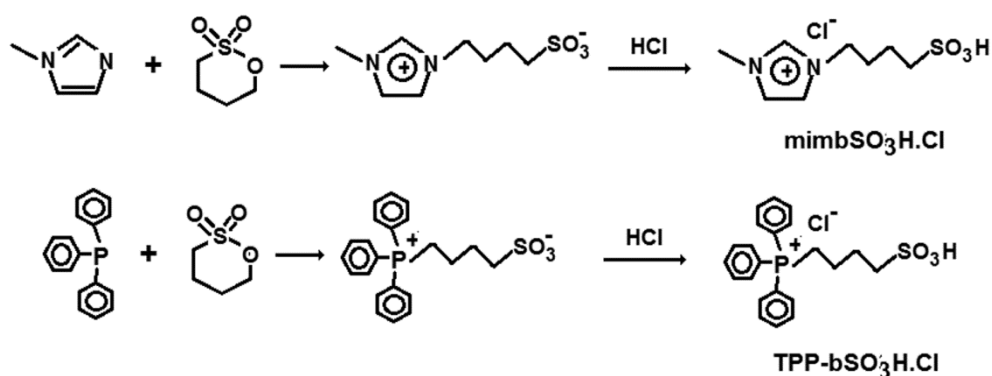
### 4.4.1 Preparação de líquidos iônicos à base de ácido sulfônico

O cloreto de ácido 1- butilssulfônico-3-metilimidazólio [mimbSO<sub>3</sub>H.Cl] e o [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato] [TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl] foram preparados a partir da reação N-metil-imidazol ou trifenilfosfina com 1,4 butano-sultona, respectivamente, seguido de tratamento com ácido clorídrico, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 19.

Para [mimbSO<sub>3</sub>H.Cl], dissolveu-se 0,1 mol de metil-imidazol em 50 mL de tolueno. Em seguida, adicionou-se 0,1 mol de 1,4 butano-sultona e a reação foi realizada sob agitação a 110 °C, durante 24 horas. O sólido zwitterion foi filtrado, lavado com éter dietílico e seco sob vácuo. Posteriormente, o zwitterion à base imidazol foi dissolvido em água e uma quantidade equimolar de ácido clorídrico foi lentamente adicionada sob agitação. O meio reacional foi mantido a 80 °C, durante 6 horas. O líquido viscoso foi separado da camada aquosa e seco sob pressão reduzida (rendimento = 75 -80%; ponto de fusão = -59 ° C).

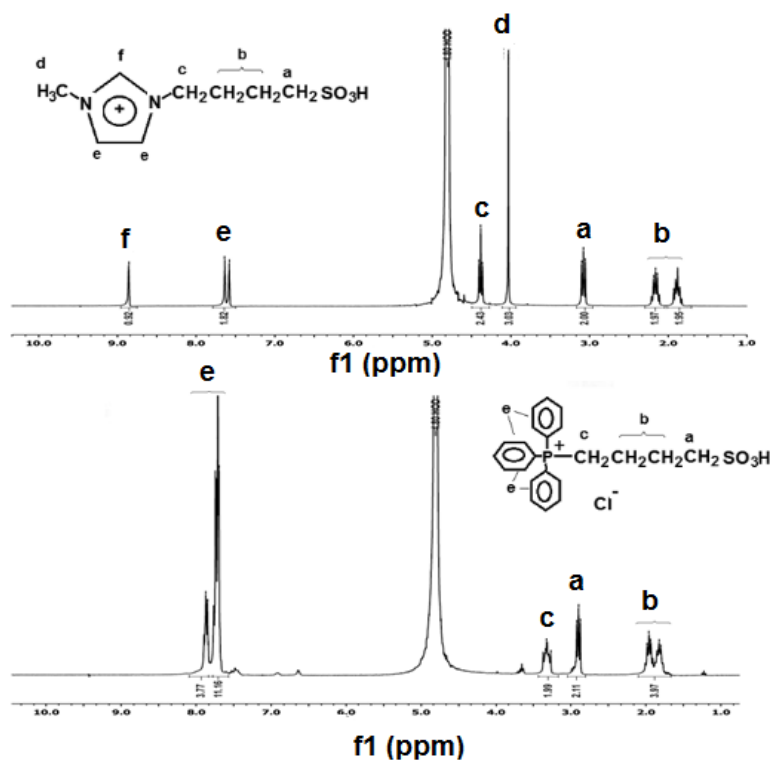
O TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl foi sintetizado seguindo a metodologia descrita acima (rendimento = 80-85%; ponto de fusão = - 44 ° C). O esquema para a síntese dos líquidos iônicos funcionalizados com o ácido sulfônico está apresentado na Figura 19 e a estrutura dos LIs foi analisada por <sup>1</sup>H RMN, cujos espectros estão ilustrados na Figura 20.

**Figura 19.** Esquema para a síntese dos líquidos iônicos protônicos a base de cátions imidazol e fosfônio.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 20.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN dos líquidos iônicos protônicos a base de cátions imidazol e fosfônio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

➤ Primeira parte

#### 4.4.2 Variação da composição da mistura PLA/EVA

Antes de iniciar o estudo de compatibilização da blenda constituída de poliácido láctico e copolímero de etileno-acetato de vinila, foi feito um estudo preliminar no intuito de avaliar qual composição polimérica apresentaria os resultados desejáveis. Para isto, foi feita uma série de misturas, variando-se a composição do par PLA/EVA de acordo com a tabela 3.

**Tabela 3.** Composições das misturas PLA/EVA.

| PLA (% m/m) | EVA (% mm) |
|-------------|------------|
| 40          | 60         |
| 50          | 50         |
| 60          | 40         |
| 70          | 30         |

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.3 Preparação da mistura PLA/EVA= (60 : 40) % m/m

A composição da blenda foi fixada como PLA / EVA = 60: 40% m/m e apenas 1% m/m dos agentes catalisadores de transesterificação (líquidos iônicos) foram utilizados. PLA e EVA foram previamente secos a vácuo, durante 12 horas a 80 °C. As misturas foram preparadas em um reômetro de torque (Brabender) equipado com rotores de roller, trabalhando a 180 °C e 60 rpm. Primeiramente, o EVA foi introduzido na câmara e processado durante 1 minuto. Em seguida, o PLA e o agente compatibilizante foram introduzidos na câmara e misturados durante 8 min. As amostras foram moídas e moldadas por compressão (180°C, 3 MPa durante 3 min) e injeção com os seguintes parâmetros: temperatura do barril = 185 °C; pressão de injeção = 450 bar; temperatura do molde = 30 °C; pressão de recalque: 250 bar, tempo de injeção: 5 segundos e tempo de recalque: 5 segundos.

➤ Segunda parte

#### 4.4.4 Preparação da mistura PLA/PBAT

A composição da mistura foi fixada como PLA / PBAT = 50:50 m/m e o agente compatibilizante (DGEBA) foi previamente misturado manualmente com 0,1% de trifetilfosfina e posteriormente homogeneizado com os polímeros. A DGEBA nas concentrações 1, 3 e 5 phr foi manualmente misturada com os pellets de PLA e PBAT (Tabela 4). Posteriormente adicionados simultaneamente na Brabender (equipada com rotores do tipo roller, trabalhando a 180 °C e 60 rpm durante 5 minutos). As amostras foram moídas e moldadas por compressão e injeção com os mesmos parâmetros descritos no item 4.4.3.

**Tabela 4:** Composição das misturas com diferentes concentrações de DGEBA.

| <b>*DGEBA<br/>(phr)</b> | <b>PLA<br/>(%m/m)</b> | <b>PBAT<br/>(%m/m)</b> |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| 0                       | 50                    | 50                     |
| 1                       | 50                    | 50                     |
| 3                       | 50                    | 50                     |
| 5                       | 50                    | 50                     |

\*catalisada com trifetilfosfina (0,1% m/m)

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.5 Caracterização dos materiais em ordem alfabética

##### 4.4.5.1 Análise dinâmico - mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um DMA Q800 da TA Instruments Inc. Equipado com a garra de flexão em uma frequência fixa de 1 Hz, deformação 1%, a uma taxa de aquecimento 3 °C/min e temperatura de análise a partir de -65°C a 150°C para o par PLA/EVA. Para a mistura PLA/PBAT as medidas foram realizadas a partir -60°C a 110°C em uma frequência fixa de 1 Hz, deformação 0,1% , a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os corpos de prova foram moldados por injeção e as amostras para as análises apresentaram dimensões de 17 x 12 x 3,2 mm.

##### 4.4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi investigada usando um analisador termogravimétrico (TGA) modelo Q50 de da TA Instruments Inc. As varreduras TGA foram feitas a 10° C min<sup>-1</sup> sob fluxo constante de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 700 ° C. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

##### 4.4.5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medições de calorimetria diferencial de varredura diferencial (DSC) foram realizadas em um DSC Netzsch 204-F1, de acordo com a norma ASTM D3418, que operou em modo dinâmico a 10°C / min, de 25 a 200°C para as misturas PLA/EVA. As misturas PLA/PBAT foram aquecidas a 10°C / min, de 30 a 180 °C sob nitrogênio, e permaneceram nesta temperatura durante 3 minutos para apagar a história térmica. Em seguida, as amostras foram resfriadas a 10°C / min, e aquecidas novamente com a mesma taxa de aquecimento. O grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) foi calculado usando a Equação (1) (QUERO *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2014).

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m.PLA} \cdot w} \times 100$$

Onde ΔH<sub>m</sub> e ΔH<sub>cc</sub> são as entalpias de fusão e cristalização a frio, respectivamente; ΔH<sub>m. PLA</sub> é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino (ΔH<sub>m. PLA</sub> = 93,6 J / g); w é a fração em massa de PLA na mistura. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

#### 4.4.5.4 Cromatografia de Permeação em gel (GPC)

A massa molar média numérica ( $M_n$ ), massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e a polidispersão (PDI) foram medidas por cromatografia de permeação em gel usando um Shimadzu GPC, 803 equipado com coluna 20A (coluna Phenomenex linear 300 x7, 8mm, poro 5  $\mu$ ) e um detector de refratômetro RID. Clorofórmio foi utilizado como eluente com um fluxo de 1 mL/min a 22°C. A curva de calibração foi previamente obtida com padrões de poliestireno. Foi feita a extração seletiva do PLA da mistura moída pura e modificada com os catalisadores.

#### 4.4.5.5 Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas para o par PLA/EVA foram medidas em um MTS Tytron 250 tensile tester a uma velocidade de 5 mm/min. As dimensões dos corpos de prova de tração em forma de halteres estão de acordo com o método ASTM D-638-5. Para o par PLA / PBAT foi utilizado uma máquina universal (Instron), cuja temperatura de ensaio foi de 23°C a uma velocidade de 5mm/min. As dimensões dos corpos de prova de tração em forma de halteres estão de acordo com o método ASTM D-638-5. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

#### 4.4.5.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas com auxílio do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, modelo Thermo Scientific Nicolet iS50, equipado com o acessório de reflectância total atenuada (ATR), varredura de 128, resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram moídas e foi feita a extração seletiva do PLA com diclorometano para as misturas.

#### 4.4.5.7 Goniômetro

A tensão superficial dos líquidos iônicos foi estimada a partir do método da gota pendente (volume da gota de 10  $\mu\text{L}$ ) usando um goniômetro - modelo 250 F1 de Ramé-Hart Instrument Co. A energia superficial dos polímeros foi estimada a partir de medições do ângulo de contato com a água (solvente utilizado no teste) nos discos de PLA e EVA moldados por compressão.

#### 4.4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das amostras foi observada com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (SEM) em um VEGA III TESCAN operando a 15 kV. As amostras foram criogenicamente fraturadas em nitrogênio líquido, secas e revestidas com ouro para a análise de SEM. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

#### 4.4.5.9 Reologia

A reologia das misturas e dos componentes puros foi realizada em um reômetro Discovery HR1 da TA Instrument Inc, a 170 °C, utilizando geometria de placas paralelas (25 mm) com uma distância de 1,0 mm entre as placas. As medidas foram realizadas em modo oscilatório a uma faixa de frequência de 0,1 a 100 Hz sob deformação de 1%, dentro da região de viscoelasticidade linear. Já na reologia em modo rotacional foi utilizada a varredura de cisalhamento na faixa de 0,1 a 1000 1/s. Para os estudos relacionados à estabilidade do fundido das amostras, o ensaio de varredura de tempo foi realizado sob deformação e frequência constantes de 1% e 1 Hz, respectivamente. Os corpos de prova foram moldados por compressão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA PLA/EVA

A composição da mistura PLA/EVA foi determinada a partir de resultados preliminares, os quais conduziram a seleção da composição 60:40 PLA/EVA respectivamente. Esta composição de mistura PLA/EVA apresentou maior viscosidade complexa em relação às demais misturas, conforme descritas na Tabela 3. Esse resultado sugere maior interação intermolecular entre os polímeros. Além disso, a partir da morfologia, verificou-se uma mistura com maior grau de homogeneidade. Por último, como esperado, à medida que a proporção de EVA aumentava, ocorreu a diminuição do módulo elástico da mistura. Desta forma, utilizou-se como critério para o prosseguimento da pesquisa a composição com sinergismo entre as propriedades reológicas, morfológicas, elásticas e viscosas. Os resultados preliminares estão descritos em anexo.

### 5.2. MISTURA COM COMPOSIÇÃO FIXA PLA/EVA (60:40)

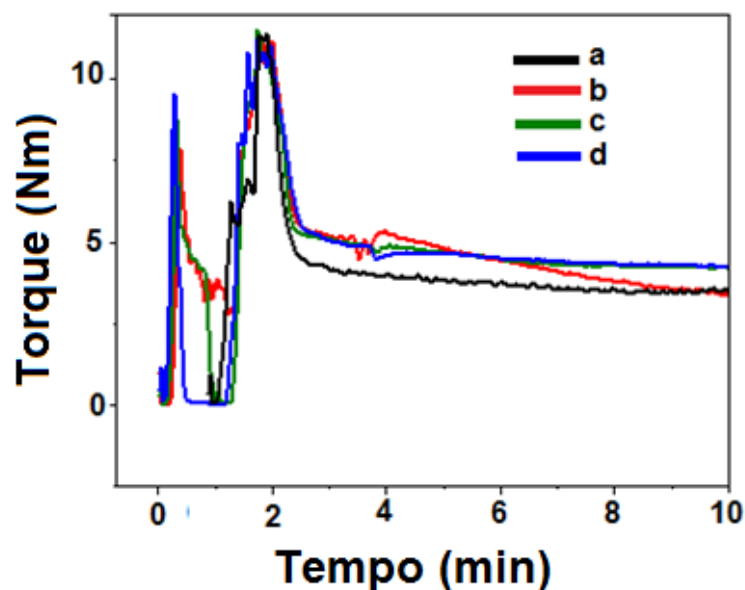
#### 5.2.1 Evidência da Compatibilização

##### 5.2.1.1 Torque

A compatibilização reativa da mistura pode ser qualitativamente estimada a partir da evolução do torque durante o processamento da amostra em um misturador interno. A Figura 21 ilustra os perfis de torque das misturas PLA / EVA (60:40 m/m) contendo líquidos iônicos à base de ácido sulfônico. O efeito do  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  também foi investigado para fins de comparação. Esse composto foi relatado como catalisador eficiente de transesterificação para uma mistura similar, mas com EVA contendo 28% de acetato de vinila (MOURA *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2014). Todas as misturas modificadas apresentaram valores de torque maiores do que a mistura pura no início do processamento, sugerindo a ocorrência da transesterificação intercadeias durante a mistura, conforme ilustrado na Figura 22. As misturas preparadas com os LIs exibiram torque estável durante a mistura, enquanto que a preparada com o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  apresentou uma diminuição do torque com o tempo de mistura (curva b). Este comportamento sugere que o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  contribuiu para a degradação das cadeias do polímero.

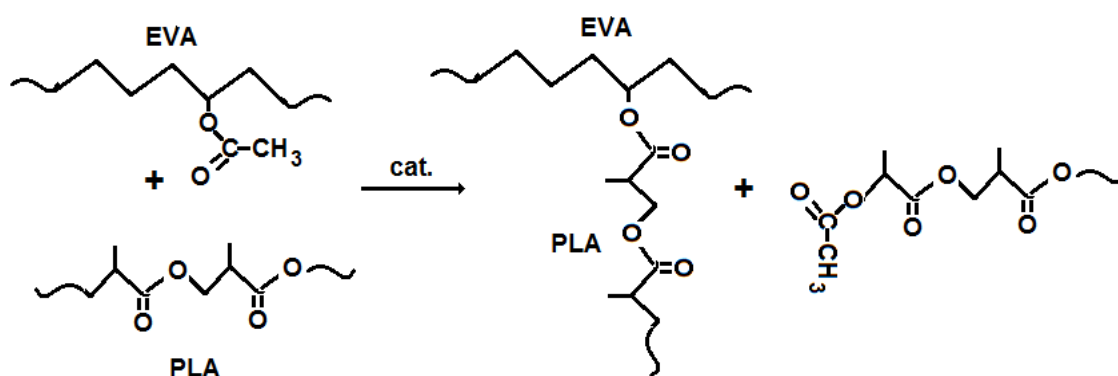


**Figura 21.** Perfis de torque durante a mistura de (a) mistura pura de PLA / EVA e aquelas com 1% de (b)  $\text{Ti}(\text{BuO}_4)$ ; (c)  $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d)  $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 22.** Esquema para a reação de transesterificação entre PLA e EVA



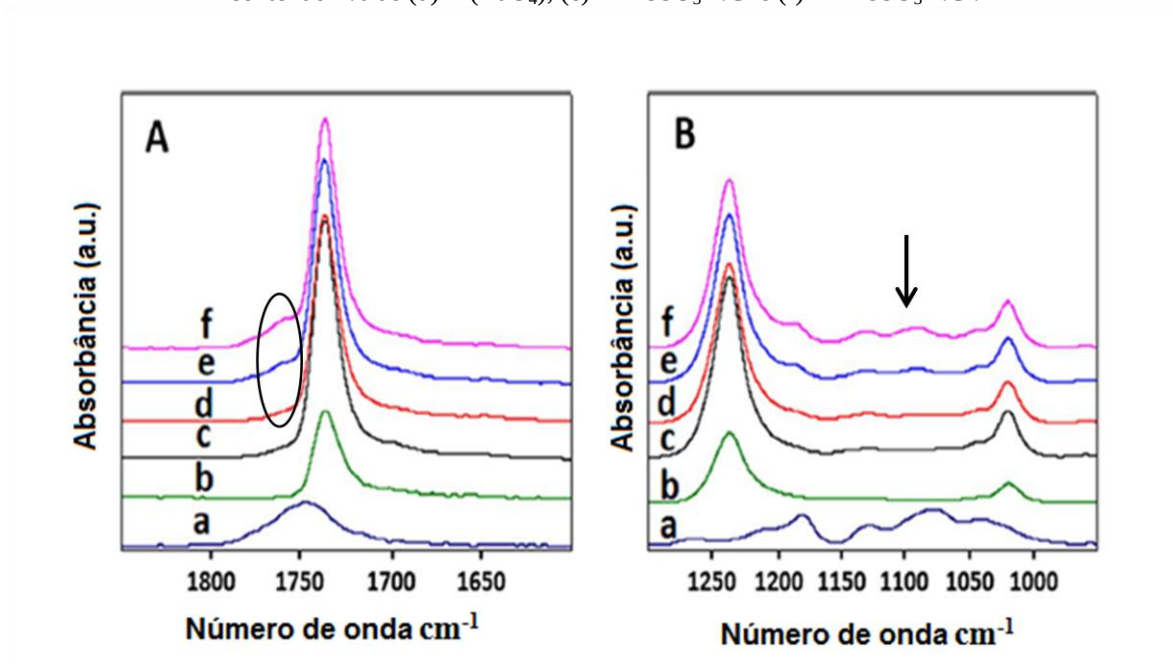
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.2.1.2 Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar a reação de transesterificação entre PLA e EVA, a mistura foi tratada com diclorometano, que extrai seletivamente a fase PLA. Cerca de 2 g de mistura moída foram imersas em 100 mL de diclorometano sob agitação durante 3 dias. Esse tempo foi suficiente

para solubilizar completamente a amostra de PLA pura. Durante a extração, a amostra foi filtrada e tratada com uma nova quantidade de solvente para assegurar a extração completa da fase PLA. A Figura 23 compara os espectros FTIR dos materiais insolúveis isolados após a extração com os correspondentes aos componentes puros. As amostras de EVA e PLA apresentaram a banda de  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $1745\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, atribuída à vibração de estiramento do grupo carbonila. Os espectros dos materiais insolúveis obtidos das misturas de PLA / EVA apresentaram a principal banda de absorção em  $1736\text{ cm}^{-1}$  relacionada à fase EVA e a um pequeno ombro em torno de  $1760\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído a alguma porção de PLA graftizada na cadeia EVA. Este ombro é muito pequeno tanto na mistura não compatibilizada quanto na blenda compatibilizada com o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ . Em relação à mistura não compatível, outros autores relataram que a reação de transesterificação poderia ocorrer também sem a presença de catalisador (PARK; XANTHOS, 2009). Desta forma, sugere-se que os grupos carboxilas no final das cadeias PLA, podem catalisar a reação entre  $\text{COOH}$  do PLA e o grupo éster da fase EVA. A extensão da graftitização na mistura compatibilizada com  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  não foi alta provavelmente devido à baixa quantidade desse catalisador utilizado na mistura. As frações extraídas das misturas compatibilizadas com líquidos iônicos (curvas e, f) mostraram o ombro em torno de  $1760\text{ cm}^{-1}$  em maior extensão, sugerindo uma reação efetiva de graftitização do PLA na cadeia EVA. As absorções na faixa entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento das ligações C-O dos grupos éster. O EVA apresentou duas bandas importantes nesta região:  $1236$  e  $1018\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o PLA apresentou quatro bandas de absorção nesta região. A banda a  $1076\text{ cm}^{-1}$  no espectro PLA estava ausente na amostra EVA. As frações extraídas das misturas preparadas na presença de  $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$  (curva e) e  $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$  (curva f) exibiram tal absorção, que foi deslocada para valores mais altos de comprimento de onda, confirmando a presença de material enxertado e consequentemente a reação de transesterificação. Essa banda não foi evidente no caso da mistura preparada com  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  provavelmente devido à pequena quantidade de material enxertado nesta amostra.

**Figura 23.** Espectros FTIR de (a) PLA, (b) EVA, (c) a mistura não compatibilizada de PLA / EVA e as misturas contendo 1% de (d)  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ ; (e)  $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$  e (f)  $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .



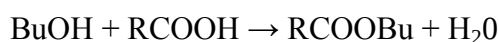
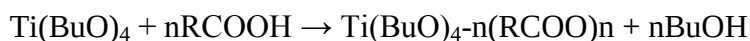
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O processo de degradação da fase PLA nas misturas PLA / EVA durante a mistura foi confirmado a partir da massa molar da fase PLA que foi extraída com clorofórmio. A Tabela 5 sumariza os resultados determinados a partir do GPC. O PLA extraído da mistura pura apresentou valores de  $M_w$  e  $M_n$  significativamente menores do que o PLA não processado devido ao processo de degradação que ocorreu durante o processamento causado pelas forças cisalhantes, como observado por outros autores (LINS *et al.*, 2015; SCHUBERT, 2004). A mistura processada na presença do  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  apresentou menor  $M_w$  que a mistura pura, em virtude a um processo de degradação adicional como sugerido pelo perfil de torque. Por outro lado, a presença dos LIs resultou em um aumento do valor de  $M_n$ , e também em um aumento do valor de  $M_w$  no caso da mistura contendo  $[\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}]$ , em comparação com a mistura pura. Outros autores também estudaram o efeito de líquidos iônicos sobre o fenômeno de transesterificação de misturas de polímeros à base de PBAT / PLA. Por exemplo, Lins *et al.*, (2015) demonstraram que a natureza química dos contra íons tem influência nas reações de transesterificação. Assim, o processo de degradação pode ser minimizado na presença de LIs (PARK *et al.*, 2010).

O processo de degradação induzido por  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  pode ser explicado pelo o alcóxido de titânio que reage com ácidos carboxílicos levando a estruturas constituídas de óxidos de

titânio com substituintes carboxilatos, através de um processo sol-gel, de acordo com as reações a seguir (LIVI *et al.*, 2014).



O álcool produzido na primeira etapa passa por esterificação, gerando certa quantidade de água. Tanto a água como o álcool produzidos durante o processo sol-gel pode acelerar a quebra da cadeia PLA por hidrólise e / ou transesterificação, respectivamente, resultando no processo de degradação do PLA. Em conclusão, esses resultados destacam que os líquidos iônicos representam uma alternativa aos catalisadores convencionais para compatibilização reativa através da reação de transesterificação.

**Tabela 5.** Massa molar da fase PLA após a mistura.

| PLA              | EVA | Catal                     | Mn     | Mw      | Mw/Mn |
|------------------|-----|---------------------------|--------|---------|-------|
| (%)              | (%) | (1%)                      |        |         |       |
| 100 <sup>a</sup> | -   | -                         | 80.000 | 124.000 | 1.5   |
| 60               | 40  | -                         | 43.000 | 80.000  | 1.87  |
| 60               | 40  | Ti(BuO <sub>4</sub> )     | 43.000 | 68.000  | 1.57  |
| 60               | 40  | mimbSO <sub>3</sub> H.Cl  | 51.000 | 85.000  | 1.65  |
| 60               | 40  | TPP-bSO <sub>3</sub> H.Cl | 50.800 | 81.000  | 1.58  |

<sup>a</sup> = PLA não processado

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3 Energia superficial de líquidos iônicos e polímeros

O ângulo de contato e a energia superficial do PLA e EVA, bem como a energia superficial dos líquidos iônicos, estão sumarizados na Tabela 6. As energias superficiais do PLA e EVA foram estimadas em 38,4 e 26,8 mJ/m<sup>2</sup>, cujos valores são muito semelhantes aos aqueles relatados na literatura para PLA (38 mJ/m<sup>2</sup>) (BAHLOUL *et al.*, 2009) e para EVA (26,5 mJ/m<sup>2</sup>) (SHI *et al.*, 2013). Os líquidos iônicos, mimbSO<sub>3</sub>H.Cl e TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl exibiram energias de superfície em torno de 80,5 e 40,8 mJ/m<sup>2</sup>, respectivamente, indicando

que a natureza do cátion exerce forte influência sobre esta propriedade. Para estimar a afinidade dos líquidos iônicos em relação a cada componente da mistura, uma gota do líquido iônico foi depositada na superfície de matrizes puras de PLA e EVA. Conforme indicado na Tabela 6, o ângulo de contato de ambos os líquidos iônicos na superfície do PLA foi menor que os observados na superfície de EVA, indicando maior afinidade dos líquidos iônicos com o PLA, devido à maior polaridade deste polímero. Considerando os dois líquidos iônicos, o TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl apresentou melhor afinidade com PLA, conforme indicado pelo valor significativamente menor do ângulo de contato. O ângulo de contato do Ti(BuO)<sub>4</sub> na superfície PLA era muito pequeno, o que não podia ser medido com precisão. Estes resultados indicam que os agentes compatibilizantes [líquidos iônicos e Ti(BuO)<sub>4</sub>] têm melhor afinidade com a fase PLA.

**Tabela 6.** Ângulo de contato e energia de superfície do PLA, EVA e líquidos iônicos e os ângulos de contato do LI em PLA e EVA.

| Amostras                  | Líquido                   | Ângulo de Contato (°) | Energia Superficial (mJ/m <sup>2</sup> ) |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------------------|
| PLA                       | H2O                       | 75.3 ± 1.5            | 38.4 ± 0.5                               |
| EVA                       | H2O                       | 93.8 ± 3.2            | 26.8 ± 1.9                               |
| TPP-bSO <sub>3</sub> H.Cl | -                         | -                     | 80.5 ± 1.2                               |
| mimbSO <sub>3</sub> H.Cl  | -                         | -                     | 40.8 ± 0.8                               |
| PLA                       | TPP-bSO <sub>3</sub> H.Cl | 42.4 ± 0.1            | -                                        |
| PLA                       | mimbSO <sub>3</sub> H.Cl  | 74.2 ± 3.0            | -                                        |
| EVA                       | TPP-bSO <sub>3</sub> H.Cl | 64.7 ± 5.8            | -                                        |
| EVA                       | mimbSO <sub>3</sub> H.Cl  | 88.5 ± 4.8            | -                                        |

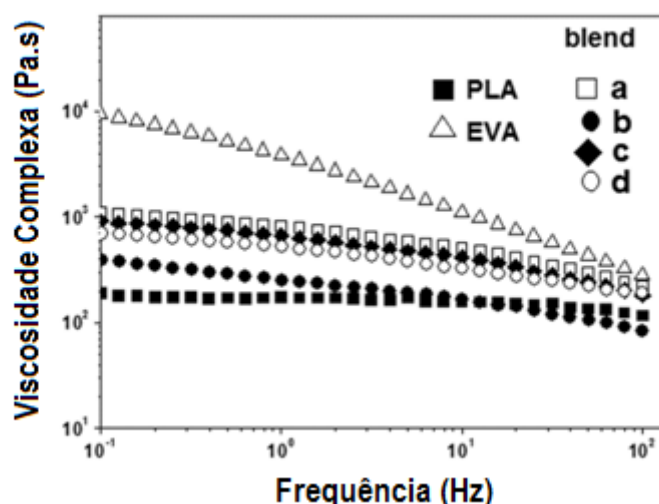
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.2.4 Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas das misturas são comparadas com as dos componentes puros em termos de viscosidade complexa em função da frequência (Figura 24). A viscosidade do componente EVA foi significativamente maior que a do PLA. A mistura pura de PLA / EVA exibiu valores de viscosidade intermediários, principalmente em baixa frequência. Observou-se uma ligeira diminuição da viscosidade para as misturas contendo os LIs, provavelmente devido ao efeito plastificante dos líquidos iônicos (PARK *et al.*, 2010; LIVI *et al.*, 2014;

LINS *et al.*, 2015). Por outro lado, observou-se uma diminuição significativa da viscosidade para a mistura preparada com o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ , o que pode ser explicado pela diminuição da massa molar de PLA durante o processamento, conforme indicado pelos resultados do GPC e pelo perfil de torque.

**Figura 24.** Dependência da viscosidade complexa com a frequência para os componentes de PLA, EVA puros e a (a) mistura de PLA / EVA pura e aquelas com 1% de (b)  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ ; (c)  $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d)  $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .



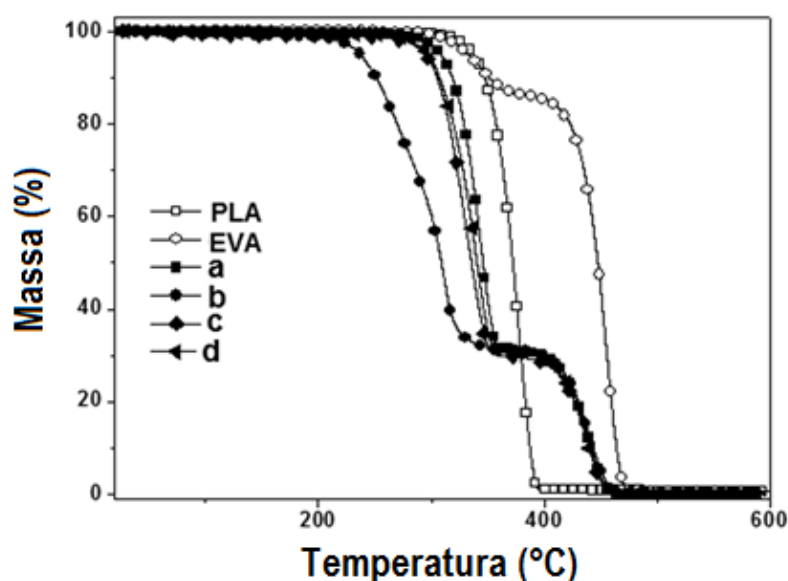
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.5 Degradação Térmica

A Figura 25 representa o perfil de degradação térmica do EVA, PLA e as misturas correspondentes. O EVA apresentou duas etapas de decomposição em torno de 370 °C e 430 °C, atribuídos à decomposição dos grupos acetato e da cadeia principal etilênica, respectivamente. O PLA sofreu degradação em um único estágio, cuja temperatura de início é semelhante à dos grupos acetato de EVA. Todas as misturas apresentaram dois estágios de degradação: o primeiro correspondeu à degradação das cadeias PLA e aos grupos acetato do componente EVA e o segundo estágio foi relacionado à cadeia principal do componente EVA. As misturas apresentaram o deslocamento da temperatura de degradação inicial para menores valores, indicando inferior estabilidade térmica em comparação aos componentes puros (MOURA *et al.*, 2011; 2012). Para a mistura pura de PLA / EVA, sugeriu-se que a interação entre os grupos acetato de EVA e os grupos carbonila de PLA promoveu uma rápida liberação dos grupos acetato, o que poderia catalisar a degradação da cadeia PLA, por causa da natureza ácida. A presença dos LIs não exerceu influência significativa no processo de degradação da mistura. No entanto, essa mistura preparada com o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  apresentou o

processo de degradação que iniciou a uma menor temperatura, indicando menor estabilidade. Este comportamento pode ser atribuído à presença do alcóxido de titânio ou de óxidos formados a partir da reação do  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  e dos grupos carboxílicos presentes na fase de PLA, que contribui para acelerar o processo de degradação.

**Figura 25.** Perfis TGA de PLA puro, componentes de EVA, (a) mistura pura PLA / EVA e aquelas com 1% de (b)  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ ; (c)  $\text{mimbSO}_3\text{H.Cl}$ ; (d)  $\text{TPP-bSO}_3\text{H.Cl}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2.6 Propriedades morfológicas e mecânicas

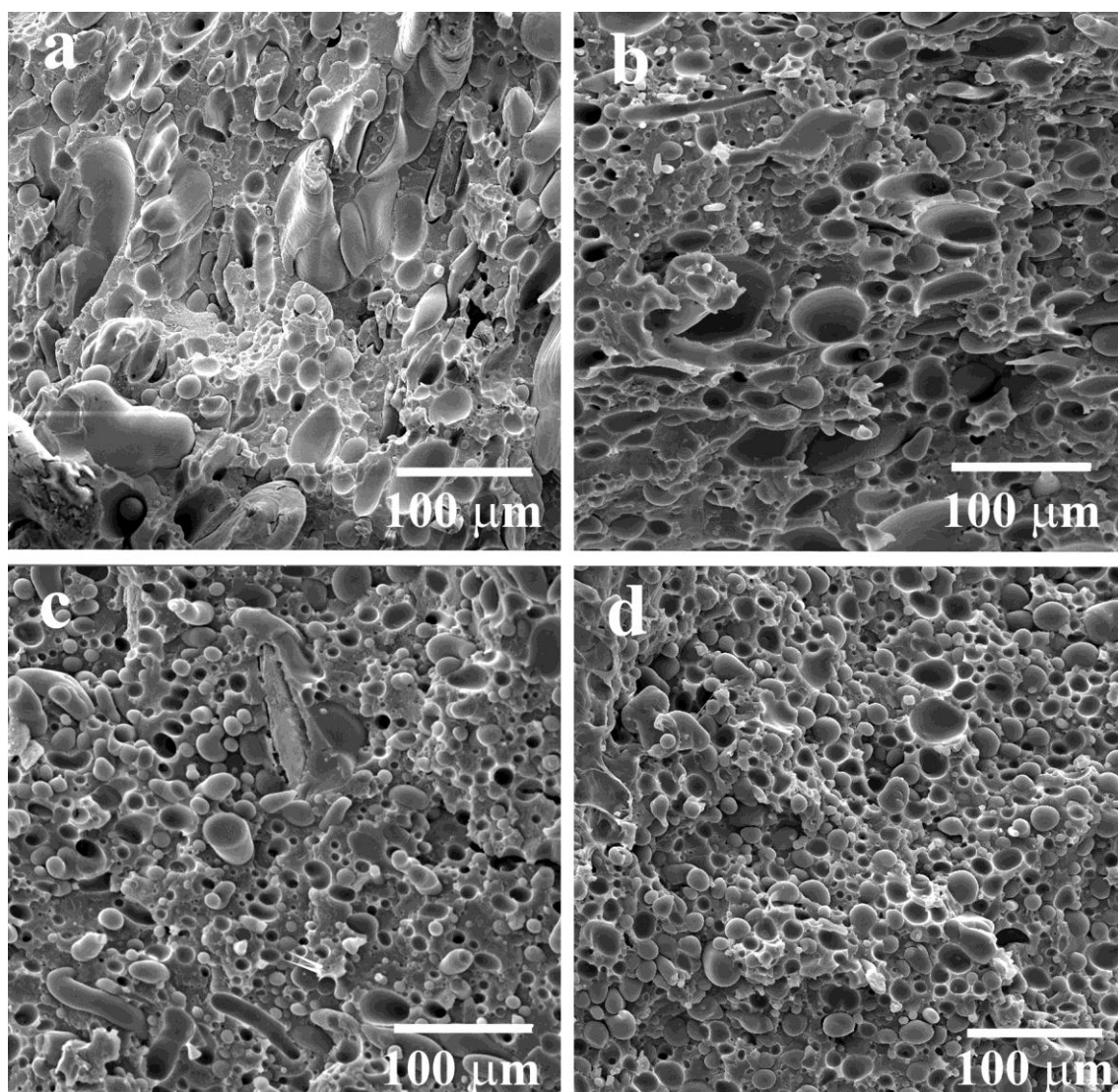
### 5.2.6.1 Morfologia

A compatibilização reativa das misturas de PLA/EVA através da reação de transesterificação entre as cadeias foi avaliada a partir da morfologia e propriedades mecânicas. As micrografias das misturas criofraturadas obtidas no SEM estão ilustradas na Figura 26. A mistura PLA / EVA pura exibiu morfologia com separação de fase grosseira com domínios grandes e não uniformes de EVA dispersos na matriz PLA (SINGLA *et al.*, 2016). Alguns vazios também apareceram ao redor das partículas, sugerindo uma adesão interfacial fraca. Esta morfologia era esperada, devido à incompatibilidade das misturas e à elevada razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz (MOURA *et al.*, 2011). A compatibilização com o  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  resultou em uma fina dispersão do EVA, porém ainda heterogênea ao longo da matriz PLA e com alguns vazios, indicando que a adesão interfacial

não foi eficiente, provavelmente devido à baixa quantidade deste composto utilizado nesta mistura. Além disso, a grande afinidade do  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$  com a fase PLA contribui para o seu confinamento dentro da fase PLA, diminuindo a possibilidade do catalisador de migrar para a interface. O uso de líquidos iônicos à base de ácido protônico resultou em uma morfologia com maior homogeneidade, sugerindo uma compatibilização efetiva. O melhor resultado foi observado usando o líquido iônico à base de trifenilfosfônio  $[\text{TPP-bSO}_3\text{HCl}]$  (Figura 26d). Neste caso, as partículas dispersas de EVA foram uniformemente distribuídas no interior da matriz e apresentaram boa adesão entre as fases. Este resultado indica o melhor desempenho deste líquido iônico como agente compatibilizante. Além de atuar como catalisador para a reação de transesterificação, acredita-se que parte deste líquido iônico esteja localizado na interface, atuando assim como um agente interfacial na compatibilização, por meio de interações iônica/dipolo entre o cátion e os grupos polares dos componentes EVA e PLA. Apesar da maior afinidade dos líquidos iônicos pela fase PLA, conforme indicado pelos resultados do ângulo de contato, os LIs utilizados possuem baixa viscosidade, o que pode favorecer a migração de considerável quantidade desses catalisadores para a interface. Sendo assim, a compatibilização de misturas à base de PLA a partir de líquidos iônicos foi confirmada na literatura pelo estudo realizado pelo Livi *et al.*, (2014), onde demonstraram que uma pequena quantidade de LIs (1% em massa) induziu à formação de uma barreira em torno da fase menor, evitando a coalescência e favorecendo a redução da tensão interfacial para os sistemas formados de PP / PA e PBAT / PLA (Park *et al.*, 2010; Livi *et al.*, 2014).



**Figura 26.** Micrografias SEM de (a) mistura pura de PLA / EVA e aquelas com 1% de (b) Ti (BuO<sub>4</sub>); (c) mimbSO<sub>3</sub>H.Cl; (d) TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.2.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades de tração das misturas PLA / EVA estão sumarizadas na Tabela 7 como uma função do catalisador de transesterificação. O PLA apresentou maior resistência à tração no ponto de ruptura e menor alongamento na ruptura, como esperado, devido à sua característica quebradiça. A adição de EVA resultou em uma diminuição da resistência à tração e um aumento do alongamento à ruptura (SINGLA *et al.*, 2016). Apesar do processo de degradação observado para a mistura compatibilizada com o Ti(BuO)<sub>4</sub>, a resistência à tração não foi afetada e observou-se uma ligeira diminuição do alongamento na ruptura, sugerindo

que a degradação foi compensada pela compatibilização obtida. O melhor resultado em termos de resistência à tração no ponto de ruptura foi alcançado usando o [TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl] como agente compatibilizante. Esse resultado está de acordo com o aspecto morfológico.

**Tabela 7.** Dados do ensaio de tração dos polímeros puros e das misturas poliméricas.

| PLA (%)          | EVA (%) | Catalisador (1%)          | Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de Young (MPa) |
|------------------|---------|---------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 100 <sup>a</sup> | -       | -                         | 41 ± 0.6                                       | 3.4 ± 1.0                  | 1390 ± 28             |
|                  | 100     | -                         | 8 ± 0.7                                        | 260 ± 32                   | 31 ± 6                |
| 60               | 40      | -                         | 29 ± 1                                         | 9.7 ± 1.2                  | 602 ± 5               |
| 60               | 40      | Ti(BuO <sub>4</sub> )     | 29 ± 2                                         | 6.1 ± 0.3                  | 640 ± 11              |
| 60               | 40      | mimbSO <sub>3</sub> H.Cl  | 31 ± 2                                         | 8.8 ± 1.6                  | 701 ± 7               |
| 60               | 40      | TPP-bSO <sub>3</sub> H.Cl | 42 ± 1                                         | 8.2 ± 0.6                  | 821 ± 12              |

<sup>a</sup> = PLA não processado

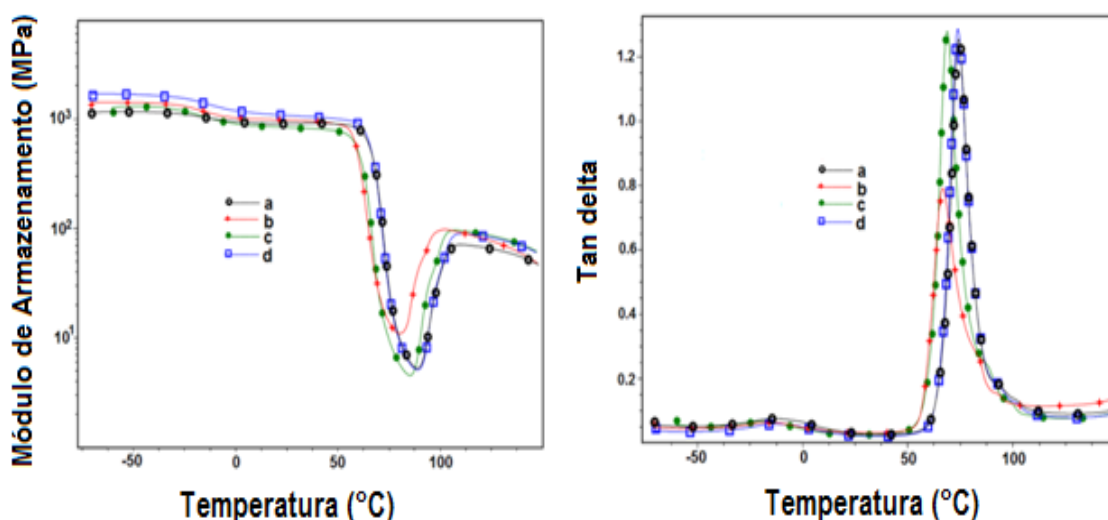
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.7 Propriedades Dinâmico-mecânicas (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas das misturas PLA / EVA são ilustradas na Figura 27, em termos de módulo de armazenamento (E') e tan delta em função da temperatura. O perfil do E' das misturas mostra dois estágios relacionados à transição vítrea- borrachosa do EVA (em torno de -5 °C) e as fases de PLA (em torno de 72 °C), conforme esperado pela imiscibilidade da mistura. Em altas temperaturas, o aumento do módulo em torno de 100 °C é devido à cristalização a frio (Tcc) da fase PLA (SHI *et al.*, 2013; YANG; LIANG 2010). O E' das misturas é inferior ao PLA puro correspondente, e este efeito é pronunciado à temperatura ambiente por causa do efeito da fase EVA que está em seu estado borrachoso. Em baixas temperaturas, o E' das misturas modificadas foi maior em comparação ao módulo armazenamento da mistura pura, o que pode ser atribuído a uma melhor adesão interfacial e à eficácia da compatibilização através de reações de transesterificação entre as cadeias. O

aumento do módulo foi observado para a mistura modificada com (TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl) mesmo à temperatura ambiente, confirmando a eficiência deste líquido iônico como agente compatibilizante, corroborando os resultados de propriedades morfológicas e mecânicas. As misturas compatibilizadas também exibiram valores de E' ligeiramente maiores, acima da temperatura de cristalização a frio, indicando que os compatibilizantes também atuaram como agente nucleante. A temperatura de transição vítrea da fase PLA, estimada a partir do pico máximo da tan delta, não foi significativamente influenciada pela adição do catalisador de transesterificação. Uma ligeira diminuição da Tg foi observada para as misturas contendo o Ti (BuO)<sub>4</sub> e mimbSO<sub>3</sub>H. Cl.

**Figura 27.** Módulo de armazenamento e tan delta em função da temperatura para (a) mistura de PLA / EVA pura e aquelas contendo 1% de (b) Ti(BuO<sub>4</sub>); (c) mimbSO<sub>3</sub>H.Cl; (d) TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl.



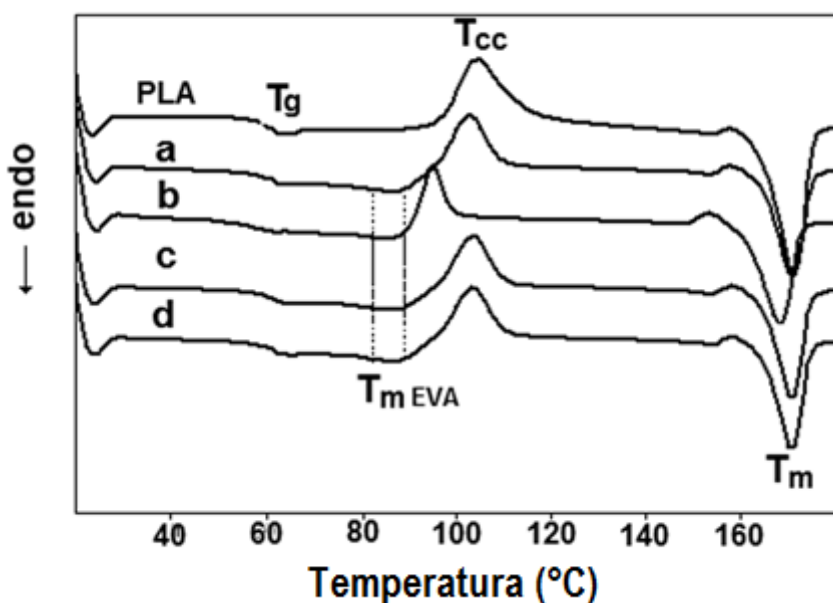
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O efeito da compatibilização reativa na cristalinidade das fases EVA e PLA também foi avaliado a partir da análise DSC. A Figura 28 apresenta os traços DSC de PLA e suas misturas com EVA obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento. O pico de fusão da fase EVA é pequeno, largo e está localizado perto do evento de cristalização a frio da fase PLA. Por este motivo, não foi possível a investigação do comportamento de fusão desta fase. A Tabela 8 apresenta os valores dos principais parâmetros de DSC tais como, fusão ( $T_m$ ) da fase PLA, as entalpias de cristalização a frio e de fusão ( $\Delta H_{CC}$  e  $\Delta H_m$ , respectivamente) e o grau de cristalinidade da fase PLA. Tais parâmetros foram obtidos a partir da segunda corrida

de aquecimento das amostras. A  $T_m$  da fase PLA não foi influenciada pela adição de EVA ou pela compatibilização com os LIs. Entretanto, as temperaturas de cristalização a frio foram significativamente afetadas pela presença de EVA ou pela compatibilização com LIs (Figura 28). Os parâmetros  $T_m$  e  $T_{cc}$  foram afetados pela presença do  $Ti(BuO)_4$ , isto é, os valores de temperaturas de fusão e cristalização a frio diminuíram quando comparado com a mistura PLA / EVA pura. Este comportamento indica que o alcóxido de titânio ou as estruturas de óxidos formadas pela reação entre o  $Ti(BuO)_4$  e os grupos carboxílicos da fase PLA podem acelerar o processo de cristalização da fase PLA. A mistura PLA / EVA pura apresentou baixo valor de cristalinidade para a fase PLA, sugerindo que o pico de fusão correspondente é devido à fusão dos cristais formados pela cristalização a frio (QUERO *et al.*, 2012). A presença dos agentes compatibilizantes  $Ti(BuO)_4$  e dos LIs aumentou o grau de cristalinidade e o efeito foi pronunciado para o  $Ti(BuO)_4$ , provavelmente devido à formação de estruturas constituídas de óxidos de titânio durante o processamento. Provavelmente, esse aumento do grau de cristalinidade compensou a degradação da cadeia promovida pelo  $Ti(BuO)_4$ , mantendo assim o valor de resistência à tração semelhante ao da mistura pura.

**Figura 28.** Perfil DSC do 2º aquecimento de PLA puro e mistura PLA / EVA (a) sem agente compatibilizante e com 1% de (b)  $Ti(BuO)_4$ ; (c) mim- $bSO_3H.Cl$  e (d) TPP- $bSO_3H.Cl$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 8.** Dados de DSC da fase PLA.

| PLA<br>(%)       | EVA<br>(%) | Catalisador<br>(1%)        | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH <sub>m</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) | ΔH <sub>cc</sub> (J.g <sup>-1</sup> ) | χ <sub>c</sub> (%) |
|------------------|------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 100 <sup>a</sup> | -          | -                          | 170                 | 41.7                                 | 32.3                                  | 10                 |
| 60               | 40         | -                          | 166                 | 23.1                                 | 19.0                                  | 7.3                |
| 60               | 40         | Ti (BuO <sub>4</sub> )     | 164                 | 30.8                                 | 16.6                                  | 25.4               |
| 60               | 40         | mimbSO <sub>3</sub> H. Cl  | 166                 | 29.3                                 | 24.0                                  | 9.6                |
| 60               | 40         | TPP-bSO <sub>3</sub> H. Cl | 166                 | 28.8                                 | 22.4                                  | 11.4               |

T<sub>m</sub> = temperatura de fusão; ΔH<sub>m</sub> = entalpia de fusão; ΔH<sub>cc</sub> = entalpia de cristalização a frio; χ<sub>c</sub> = grau de cristalinidade

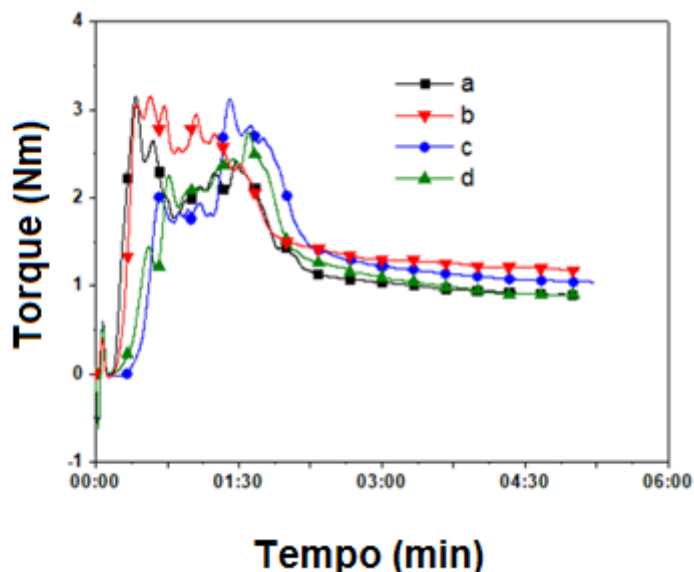
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 MISTURA COM COMPOSIÇÃO FIXA PLA/PBAT (50:50)

#### 5.3.1 Torque

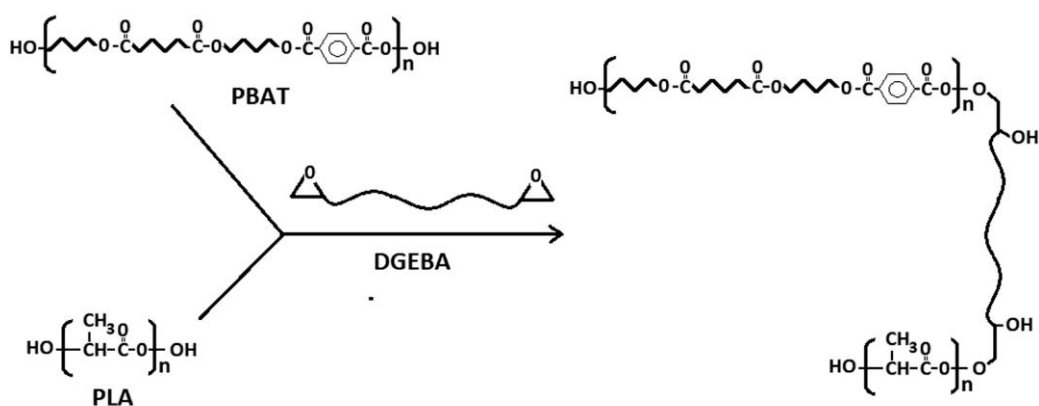
O efeito da resina epoxídica (DGEBA) pode ser qualitativamente estimado a partir da evolução do torque durante o processamento da mistura PLA / PBAT (50:50 m/m). A Figura 29 ilustra o perfil de torque das misturas puras e modificadas com DGEBA. A adição de 1phr (por cem partes de resina) da DGEBA aumentou o valor do torque, o que sugere ter ocorrido reações inter cadeias durante o processamento. A DGEBA foi reportada como efetivo extensor de cadeia para o PLA (ZHOU *et al.*, 2007). Assim, os grupos epóxidos da DGEBA podem atuar como pontes entre as cadeias do PLA e do PBAT, através da reação entre os grupos epóxidos e os grupos carboxilas presentes nas extremidades da cadeia dos poliésteres, como ilustrado na Figura 30. Essas reações envolvem a abertura de anel do grupo epóxido e a criação de ligações covalentes com formação de hidroxilas. Além disso, o aumento do torque pode ser atribuído ao aumento da massa molar durante o processamento. Entretanto, quantidades maiores da DGEBA resultaram em diminuição do torque, provavelmente devido ao efeito lubrificante desse aditivo de menor viscosidade. Os extensores de cadeias também podem promover a formação de copolímeros durante a mistura no estado fundido (ARRUDA *et al.*, 2015).

**Figura 29.** Perfis de torque durante a mistura para PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5phr de DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

**Figura 30.** Esquema provável para a reação de PLA e PBAT com DGEBA na interface.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A Tabela 9 apresenta valores de massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ), o tempo de retenção ( $T_r$ ) das misturas e os valores de índice de polidispersão (PDI) das misturas PLA/PBAT processadas em função do teor de DGEBA. Todas as misturas apresentaram apenas um pico de eluição, porque os volumes hidrodinâmicos de ambos os polímeros são semelhantes, conforme apresentado na Figura 31.

Verifica-se que  $M_n$  e  $M_w$  do PLA, sem processamento, correspondem a 80.263 g/mol e 124.907 g/mol, respectivamente, enquanto que a massa molar numérica do PBAT é significativamente menor, isto é em torno de 15.425 g/mol e  $M_w$  igual a 21.655 g/mol (Tabela 9). A mistura não compatibilizada apresentou massa molar significativamente inferior ao PLA e PBAT não processados, devido ao processo de degradação durante o processamento causado pelas forças cisalhantes, conforme observado pelos autores (PARK *et al.*, 2009; DONG *et al.*, 2013; GUI *et al.*, 2014). A adição da DGEBA promoveu o aumento dos valores  $M_n$  e  $M_w$  das misturas, confirmando a eficácia da DGEBA como extensor de cadeia para esses poliésteres. Os maiores valores de massa molar foram obtidos com 3 phr de DGEBA. O aumento na massa molar observado no presente trabalho não foi tão alto como os relatados na literatura, utilizando o copolímero de epóxi multifuncional, devido ao menor teor de epóxi na cadeia DGEBA (DONG *et al.*, 2013; KUCHNIER, 2014). Além disso, pode ser verificado que a adição de até 3 phr de DGEBA, houve diminuição da polidispersão da mistura, isto pode ser atribuído às reações secundárias de transesterificação entre as cadeias de baixa massa molar do PBAT com as cadeias de alta massa molar do PLA (COLTELLI *et al.*, 2011).

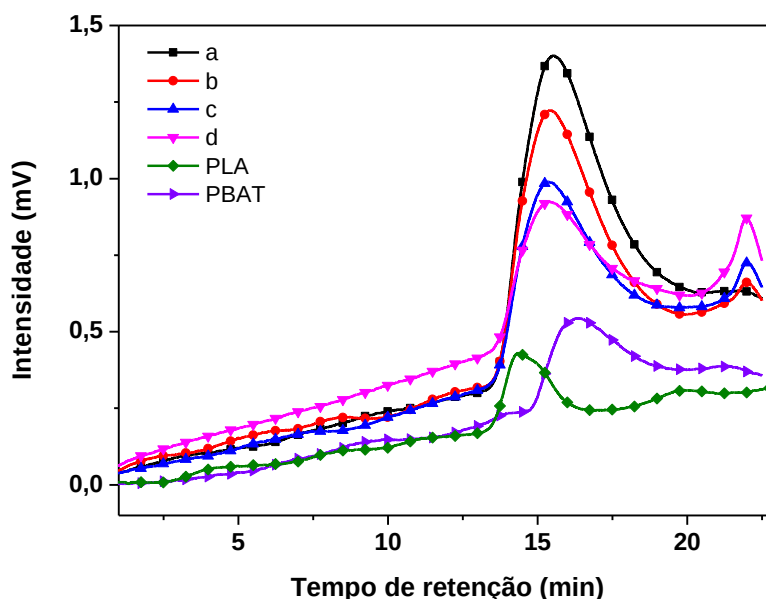
**Tabela 9.** Massa molar do PLA e PBAT puros antes do processamento e da mistura de PLA / PBAT após o processamento em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de DGEBA.

| PLA              | PBAT             | DGEBA | $M_n$  | $M_w$   | $M_w/M_n$ | Tr    |
|------------------|------------------|-------|--------|---------|-----------|-------|
| (%)              | (%)              | (phr) | g/mol  | g/mol   |           | (min) |
| 100 <sup>a</sup> | -                | -     | 80.000 | 124.000 | 1,5       | 14,2  |
| -                | 100 <sup>b</sup> | -     | 15.400 | 21.600  | 1,4       | 16,4  |
| 50               | 50               | 0     | 20.000 | 42.800  | 2,1       | 15,5  |
| 50               | 50               | 1     | 24.000 | 46.800  | 1,9       | 15,4  |
| 50               | 50               | 3     | 25.500 | 49.400  | 1,9       | 15,4  |
| 50               | 50               | 5     | 22.400 | 48.200  | 2,1       | 15,4  |

a = PLA não processado; b= PBAT não processado

Fonte: elaborado pelo autor.

**Figura 31.** Curvas de distribuição do PLA e PBAT puros antes do processamento e da mistura de PLA / PBAT após o processamento em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.3 Propriedades Reológicas

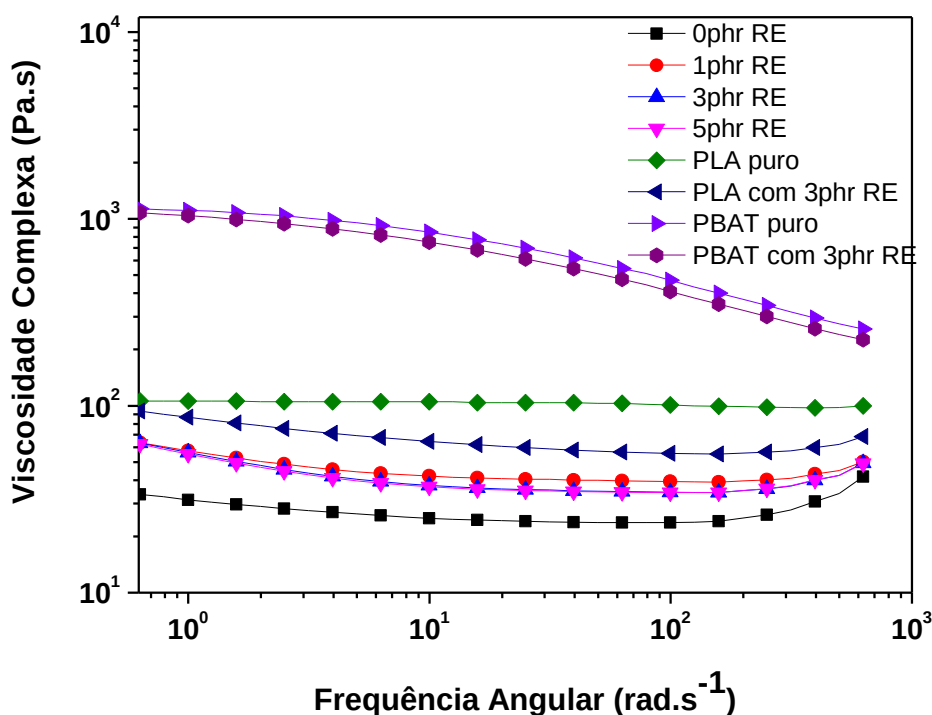
#### 5.3.3.1 Viscosidade complexa

O efeito da DGEBA nas propriedades reológicas das misturas foi avaliado em termos de viscosidade complexa e módulo de armazenamento em função da frequência, conforme a Figura 32 e 33. Foi observado que a viscosidade complexa diminuiu com a frequência angular em todos os casos. Esse é um comportamento típico de fluido pseudoplástico. O PBAT apresentou maior viscosidade do que a PLA e um leve efeito de pseudoplasticidade. As misturas de PLA / PBAT apresentaram menor viscosidade do que os polímeros puros. Entretanto, a viscosidade complexa de todas as misturas PLA/PBAT modificadas com DGEBA apresentou um aumento de 28,9 Pa.s, em baixas frequências angulares quando comparado com a mistura pura. Este fenômeno sugere a ação do DGEBA como agente de compatibilização. A interação entre os componentes da mistura polimérica restringe o fluxo das cadeias, aumentando assim a viscosidade (CORRE *et al.*, 2011). Além disso, o incremento da viscosidade também pode estar relacionado ao aumento da massa molar na mistura devido à reação dos grupos epóxidos com os grupos carboxilas terminais do PLA e do PBAT, corroborando os resultados de GPC (Arruda *et al.*, 2015). Além disso, verifica-se que



para os polímeros puros, a presença do extensor de cadeia resultou em uma leve diminuição da viscosidade em toda faixa de frequência analisada, confirmando o efeito lubrificante das cadeias promovido pela DGEBA.

**Figura 32.** Viscosidade complexa versus frequência para PLA e PBAT puros e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

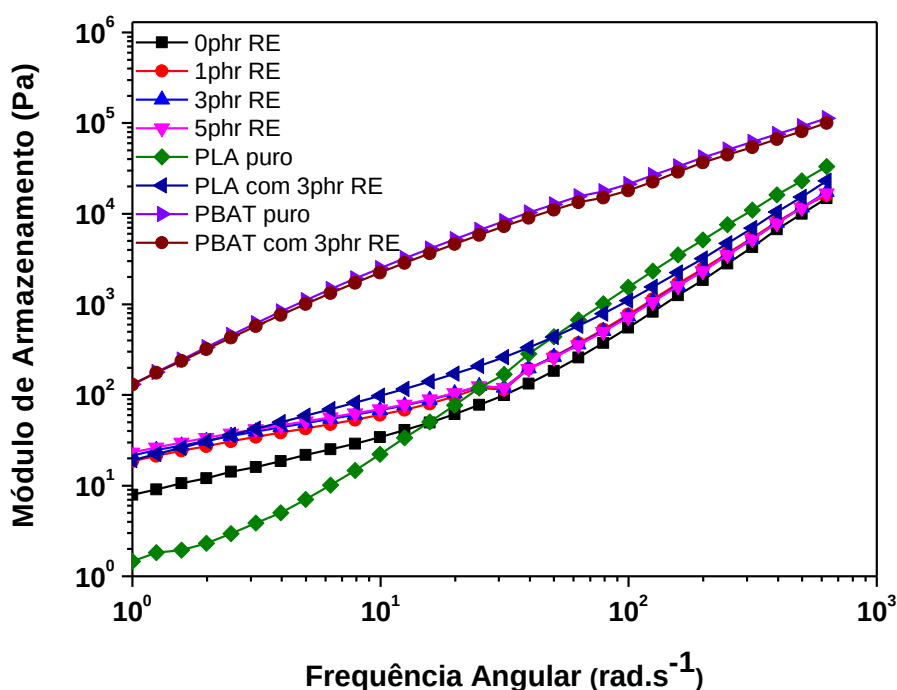
### 5.3.3.2 Módulo elástico

A Figura 33 apresenta as curvas do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência dos polímeros puros e contendo DGEBA e das misturas puras e modificadas. Os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) das misturas em baixa frequência estão entre os valores de  $G'$  dos componentes da mistura. Mas, as inclinações do  $G'$  para as misturas a partir de uma determinada frequência são inferiores às observadas para PLA puro. Esse comportamento foi similar ao obtido por Gu *et al.*, (2008), que sugeriram a formação de estruturas emaranhadas no estado fundido, contribuindo para o aumento do  $G'$ .

A compatibilização também aumentou os valores de  $G'$  em baixa frequência, que também é uma confirmação da ação interfacial da DGEBA e a formação de estrutura mais rígida na interface. Entretanto, quantidade maior de DGEBA não contribuiu para o aumento da viscosidade ou do  $G'$ . Provavelmente, a interação interfacial foi compensada pela baixa viscosidade da DGEBA, e em geral não foi detectada nenhuma influência sobre os parâmetros reológicos com a adição de maior quantidade de DGEBA.

Em relação aos polímeros puros, verifica-se que a DGEBA não alterou o módulo de armazenamento do PBAT. Porém, a capacidade de armazenamento do PLA puro é maior do que o PLA modificado em alta frequência angular, ou seja, a inclinação da curva foi acentuada devido a uma maior rigidez da estrutura.

**Figura 33.** Módulo de armazenamento *versus* frequência para PLA e PBAT puros e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.3.3.3. Modelo Carreau-Yasuda

O modelo Carreau-Yasuda é muito útil para avaliar a viscosidade em baixas e altas taxas de cisalhamento, portanto foi utilizado para investigar o efeito da DGEBA na viscosidade de cisalhamento zero da mistura PLA / PBAT. Para este estudo, a mistura

contendo 3 phr de DGEBA foi comparada com a blenda sem compatibilizante. Os principais parâmetros obtidos da Equação 1 estão resumidos na Tabela 10.

**Equação 1:** Dados dinâmicos obtidos do modelo Carreau-Yasuda.

$$\frac{(\eta - \eta_{\infty})}{(\eta_0 - \eta_{\infty})} = \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma}^a) \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

Fonte: Boyda; Buick, 2007.

Onde:  $(\eta_0)$  e  $(\eta_{\infty})$  são as viscosidades de cisalhamento zero e infinita,  $(\lambda)$  é o tempo de relaxação,  $(a)$  é o parâmetro Yasuda e  $(n)$  é o índice da lei de potência. O parâmetro  $(a)$  afeta a curvatura em função de viscosidade; o tempo de relaxação é a transição entre o comportamento viscoelástico linear e o não linear. Este modelo contém parâmetros que foram calculados, usando o software Rheoplus / 32.v.3.62, cujos ajustes dos dados foram obtidos a partir do modelo Carreau-Yasuda, descritos na Tabela 10.

O aumento da viscosidade de cisalhamento zero é significativo para a mistura compatibilizada, confirmando a reação inter-cadeias dos poliésteres pela DGEBA. No entanto, para os polímeros puros e modificados com a DGEBA, não foi verificado uma variação significativa da viscosidade com a taxa de cisalhamento zero. Apesar de a DGEBA apresentar interações intermoleculares com o PLA e o PBAT individualmente, o efeito lubrificante da DGEBA compensou.

**Tabela 10:** Parâmetros utilizados no modelo Carreau-Yasuda para os componentes puros e modificados com a DGEBA e a PLA / PBAT pura e compatibilizada com 3phr de DGEBA.

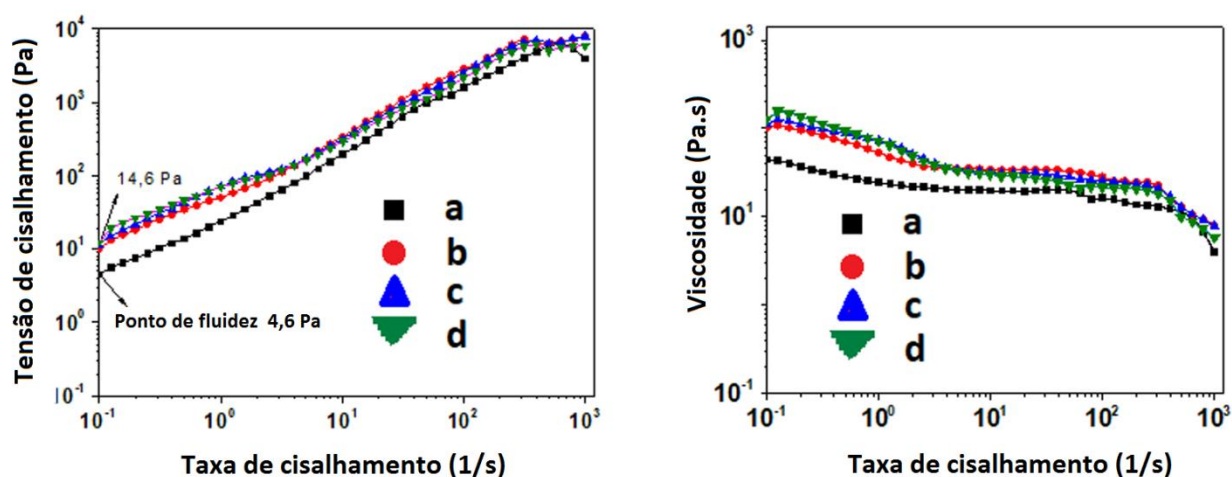
|                        | PLA puro | PLA 3phr<br>DGEBA | PBAT<br>puro | PBAT 3phr<br>DGEBA | PLA/PBTA | PLA/PBTA 3phr<br>DGEBA |
|------------------------|----------|-------------------|--------------|--------------------|----------|------------------------|
| $\eta_0$ (Pa.s)        | 105,2800 | 108,2900          | 1241,9000    | 1216,9000          | 33,9760  | 67,6280                |
| $\eta_{\infty}$ (Pa.s) | 97,1480  | 57,0930           | 113,4700     | 81,1940            | 25,1240  | 35,8020                |
| $\lambda$              | 0,0175   | 0,6703            | 0,0297       | 0,0023             | 1,3468   | 1,3791                 |
| $a$                    | 1,7502   | 0,9747            | 0,6010       | 0,5027             | 5,4730   | 3,0573                 |
| $n$                    | 0,0001   | 0,0001            | 0,3509       | 0,3020             | 0,0001   | 0,0001                 |

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.3.3.4 Curva de fluxo

A curva de fluxo das misturas PBAT / PLA está ilustrada na Figura 34, em termos de tensão cisalhante e viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Todas as misturas modificadas com DGEBA apresentaram maior tensão no ponto de escoamento (14,6 Pa) do que a mistura de PLA / PBAT pura (4,6 Pa), confirmando a formação de uma estrutura mais rígida, devido à interação interfacial. A viscosidade da mistura diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando o comportamento não newtoniano (ARRUDA *et al.*, 2015). A presença da DGEBA também resultou em aumento da viscosidade de cisalhamento e maior tendência a pseudoplasticidade. Esse comportamento é consequência de uma melhor interação interfacial e da destruição da estrutura formada na interface com o aumento da taxa de cisalhamento.

**Figure 34.** Dependência da tensão de cisalhamento e viscosidade com a taxa de cisalhamento para as misturas PLA / PBAT em função do teor com (a) 0; (b) 1; (c) 3 e (d) 5 phr de DGEBA.



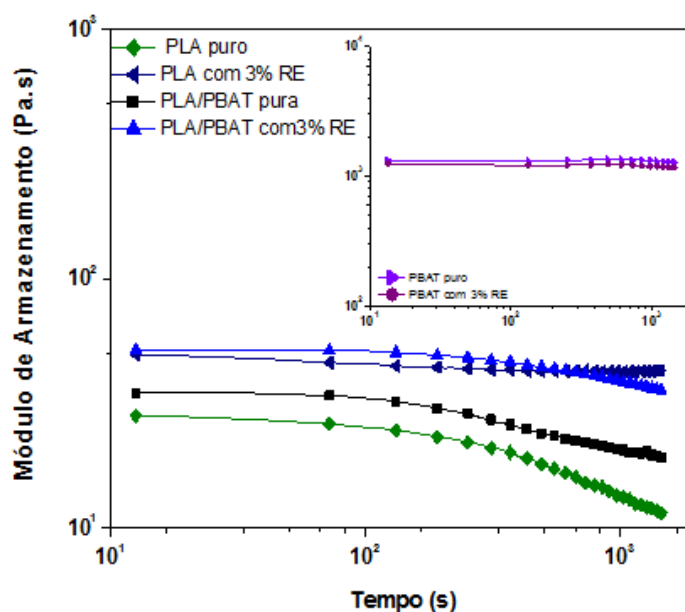
Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.3.3.5 Módulo elástico em função do tempo

As medidas reológicas também foram úteis para avaliar a estabilidade térmica do material no estado fundido. A Figura 35 compara a evolução do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com o tempo de exposição na temperatura de 170°C dos polímeros puros e das misturas correspondentes. O PBAT não apresentou modificações significativas do módulo em função do tempo. Por outro lado, o PLA puro apresentou uma diminuição em torno de 60% do módulo de armazenamento ( $E'$ ) após 40 minutos de análise, o que sugere a sua degradação térmica, de acordo com o Corre e colaboradores (2011). A mistura PLA/PBAT pura

apresentou redução do  $E'$  em torno de 45%, já a mistura modificada com DGEBA diminuiu apenas 26,8%. A DGEBA, além de minimizar as possíveis degradações de cadeia, aumentou a resistência térmica do polímero fundido. O mesmo comportamento foi observado por Arruda *et al.*, (2015). Além disso, a mistura PLA / PBAT não compatibilizada apresentou o  $E'$  maior do que o PLA puro, sugerindo que o PBAT também contribuiu para a estabilidade térmica da mistura.

**Figura 35.** Dependência do módulo de armazenamento com o tempo para o PLA e PBAT puro e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de DGEBA.

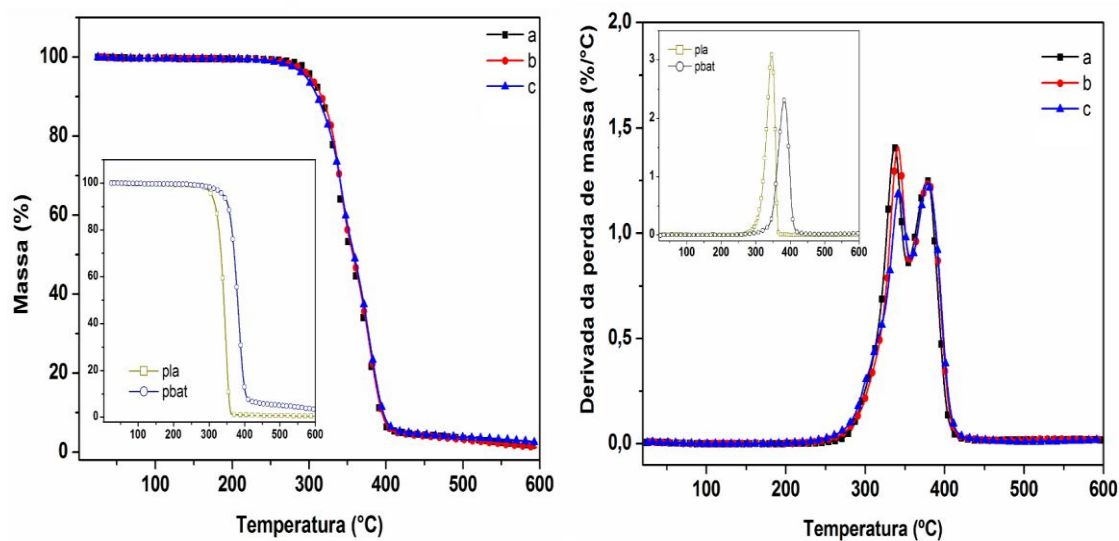


Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.4 Estabilidade térmica

A Figura 36 mostra o perfil de degradação térmica dos componentes puros PLA e PBAT e das misturas pura e modificada com a DGEBA. Os polímeros puros e não processados apresentaram maior estabilidade térmica, conforme esperado (CARRASCO *et al.*, 2010). As misturas modificadas com a DGEBA apresentaram dois estágios de degradação, o primeiro pode ser atribuído à degradação do PLA e o segundo corresponde ao componente PBAT na mistura. Nas misturas modificadas, o PLA apresentou maior estabilidade térmica em relação à mistura pura, possivelmente devido à formação de ramificações nas cadeias (Tabela 11). Não ocorreu alteração significativa na estabilidade térmica do PBAT com a adição da DGEBA na mistura.

**Figura 36.** Perfil de degradação térmica para o PLA e PBAT puro e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3phr de DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

**Tabela 11.** Dados de TGA para o PLA e PBAT puro e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3phr de DGEBA.

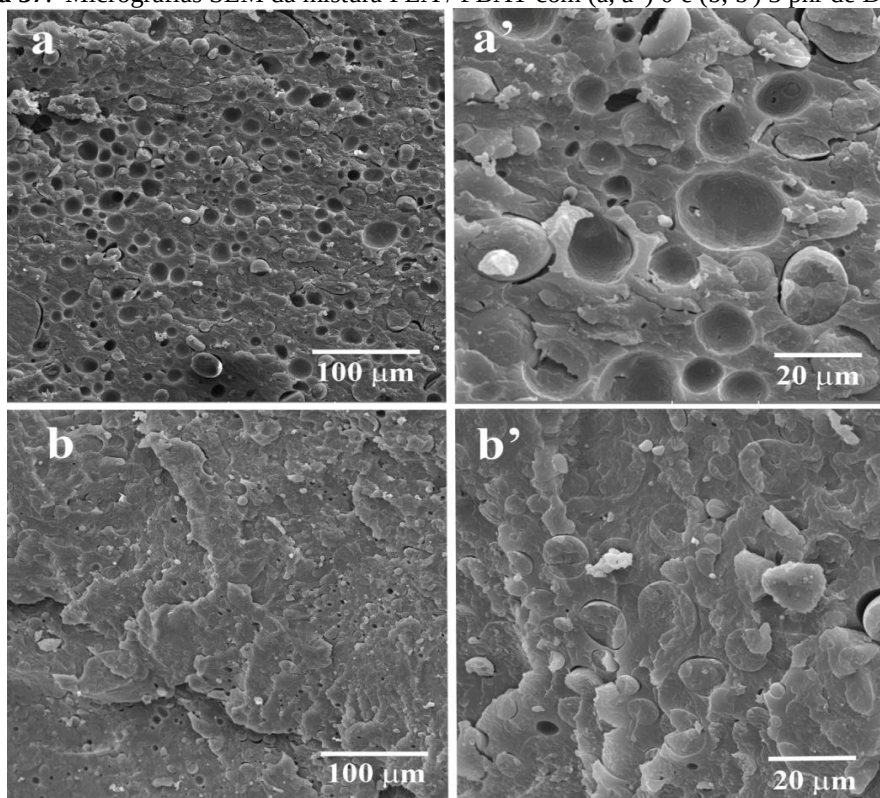
| Amostras<br>(% PLA/% PBAT/phr DGEBA) | Máxima Temperatura de<br>Degradação (°C) |      |
|--------------------------------------|------------------------------------------|------|
|                                      | PLA                                      | PBAT |
| 100/0/0                              | 346                                      | -    |
| 0/100/0                              | -                                        | 383  |
| 50/50/0                              | 337                                      | 378  |
| 50/50/1                              | 341                                      | 379  |
| 50/50/3                              | 342                                      | 378  |

Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.5 Morfologia

As micrografias SEM das misturas PLA / PBAT fraturadas de forma criogênica sem DGEBA e com 3 phr de DGEBA são comparadas na Figura 37. A morfologia da mistura pura é caracterizada como matriz- fase dispersa com separação grosseira de fase, que é típica de misturas imiscíveis e incompatíveis. Os domínios correspondem à fase PBAT, que é o componente mais viscoso. Assim, o PLA como é o componente menos viscoso, tende a formar a fase contínua. A micrografia da mistura pura apresenta várias cavidades, que são atribuídas à fase PBAT que foi removida da matriz pelo processo de fratura, confirmando a fraca adesão interfacial. A adição da DGEBA resultou em uma morfologia mais fina e mais homogênea, com tamanho de partícula de PBAT significativamente menor em comparação com a mistura não compatibilizada. Esse resultado é devido à presença de DGEBA na interface, reduzindo assim a tensão interfacial e evitando a coalescência. A micrografia com maior ampliação da mistura compatibilizada também demonstrou que os domínios PBAT foram bem aderidos à matriz PLA, conforme indicado pelas pouquíssimas cavidades. Esse comportamento também confirma a melhor adesão interfacial promovida pela DGEBA. (DONG *et al.*, 2013).

**Figura 37.** Micrografias SEM da mistura PLA / PBAT com (a, a') 0 e (b, b') 3 phr de DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas, como o módulo de Young, a resistência no ponto de escoamento, o alongamento no ponto de escoamento ( $\sigma_{max}$ ) e o alongamento na ruptura ( $\epsilon_{max}$ ) estão sumarizadas da Tabela 12. A mistura de PLA / PBAT apresentou maior módulo de Young quando comparado com o PBAT puro e aumento considerável no alongamento no ponto de escoamento e na ruptura, em relação ao PLA puro. A DGEBA aumentou de forma não muito pronunciada o módulo, a resistência à tração e o alongamento no ponto de escoamento. Entretanto, na mistura modificada o aumento do alongamento na ruptura em relação à mistura pura, caracterizando o efeito de reforço, devido à melhor adesão interfacial promovida pela DGEBA (KUMAR *et al.*, 2016). O incremento do módulo de Young na mistura modificada também pode estar associado ao aumento da massa molar que gera os emaranhamentos das cadeias poliméricas, restringindo a movimentação das cadeias (KUMAR *et al.*, 2010; NAJAFI *et al.*, 2012; AL-ITRY *et al.*, 2012).

**Tabela 12.** Dados do ensaio de tração da mistura PLA / PBAT em função do teor da DGEBA.

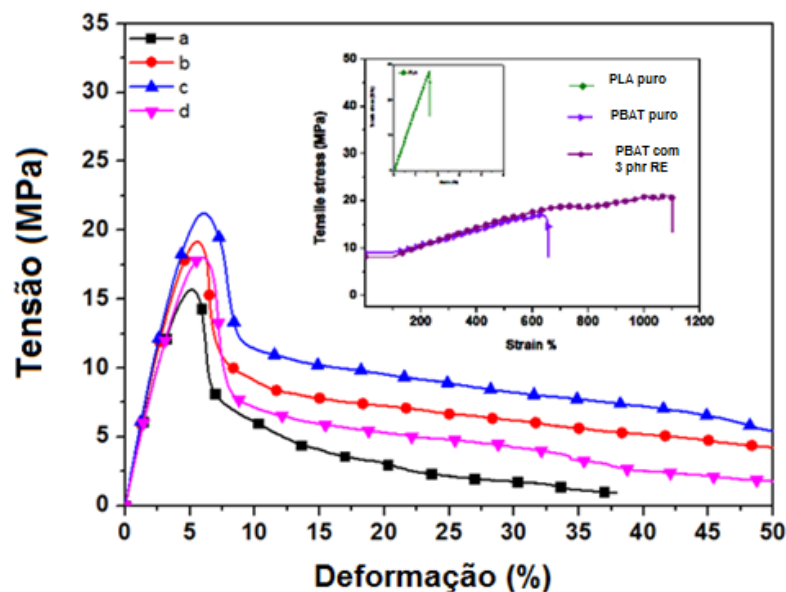
| Component     |                |                | Módulo de<br>Young<br>(MPa) | Resistência                        | Alongamento                      | Alongamento          |
|---------------|----------------|----------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| PLA<br>(m/m%) | PBAT<br>(m/m%) | DGEBA<br>(phr) |                             | no ponto de<br>escoamento<br>(MPa) | no ponto de<br>escoamento<br>(%) | na<br>ruptura<br>(%) |
| 100           | -              | -              | 1894 ± 10                   | 28 ± 2                             | 1.6 ± 0.1                        | 1.6 ± 0.1            |
| -             | 100            | -              | 54 ± 7                      | 17 ± 1                             | 633 ± 95                         | 670 ± 93             |
| 50            | 50             | -              | 430 ± 35                    | 15 ± 2                             | 5.4 ± 0.3                        | 37 ± 3.4             |
| 50            | 50             | 1              | 470 ± 37                    | 17 ± 2                             | 5.5 ± 0.3                        | 50 ± 14              |
| 50            | 50             | 3              | 530 ± 29                    | 22 ± 1                             | 6.0 ± 0.1                        | 50 ± 13              |
| 50            | 50             | 5              | 450 ± 24                    | 18 ± 1                             | 5.8 ± 0.1                        | 49 ± 1               |

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 38 apresenta as curvas de tensão versus deformação para o PLA e PBAT puros, a blenda pura e modificada com a DGEBA.



**Figure 38.** Tensão *versus* deformação para o PLA e PBAT puro e com DGEBA e mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de ER.



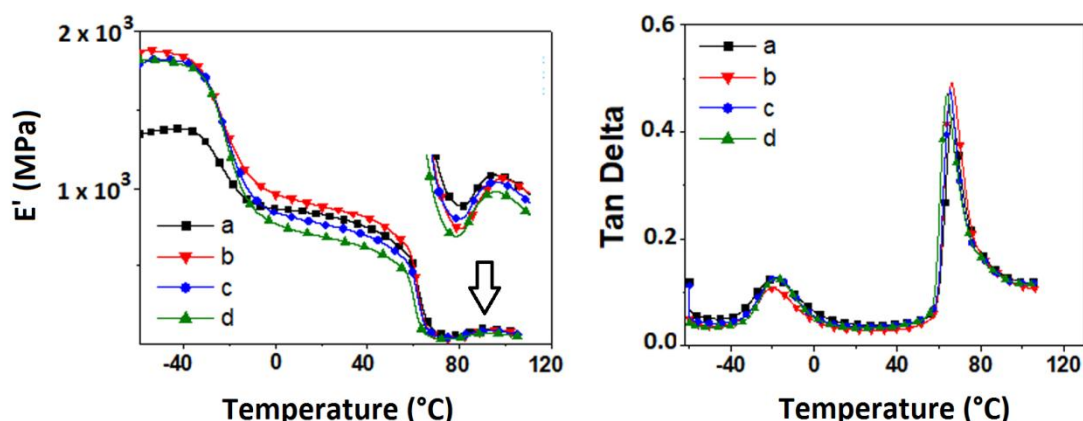
Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas das misturas foram avaliadas em termos de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  *versus* temperatura, como ilustrado na Figura 39. Todas as misturas apresentaram duas transições principais em torno de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  que correspondem à transição vítreo-borrachosa das fases PBAT e PLA, respectivamente. Após a transição vítrea ( $T_g$ ) da fase PLA, o  $E'$  aumentou devido à cristalização a frio da fase PLA (MA *et al.*, 2015). A adição da DGEBA resultou em aumento significativo do módulo, especialmente na temperatura abaixo da  $T_g$  da fase PBAT, como consequência do reforço causado pela compatibilização. Na temperatura entre as  $T_g$ s de ambas as fases, a adição de 1 phr de DGEBA também aumentou o módulo, indicando o reforço da fase borrachosa (LIN, *et al.*, 2012; MA, *et al.*, 2012).

A  $T_g$  da fase PLA não foi influenciada pela adição de 1 ou 3 phr de DGEBA, mas apresentou uma ligeira mudança para menores temperaturas na mistura contendo 5 phr de DGEBA, provavelmente devido ao efeito lubrificante da DGEBA nesta proporção. Além disso, a altura do pico da  $\tan \delta$  da fase PBAT diminuiu ligeiramente com a adição de 1 phr de DGEBA, indicando aumento da rigidez da fase borrachosa.

**Figura 39:** Módulo de armazenamento e tan delta versus temperatura para a mistura PLA / PBAT em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3.8 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 40 apresenta a segunda corrida de aquecimento do DSC das misturas PLA / PBAT em função da incorporação da DGEBA. Os principais parâmetros do DSC estão sumarizados na Tabela 13. O PLA apresentou a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) em 170 °C e 104 °C, respectivamente, enquanto a  $T_m$  do PBAT apareceu com um pico largo em torno de 119 °C. O PLA na mistura apresentou menores  $T_m$  e  $T_{cc}$  em relação ao PLA puro. A menor  $T_{cc}$  obtida indica que o PBAT influenciou no crescimento dos esferulitos do PLA e exerceu o efeito nucleante, de acordo com JIANG *et al.*, (2006). A  $T_m$  da fase PBAT não foi perceptível na mistura, pois o fenômeno de cristalização a frio da fase PLA, mascara a temperatura de fusão cristalina do PBAT (DONG *et al.*, 2013). A DGEBA não exerceu influência significativa sobre a  $T_m$  da fase PLA, mas aumentou ligeiramente o valor da  $T_{cc}$ , sugerindo que a cristalização do PLA foi dificultada, devido à interação entre as fases. Efeito semelhante também foi observado por Zhang *et al.*, (2009). Os valores de  $\Delta H_m$  foram ligeiramente superiores aos valores de  $\Delta H_{cc}$  da fase de PLA, sugerindo que o pico de fusão da fase PLA foi principalmente, devido à fusão dos cristais formados durante o processo de cristalização a frio (QUERO *et al.*, 2012). Assim, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PLA puro e da fase PLA nas misturas pode ser estimado a partir da relação entre a entalpia de fusão aparente obtida na curva DSC ( $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ ) e o valor teórico de  $\Delta H_m^0$  (a entalpia de fusão teórica por grama do PLA no seu estado completamente cristalino), de acordo com a Equação 2.

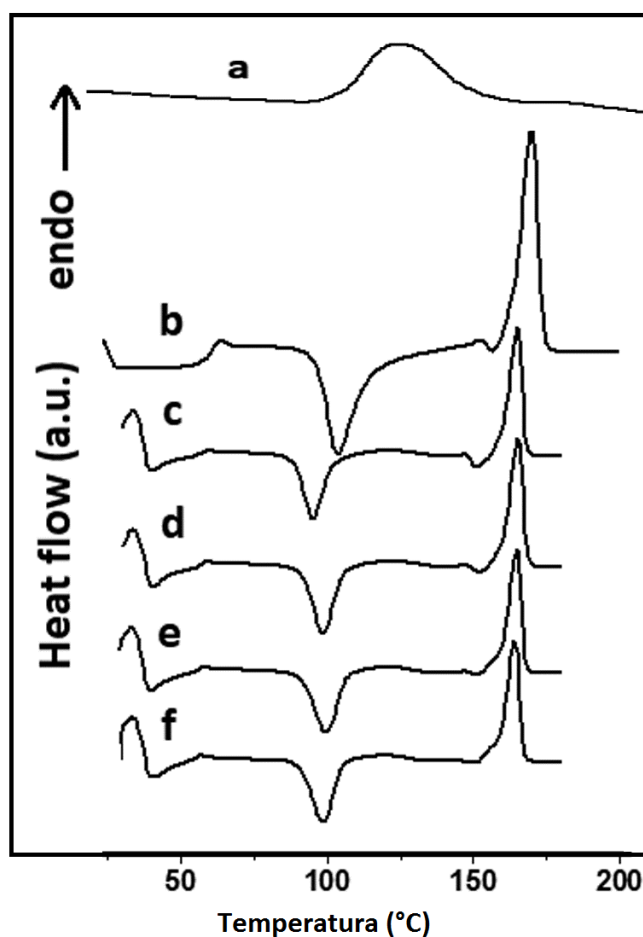
**Equação 2:** Cálculo do grau de cristalinidade.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{93.6 \times W_{PLA}} \times 100$$

Fonte: QUERO *et al.*, 2012.

Onde: 93,6 J/g corresponde ao valor teórico de  $\Delta H_m^\circ$  para PLA totalmente cristalino (XIAO *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2014) e  $W_{PLA}$  é a fração em massa do PLA na mistura.

**Figura 40:** Traços de DSC obtidos na segunda corrida de aquecimento em (a) PBAT; (b) PLA e misturas PLA / PBAT em função do teor com (c) 0; (d) 1; (e) 3 e (f) 5 phr de DGEBA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme observado na Tabela 13, o grau de cristalinidade do PLA na mistura não compatibilizada foi maior do que o PLA puro, sugerindo que o PBAT contribuiu para o aumento do crescimento dos esferulitos do PLA (XIAO *et al.*, 2009). A DGEBA diminuiu o grau de cristalinidade das misturas. Esse fenômeno pode estar associado ao aumento do valor

de  $T_{cc}$  devido à compatibilização, ou seja, a interação entre as fases diminuiu a capacidade de cristalização do PLA.

**Tabela 13:** Dados do DSC da mistura PLA / PBAT pura e em função do teor com (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5 phr de DGEBA.

| Amostra<br>DGEBA (phr) | PLA   |              |                 |       |          |
|------------------------|-------|--------------|-----------------|-------|----------|
|                        | $T_m$ | $\Delta H_m$ | $\Delta H_{cc}$ | $X_c$ | $T_{cc}$ |
| Pure                   | 170   | 42.2         | 33.9            | 8.9   | 104      |
| 0                      | 165   | 22.8         | 15.3            | 16.0  | 95       |
| 1                      | 165   | 20.8         | 17.0            | 8.2   | 98       |
| 3                      | 165   | 21.2         | 16.9            | 8.7   | 99       |
| 5                      | 164   | 20.0         | 15.6            | 9.3   | 98       |

$T_m$  = temperatura de fusão ( $^{\circ}C$ );  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão (J.g<sup>-1</sup>);  $\Delta H_{cc}$  = entalpia de cristalização a frio (J.g<sup>-1</sup>);  $\chi_c$  = grau de cristalinidade (%)

Fonte: elaborado pelo autor.

## 6. CONCLUSÕES

Líquidos iônicos foram capazes de catalisar a reação de transesterificação entre PLA e EVA, proporcionando uma boa compatibilização como indicado pela morfologia fina e com maior grau de homogeneidade e melhores propriedades mecânicas e dinâmicas. Os melhores resultados foram alcançados usando o [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato] [TPP-bSO<sub>3</sub>H.Cl]. O Ti(BuO)<sub>4</sub> resultou em uma grande tendência à degradação evidenciada pelo comportamento reológico e análise termogravimétrica. Também a massa molar do PLA extraído diminuiu nas misturas preparadas com o Ti(BuO)<sub>4</sub>. Os resultados apresentados neste trabalho confirmam a eficiência dos líquidos iônicos ácidos protônicos como catalisadores para a reação de transesterificação e abre novas possibilidades de compatibilização de misturas heterogêneas à base de poliésteres. Pesquisas adicionais, incluindo EVA com diferentes teores de VA, bem como o uso de diferentes quantidades de LIs serão realizadas em trabalhos futuros.

A compatibilização a partir da DGEBA como extensor de cadeia foi evidenciada pelo aumento de torque durante a mistura PLA / PBAT contendo 1phr de DGEBA, sugerindo a presença de reações inter-cadeias. Esse fenômeno foi corroborado pelas propriedades reológicas, uma vez que o aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade foram obtidos com 1 phr de DGEBA. Além disso, o aumento dos valores de G' em baixa frequência indicou a formação de estruturas mais rígidas na interface, causadas pela reação entre a DGEBA e as cadeias de poliésteres. O modelo Carreau-Yasuda apresentou aumento significativo da viscosidade de cisalhamento zero com a presença de 3 phr de DGEBA. A confirmação do efeito compatibilizante da DGEBA Foi obtida a partir de micrografias SEM. A adição de 3phr de DGEBA promoveu a compatibilização do par PLA/PBAT como indicado pela morfologia mais fina e homogênea e melhores propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Os resultados apresentados neste trabalho também confirmam a eficiência da DGEBA como eficiente extensor de cadeia para o par PLA/PBAT. Considerando a disponibilidade de diferentes tipos de resina epoxídica, o presente trabalho abre novas possibilidades de desenvolvimento de misturas à base de poliéster completamente biodegradáveis com resina epoxídica de baixo custo.

## **7. SUGESTÕES FUTURAS E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Pesquisas, incluindo EVA com diferentes teores de VA, bem como o uso de diferentes quantidades de LIs LIs funcionalizados com ácido sulfônico;

Estudo comparativo das misturas PLA/PBAT com os extensores de cadeias multifuncionais;

Repetir os ensaios mecânicos de tração para o par PLA/PBAT sob novas condições de injeção;

Determinar da molhabilidade das misturas PLA/PBAT;

Estudo de biodegradabilidade do par PLA/PBAT.

## REFERÊNCIAS

- ADAM, J.; KORNELIUSZ BA, AGNIESZKA M. Dynamic mechanical thermal analysis of biocomposites based on PLA and PHBV – A comparative study to PP counterparts. **Journal of Applied Polymer Science** [S. l.]: v.130, p.3175-3183, 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.39562/full>>. Acesso em: 15 out. 2017.
- AFRIFAH, K.A.; MATUANA, L.M. Impact modification of polylactide with a biodegradable ethylene/acrylate copolymer. **Macromolecular Materials and Engineering** [S. l.]: v. 295, p.802–811, 2010. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000107/abstract>>. Acesso em: 15 out. 2017.
- ALICI B; KOYTEPE S; SECKIN T. Synthesis of piperazine based polyimide in the presence of ionic liquids. **Turkish Journal Chemistry** [S. l.]: v.31, p.569-578, abr. 2007. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.566.3450&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 10 out. 2017.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability** [S. l.]: v.97, p. 1898-1914, abr. 2012. Disponível em: <[http://www.alplastics.net/Portals/0/Files/Summer%20school%20presentations/ALPLastics\\_polymer\\_stability\\_and\\_degradation.pdf](http://www.alplastics.net/Portals/0/Files/Summer%20school%20presentations/ALPLastics_polymer_stability_and_degradation.pdf)>. Acesso em: 06 out. 2017.
- AL-ITRY, Racha; LAMNAWAR, khalid. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. **Rheo Acta** [S. l.]: v.53, p.501-517, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00397-014-0774-2>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- ANDERSON, S. Kelly; HILLMYER, Marc A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. **Polymer** [S. l.]: v. 45, p. 8809–8823, dez. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104010298>>. Acesso em: 20 out. 2017.

ARRUDA, Liliane, Cardoso; MAGATON, Marina; BRETAS, Rosario Suman Elida; UEKI, Massayoshi, Marcelo. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing** [S. l.]: v. 43, p. 27-37, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294181500029X>>. Acesso em: 10 out. 2017.

BAHLOUL, Walid; BOURNOR-LEGARÉ, Véronique; FRANÇOISE, Fenouillot; CASSAGNAU, Philippe. EVA/PBT nanostructured blends synthesized by in situ polymerization of cyclic cBT (cyclic butylenes terephthalate) in molten EVA. **Polymer** [S. l.]: v.50, p. 2527–2534, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109002778>. Acesso em: 5 dez. 2017.

BOYDA, Joshua; BUICK, James M. Analysis of the Casson and Carreau-Yasuda non-Newtonian blood models in steady and oscillatory flows using the lattice Boltzmann method. **Physics of fluids** [S. l.]: v.19, p. 093-103, jul. 2007. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2772250?journalCode=phf>>. Acesso em: 7 out. 2017.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Tenacificação do poli (ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros** [S. l.]: v. 22, p. 164-169, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000200011](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200011)>. Acesso em: 7 out. 2017.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability** [S. l.]: v. 95, p. 116-125, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>>. Acesso em: 8 out. 2017.

RUIJIE, Zeng; HONGTING, Sheng; YONGCANG, Zhang; YAN, Feng; ZHI, Chen; JUNFENG, Wang; MAN, Chen; MANZHOU, Zhu; QINGXIANG, Guo . Heterobimetallic Dinuclear Lanthanide Alkoxide Complexes as Acid–Base Difunctional Catalysts for Transesterification. **Advanced Synthesis Catalysis** [S. l.]: v. 79, n. 19, p.9246-9252, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo5016536>>. Acesso em: 10 out. 2017.



CHEN, X Q; LIU, C J; WANG, J. D; LI, Y. P. Progress in application of ionic liquids to the synthesis of biodiesel. **Chinese Journal of Organic Chemistry** [S. l.]: v. 29 n.1, p.128–134, 2009. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMM.389.40>>. Acesso em: 9 out. 2017.

CHIAPPE, C, PIERACCINI, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. **Journal Physical Organic Chemistry** [S. l.]: v.18, p. 275-297, 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.863/pdf>>. Acesso em: 9 out. 2017.

CHOUDHARY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K; UNNIKRISHNAN, L. (Poly L lactide)/polypropylene blends: evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. **Journal Applied Polymer Science** [S. l.]: v.121, p. 3223-3237, 2011. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33866/abstract>>. Acesso em: 9 out. 2017.

COLE A.C; JENSEN, J. L. N; TAI I.; TRAN K.L.T; WEAVER K.J; FORBES D.C; DAVIS, Jr. J. H. Novel Bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts. **Journal of the American Chemical Society** [S. l.]: v.124, p. 5962-5963, 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja026290w>>. Acesso em: 5 out. 2017.

COLTELLI, Maria-Beatrice; TONCELLI, Claudio; CIARDELLI, Francesco; BRONCO, Simona. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt. **Polymer Degradation and Stability** [S. l.]: v. 96, p. 982 e 990, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011000577>>. Acesso em: 30 out. 2017.

CORRE, Y. J.; DUCHET, J.; REIGNIER, A. Maazouz. Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy functionalized chains. **Rheologica Acta** [S. l.]: v. 50, p. 613-629, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00397-011-0538-1>>. Acesso em: 4 out. 2017.

DENG Y.; THOMAS, N.L. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): ductility and phase inversion effects. **European Polymer Journal** [S. l.]: v. 71, p. 534-546, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715004462>>. Acesso em: 9 out. 2017.

DONG, Weifu; ZOU, YAN; YANG, Benshu; MA, Piming; CHEN, Mingqing. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **International Journal of Molecular Sciences** [S. l.]: v.14, p. 20189-20203, 2013. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3821610/>>. Acesso em: 7 out. 2017

DUPONT, Jaírton; Crestina. S.; CONSORTI, J.; SPENCER, J. BRAZ. Room Temperature Molten Salts: Neoteric "Green" Solvents for Chemical Reactions and Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society** [S. l.]: v.11, p.337, 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532000000400002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532000000400002)>. Acesso em: 24 mai. 2015.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids. **Physical Chemical Journal** [S. l.]: v.8, p.2441, 2006. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3716429/>>. Acesso em: 26 jun. 2013.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure and Applied Chemistry** [S. l.]: v. 7, p. 1391-1398, 2000. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2002-0819.ch002>>. Acesso em: 26 jun. 2013.

FENG, R.; ZHAO, D.; GUO, YONGJUN. Revisiting characteristics of ionic liquids: A review for further application development. **Journal of Environmental Protection** [S. l.]: v. 1, p. 95-104, 2010. Disponível em: <[www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=2016](http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=2016)>. Acesso em: 24 apr. 2015.

FU, C.; LIU, Z. Syntheses of high molecular weight aliphatic polyesters in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. **Polymer** [S. l.]: v. 49, p.461-466, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107011123>. Acesso em: 12 fev. 2016.

FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko, NODA, Hideo. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering** [S. l.]: v. 92, p. 405-416, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172301802887>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

FUKUSHIMA, K.; ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, M. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability** [S. l.]: v. 94, n. 10, p. 1646–1655, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009002419>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GAMBA, M; A.A.M. LAPIS, J. Enzimas e Líquidos Iônicos: Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo. **Advanced Synthesis e Catalysis** [S. l.]: v.350 p.160, 2008. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/964947/1/42428233PB1.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment** [S. l.]: v. 9, p. 63-84, 2001. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1020200822435.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; TON-THAT, M.T. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer** [S. l.]: v. 54, p. 1361-1369, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112011287>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GREAVES TL; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. **Chemical Reviews** [S. l.]: v.108, p. 206- 237, 2008. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068040u?journalCode=chreay>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GROOT, W.; KRIEKEN, J. V.; SLIEKERSL O.; DE VOS, S. **Production and purification of lactic acid and lactide**. In: AURAS, R.; LIM, L.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H (Eds). Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. p. 3-18. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470649848>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GU, SY; ZHANG, K; REN, J; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers** [S. l.]: v. 74, p. 79-85, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708000489?via%3Dihub>>. Acesso em: 28 nov. 2017.

GUI, Haoguan; LI Y.; CHEN S., XU P.; ZHENG B; DING Y. Effects of biodegradable imidazolium-based ionic liquid with ester group on the structure and properties of PLLA. **Macromolecular Research** [S. l.]: v. 22, p. 583-591, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13233-014-2085-y>>. Acesso em: 12 fev. 2016. Acesso em: 15 fev. 2017.

GUPTA, R. K; BHATIA A; BHATTACHARYA , S.N.; CHOI, H.J. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. **Korea-Australia Rheology Journal** [S. l.]: v. 19, n.3, p. 125-131, 2007. Disponível em: <<http://researchbank.rmit.edu.au/view/rmit:3381>>. Acesso em 20 out. 2017.

HAN, Minghan; YI, Wulang.; WU, Qin.; LIU, Ying.; HONG, Yongchun; Wang Dezheng. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. **Bioresource Technology** [S. l.]: v.100, n.7, p. 2308–2310, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408008900>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

HEISE Andreas.; MARCILLA Rebeca; MATTHIJS De Geus; MECERREYES, David; DUXBURY, Chistopher. J.; KONING, Cor. E. Enzymatic polyester synthesis in ionic liquids. **Journal European Polymer** [S. l.]: v. 42, p.1215-1221, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305706000267>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

IMPERATO, Giovanni.; KONIG, Burkhard.; CHIAPPE, Cinzia. Ionic green solvents from renewable resource. **European Journal Organic Chemistry** [S. l.]: v.7 p.1049-1058, 2007. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.200600435/abstract>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

JÉRÔME, C.; LECOMTE, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews** [S. l.]: v. 60, n. 9, p. 1056 - 1076, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000562>>. Acesso em: 2 jul. 2016>. Acesso em: 20 mar. 2017.

JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; Zhang, J. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthlate) blends. **Biomacromolecules** [S. l.]: v.7, p.199-207, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm050581q>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

KOBAYASHI, S.; MAKINO, A. Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry. **Chemistry Review** [S. l.]: v.109, p.5288-5353, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900165z>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

KROSSING, I.; SLATTERY, J. M.; DAGUENET, C.; DYSON, P. J.; OLENIKOVA, A.; WEINGÄRTNER, H. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.]: v. 128, p. 13427-13434, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0619612>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

KUCHNIER, Caroline Nogueira. **Estudo do efeito de aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT**. 2014. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2014.

KUMAR, M. S.; MOHANTY, S. K.; NAYAK, M.R. PARVAIZ, Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocompósitos. **Bioresource Technology** [S. l.]: v. 101 p. 8406 - 8415, 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20573502>. Acesso em: 05 jul. 2017.

KUMAR, Singla R.; MAITI, S. N.; Ghosh, A. K. Fabrication of super tough poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate blends via a melt recirculation approach: static-short term mechanical and morphological interpretation. **RSC Advances** [S. l.]: v. 6, p.14580, 2016. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra24897c#!divAbstract>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

LEE, Sangmook.; Jae, Wook Lee. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate). **Korea-Australia Rheology Journal** [S. l.]: v. 17, n.2, p. 71-77, 2005. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.455.4151&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LEROY, Eric; JACQUET, Pierre; COATIVY, Gildas; REGUERRE, Anne Laure; DENIS, Lourdin. Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer. **Carbohydrate polymers** [S. l.]: v.89, p. 955-963, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712003840>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

LI, H; Z.G; ZHAO, N.N; ZHANG. Production of biodiesel catalyzed by *Candida rugosa* lipase at interface of w/o microemulsion system. **Asian Journal Chemistry** [S. l.]: v.23, p. 2172, 2011. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532014000900022&script=sci\\_abstract&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532014000900022&script=sci_abstract&tlng=pt). Acesso em: 05 nov. 2017.

LI, H. P., Wang, Q. Y., LAN, X. Q.; WANG, X.; SONG, H. Preparation of biodiesel from rapeseed oil catalyzed by ionic liquid [Hmim]HSO<sub>4</sub>. **CNKI Journal** [S. l.]: v. 33, n.4, p. 57–59, 2008. Disponível em: <[http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTOTAL-ZYZZ200804021.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-ZYZZ200804021.htm)>. Acesso em: 20 nov. 2017.

LI, KX; CHEN, L; YAN Z.C. Application of pyridinium ionic liquid as a recyclable catalyst for acid-catalyzed transesterification of *Jatropha* oil. **Catalysis Letters** [S. l.]: v. 139, p. 151–156, 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-010-0409-x>>. Acesso em: 20 out. 2016.

LI, Y.; LIU L.; SHI Y.; XIANG F.; HUANG T.; WANG Y.; ZHOU Z. Morphology, rheological, crystallization behavior and mechanical properties of poly(L-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate blends with different VA contents. **Applied Polymer Science** [S. l.]: v.121, p. 2688-2698, 2011. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33581/abstract>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

LIAO, L; ZHANG, C.; GONG, S. Microwave assisted ring-opening polymerization of trimethylene carbonate in the presence of ionic liquid. **Journal Polymer Science Polymer Chemical** [S. l.]: v.45, p. 5857-5863, 2007. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.22337/abstract>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LIAO, L.; LIU, L.; ZHANG, C.; GONG, S. Microwave-assisted ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in the presence of ionic liquid. **Macromolecular Rapid Communications** [S. l.]: v. 27, p. 2060- 2064, 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.200600591/abstract>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LIN, SHAN; GUO, WEINAN; CHEN, CHUNYIN; M. A, JIANLI; WANGA, Biaobing. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials and Design** [S. l.]: v. 36, p. 604–608, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911007965>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LINS, L.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU J.; GÉRARD, J.F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). **RSC Advances** [S. l.]: v. 5, p. 59082 – 59092, 2015. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra10241c#!divAbstract>>. Acesso em: 20 out. 2017.

LIN, S.; GUO W.; CHEN C.; MA J.; WANG B. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials and Design** [S. l.]: v. 36, p. 604-608, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911007965>>. Acesso em: 20 out. 2017.

LIU, S.; ZHOU L.; LI, L.; YU, S.; LIU, F.; XIE C.; Song Z. Isoctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid. **Journal of Polymer Research** [S. l.]: v. 20, p. 310 (6pp), 2013. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/5/4/1258>>. Acesso em: 30 out. 2017.

LIVI S, Bugatti V; MARECHAL M; SOARES B.G; BARRA G. M. O.; DUCHET-RUMEAU J.; Gerard JF. Ionic liquids – lignin combination: an innovative way to improve mechanical behavior and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. **RSC Advances** [S. l.]: v. 5, p. 1989-1998, 2015. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2015/ra/c4ra11919c/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 20 out. 2017.

LIVI S.; BUGATTI V; SOARES B.G.; DUCHET-RUMEAU J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephthalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. **Green Chemistry** [S. l.]: v. 16, p. 3758-3762, 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/gc/c4gc00969j#!divAbstract>>. Acesso em: 20 out. 2017.

LIVI, Sebastian; BUGATTI, Valeria; SOARES, Bluma.Guenther; DUCHET-RUMEAU Jannick. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephthalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. **Green Chemistry** [S. l.]: v.16, p. 3758–3762, 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/gc/c4gc00969j#!divAbstract>>. Acesso em: 20 out.

LONG, Jiang.; MICHAEL, P.Wolcott.; ZHANG, Jinwen. Study of biodegradable polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules** [S. l.]: v. 7, p.199–207, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm050581q>>. Acesso em: 20 nov. 2017

LUNA, Carlos Bruno Barreto; SILVA, Divânia Ferreira da; BASÍLIO, Sabrina Kelly Trajano; EDCLEIDE, Maria Araújo; SILVA, Adriano Lima; BEZERRA, Ana Flávia Camara. Development of Polymer Blends in order to Toughening of Polymers: **A review Semina Ciências Exatas e Tecnológicas** [S. l.]: v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015. <<http://www.ingentaconnect.com/content/doi/16765451/2015/00000036/00000001/art00007>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

MA, Pimming.; HRISTOVA-BOGAERDS D. G; GOOSSENS JGP; SPOELSTRA, A. B; ZHANG, LEMSTRA, Y.P.J. Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **European Polymer Journal** [S. l.]: v. 48, p.146-154, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305711003946>>. Acesso em: 30 out.2017.

MA, Pimming.; XU, Pengwu; ZHAI, Yinghao.; DONG, Weifu.; ZHANG, Yong.; CHEN, Mingqing. Biobased poly(lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates: morphology evolution, superior properties and partial degradability. **ACS Sustainable Chemistry Engineering** [S. l.]: v.3, p. 2211-2219, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00462>>. Acesso em: 30 out. 2016.

MA, Piming; DENKA, G. Hristova-Bogaerds; SCHMIT, Pauline; GOOSSENS, Johannes G. P.; LEMSTRA, Piet J. Tailoring the morphology and properties of poly(lacticacid)/poly(ethylene)-co-(vinylacetate)/starch blends via reactive compatibilization. **Polymer International** [S. l.]: v. 61, p. 1284–1293, 2012. DOI 10.1002/pi.4204. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.4204/abstract>>. Acesso em: 30 out. 2017.

MA, Piming.; XU, Pengwu; LIU, W.; ZHAI, Y.; DONG, W.; ZHANG Yong; CHEN, M. Bio-based poly(lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates by dynamic crosslinking: structure vs. property. **RSC Advances** [S. l.]: v. 5, p. 15962-15968, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00462>>. Acesso em: 15 out. 2017.



MALLAKPOUR, S.; KOWSARI, Elaheh. Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polycondensation of N,N'-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines. **Journal Polymer Science Polymer Chemistry** [S. l.]: v.43, p. 6545-6553, 2005. Disponível em:

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.21100/abstract>>. Acesso em: 15 out. 2017.

MALLAKPOUR, Shadpour; DINARI, Mohammad. High performance polymers in ionic liquid: a review on prospects for green polymer chemistry. Part I: polyamides. **Journal Iranian Polymer** [S. l.]: v.19, p. 983-1004, 2010. Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/267403724\\_High\\_Performance\\_Polymers\\_in\\_Ionic\\_Liquids\\_A\\_Review\\_on\\_Prospects\\_for\\_Green\\_Polymer\\_Chemistry\\_Part\\_I\\_Polyamides](https://www.researchgate.net/publication/267403724_High_Performance_Polymers_in_Ionic_Liquids_A_Review_on_Prospects_for_Green_Polymer_Chemistry_Part_I_Polyamides)>. Acesso em: 15 set. 2017.

MANJU, Mamparam bath Dharman; HYE-Young Ju; HYE-Lim Shim; MI-Kyung Lee; KYUNG-Hoon Kim; DAE-Won Park. Significant influence of microwave dielectric heating on ionic liquid catalyzed transesterification of ethylene carbonate with methanol. **Journal of Molecular Catalysis A** [S. l.]: Chemical: v. 303, p. 96–101, 2009. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116909000156>>. Acesso em: 15 set.

MARRUCHO, Isabel M.; Catarina, M. S. S.; VENTURA, Sonia, P. M.; FREIRE, Mara G. Evaluation of Cation Influence on the Formation and Extraction Capability of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems. **Journal Physical Chemistry** [S. l.]: v. 113, p. 5194–5199, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp900293v>>. Acesso em: 15 set. 2016.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química** [S. l.]: v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013. Disponível em:

<<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2016.

MINAMI H., Y. TANITANI; YOSHIDA, K. M. Okubo. Preparation of Nylon-6 Particles in Ionic Liquids. **Macromolecular Symposio** [S. l.]: v.49, p. 288, 2010. Disponível em:

<<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2017.

MOREIRA, Ana Cristina. F.; CARIO JÚNIOR, Francisco O.; SOARES, Bluma. Guenther. Morfologia co-contínua na mistura poliestireno/copolímero de etileno-acetato de vinila. **Polímeros** [S. l.]: v. 12, n. 3, p. 138-146, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v12n3/12855.pdf>> Acesso em: 24 jul. 2012.

MOREIRA, Ana Cristina F.; CARIO JÚNIOR, Francisco, O.; SOARES, Bluma G. Co continuous Morphologies in Polystyrene/Ethylene–Vinyl Acetate Blends: The Influence of the Processing Temperature. **Journal of Applied Polymer Science** [S. l.]: v. 89, p. 386–398, 2003. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12073/abstract>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

MOURA, I.; NOGUEIRA, R.; VÉRONIQUE, Bounor-Legare; MACHADO, A.V. Biobased grafted polyesters prepared by in situ ring-opening polymerization. **Reactive & Functional Polymers** [S. l.]: v.71, p. 694-703, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514811000812>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

MOURA, I.; Nogueira R.; BOURNOR-LEGARE, V.; Machado, AV. Synthesis of EVA-g-PLA copolymers using transesterification reactions. **Material Chemical Physics** [S. l.]: v. 134, p. 103-110, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058412001927>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

MOURA, I.; BOTELHO, G.; MACHADO, A.V. Characterization of EVA/PLA blends when exposed to different environments. **Journal of Polymer Environment** [S. l.]: v.22: p. 148-157, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-013-0614-y>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

MULLER, Claudio Luís. Modificação Química do EVA com óxido de limonemo para utilização como agente interfacial na adesão de filmes de nylon com poli(etileno-co-acetato de vinila). Dissertação de mestrado, p.105, 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química.

MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, R. M; Mohanty A.K.; Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymer Environment** [S. l.]: v. 22, p. 336 e 349, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-013-0636-5>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; WOOD-ADAMS, P. M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability** [S. l.]: v. 97, p. 554-565, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012000201>>. Acesso em: 9 mai. 2017.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. Bioresource technology an overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology** [S. l.]: v. 101, n. 22, p. 8493-8501, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20630747>>. Acesso em: 9 jan. 2017.

OKANO, K.; TANAKA T. Kondo A. Lactic Acid, in Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts Chapter 13. (eds V. S. Bisaria and A. Kondo), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, [S. l.]. 2014. Disponível em: < <https://www.wiley.com/en-us/Bioprocessing+of+Renewable+Resources+to+Commodity+Bioproducts-p-9781118175835>>. Acesso em: 9 mai. 2017.

PARK, K. I; XANTHOS, Marino. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids. **Polymer Degradation Stability** [S. l.]: v. 94, p. 834-844, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009000317>>. Acesso em: 9 mai. 2017.

PARK, K. J.U.; HA, XANTHOS, Marino. Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic Acid. **Polymer Engineer Science** [S. l.]: v. 50, p. 1105–1110, 2010. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21629/abstract>>. Acesso em: 20 mai. 2017.

PASSADOR, FÁBIO R.; PESSAN, LUIZ A.; RODOLFO, Antônio junior. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. Polímeros [São Carlos]: **Ciência e Tecnologia** [S. l.]: v.16, p. 121-132, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282006000300005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000300005)>. Acesso em: 20 ago. 2017.

PEREIRA, Elaine C. Lopes, SILVA, Juliana M. Farias, JESUS, Rayan B., SOARES, Bluma G., LIVI, Sebastien. Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. **European Polymer Journal** [S. l.]: v. 97, p. 104–111, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305717310558>>. Acesso em: 20 out. 2017.

PRACELLA, M.; HAQUE M. MU; PACI, M. Alvarez V. Property tuning of poly(lactic acid)/cellulose bio-composites through blending with modified ethylene-vinyl acetate copolymer. **Carbohydrate Polymers** [S. l.]: v. 137, p. 515-524, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715010747>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

QUERO, E.; MÜLLER A.J.; SIGNORI F, COLTELLI, M. B, Bronco S. Isothermal cold-crystallization of PLA/PBAT blends with and without the addition of acetyl tributyl citrate. **Macromolecular Chemical Physics** [S. l.]: v 213, p. 36-48, 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.201100437/abstract>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

RANTWIJK, Fred; SHELDON, Roger A. Biocatalysis in ionic liquids. **Chemistry Review** [S. l.]: v.107, p. 2757-2785, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr050946x>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Novel High-Performance Talc/Poly[(butylenes adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials. **Macromolecular Materials Engineering** [S. l.]: v. 293, p. 310–320, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.200700352/abstract>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids – Solvents of the future. **Science** [S. l.]: v. 302, p. 792-793, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/302/5646/792>>. Acesso em: 05 set. 2017.

ROSA, J. M. N. Mais que uma Moda? Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente. **Química: Boletim da SPQ** [S. l.]: v. 91, p. 29-35, 2003. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/282301507/Liquidos-Ionicos-a-Temperatura-Ambiente>>. Acesso em: 05 set. 2017.

SANGEETHA V. H; VALAPA R. B; NAYAK S. K; VARGUESE, T. O. 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 Advances** [S. l.]: v. 6, p.72681-72691, 2016. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra13366e#!divAbstract>>. Acesso em: 05 set. 2017.

SARASUA, J. R.; ARRAIZA, A. L.; BALERDI, P.; MAIZA, I. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering & Science** [S. l.]: v. 45, n. 5, p. 745-753, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20331/pdf> Acesso em: 4 jun. 2016.

SCHUBERT, U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. **Journal Sol-gel Science Technology** [S. l.]: v. 31, p. 19-24, 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/B%3AJSST.0000047954.70820.dd>. Acesso em: 4 jun. 2016.

SHADPOUR, Mallakpour,; DINARI, Mohammad. High Performance Polymers in Ionic Liquid: A Review on Prospects for Green Polymer chemistry. Part II: polyamides e polyesters. **Iranian Polymer Journal** [S. l.]: v.20, n. 4, p. 259-279, 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/267836488\\_High\\_Performance\\_Polymers\\_in\\_Ionic\\_Liquid\\_A\\_Review\\_on\\_Prospects\\_for\\_Green\\_Polymer\\_Chemistry\\_Part\\_II\\_Polyimides\\_and\\_Polyesters](https://www.researchgate.net/publication/267836488_High_Performance_Polymers_in_Ionic_Liquid_A_Review_on_Prospects_for_Green_Polymer_Chemistry_Part_II_Polyimides_and_Polyesters). Acesso em: 15 set. 2017.

SHI, Nan; DOU, Qiang. Crystallization behavior, morphology, and mechanical properties of poly(lactic acid)/tributyl citrate/treated calcium carbonate composites. **Polymer Composite** [S. l.]: v. 35: p. 1570-1582, 2014. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.22810/abstract>. Acesso em: 4 jun. 2016.

SHI, X.Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer** [S. l.]: v. 46, p. 11442–11450, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105015338>. Acesso em: 4 jun. 2017.

SINGLA, Rajendra Kumar; MAITI, Saurindra N.; GHOSH, Anup K. Mechanical, morphological, and solid-state viscoelastic responses of poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate super-tough blend reinforced with halloysite nanotubes. **Journal of Materials Science** [S. l.]: v. 51 p. 10278–10292, 2016. Disponível em: <https://www.springerprofessional.de/en/mechanical-morphological-and-solid-state-viscoelastic-responses-/10551318>. Acesso em: 4 jun. 2017.

SHI, Y.Y.; YANG J. H.; HUANG T.; ZHANG N.; CHEN C.; WANG Y. Selective localization of carbon nanotubes at the interface of poly(L-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate resulting in lowered electrical resistivity. **Composite Part B** [S. l.]: v. 55 p. 463–469, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836813003818>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

SHU, Q. J. X.; GAO, Y. H. LIAO. Ionic liquid and catalysis. **Journal Chinese Chemical Engineering** [S. l.]: v.19, p.163, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504001183>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

SIEGENTHALER, K.O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO. M. Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. **Advances in Polymer Science** [S. l.]: p. 1- 46, 2011. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/12\\_2010\\_106](https://link.springer.com/chapter/10.1007/12_2010_106)> Acesso em: 20 jun. 2017.

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of latic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science** [S. l.]: v. 27, p. 1123-1163, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002000126>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

SOARES, B. G; LIVI, Sebastien; RUMEAU, Jannick Duchet; FRANÇOIS, Gerard Jean. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**: [S. l.]: v. 296, p. 826–834, 2011. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000388/abstract>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

SOARES, Bluma G.; MOREIRA, Ana C. F., SIRQUEIRA, Alex S., BARBOSA, Ronilson, V., SIMÃO, Renata A. Effect of the Molecular Architecture of Graft Copolymers on the Phase Morphology and Tensile Properties of PS/EVA Blends. **Journal of Applied Polymer Science** [S. l.]: v. 107, p. 930–938, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26868/abstract>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

SONG X; WANG H; ZHENG X; LIU F; YU S. Methanolysis of poly(lactic acid) using acidic functionalized ionic liquids as catalysts. **Journal Applied Polymer Science** [S. l.]: v.131, p. 40817 (6pp), 2014. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.40817/full>>. Acesso em: 4 jun. 2016.

SONG X.; ZHANG X., WANG H., LIU F., YU S., LIU S. Methanolysis of poly(lactic acid) catalyzed by ionic liquids. **Polymer Degradation Stability** [S. l.]: v. 98, p. 2760-2764, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003480>>. Acesso em: 4 jun. 2017.

SUN, N.; RODRIGUEZ, H.; RAHMAN, M.; ROGERS, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass. **Chemical Communications** [S. l.]: v. 47, p. 1405-1421, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21170465>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly (L-lactide) During Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science** [S. l.]: v. 79, p. 2128–2135, 2001. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628\(20010321\)79:12%3C2128::AID-APP1020%3E3.0.CO;2-%23/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4628(20010321)79:12%3C2128::AID-APP1020%3E3.0.CO;2-%23/full)>. Acesso em: 30 jul. 2017.

TSULI, H. Poly (lactic acid), in Bio-based plastics: Materials and applications. Ed: S. Kabasci. **John Wiley & Sons Ltd, Chichester**, UK. 2013. Cap. 8. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118676646.ch8/summary>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

VILLALOBOS, M.; A. WOJULU, A.; GREELEY T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy** [S. l.]: v. 31, p. 3227–3234, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054420600079X>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

WANG Y.; FU C. LUO Y.; RUAN, C.; ZHANG Y.; FU, Y. Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater** [S. l.]: v. 25, n.5, p. 774-779, 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11595-010-0090-3>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

WASSERSCHIED, Peter. KEIM, Wilhelm. Ionic Liquids – New “solutions” for transition metal catalysis. **Angew Chemical International** [S. l.]: v. 39, p. 3772, 2000. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21%3C3772::AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773(20001103)39:21%3C3772::AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5/abstract)>. Acesso em: 30 jul. 2017.

WEINGRTNER, Hermann. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems and controversies. **Wiley Online Library** [S. l.]: v. 47, p. 654-670, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200604951/abstract>>. Acesso em: 30 jul.2017.

WU, Q.; CHEN H.; HAN M. H; WANG, D. Z; WANG, J. F. Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids. **Industrial Engineering Chemistry Research** [S. l.]: v. 46, n.24, p. 7955–7960, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie070678o>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

WU, D; Yuan L.; LAREDO E.; ZHANG M.; ZHOU, W. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend. **Industrial Engineering Chemical Research** [S. l.]: v.51, p. 2290–2298, 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie2022288>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

XIAO, H.; LU, W.; YEH J. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co Terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science** [S. l.]: v. 112, p. 3754–3763, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29800/abstract>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

XU, Xin; MO, Xian; YUCAI, He; LIANGZHI, Li; JIANMING, Yang; SHITAO, Yu. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. **Bioresource Technology** [S. l.]: v. 100, p.4368–4373, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409003782>>. Acesso em: 28 ago.2017.

YANG, Q.Q.; LIANG, J. Z. Electrical properties and morphology of carbon black-filled HDPE-EVA composites. **Journal Applied Polymer Science** [S. l.]: v. 117, p. 1998–2002, 2010. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.32117/abstract>>. Acesso em: 28 ago.2017.

YANG, L.X; ZHU YJ; WANG, W. W, TONG H; RUAN, M. L. Synthesis and formation mechanism of nanoneedles and nanorods of manganese oxide octahedral molecular sieve using an ionic liquid. **Journal Physical Chemistry B** [S. l.]: v.110, p. 6609-6614, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0569739>>. Acesso em: 28 ago.2017.



YOUSFI, Mohamed; LIVI, Sebastian; DUCHET-RUMEAU Jannick. Ionic liquids: a new way for the compatibilization of thermoplastic blends. **Chemical Engineering Journal** [S. l.]: v. 255: p. 513-524, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714008274>>. Acesso em: 28 ago.2017.

ZATTERA, Ademir J.; BIANCHI, Otávio; ZENI, Mara; FERREIRA, Carlos A. Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** [S. l.]: v. 15, n° 1, p. 73-78, 2005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282005000100016](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000100016)>. Acesso em: 28 ago. 2017.

ZHANG, S.; LEFEBVRE, H.; TESSIER, M.; FRADET, A. Influence of bronsted acid ionic liquid structure on hydroxyacid polyesterification. **Green Chemicals** [S. l.]: v.13, p. 2786-2793, 2011. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/gc/c1gc15241f#!divAbstract>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

ZHANG, N. Q.; WANG, J.; REN, L. Wang. Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-coterephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. **Journal of Materials Science** [S. l.]: v. 44, p. 250-256, 2009. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-008-3049-4>>. Acesso em: 14 Feb. 2017.

ZHAO, P. W.; LIU, Q.; WU, J. REN. Preparation, mechanical, and Thermal properties of biodegradable Polyesters/Poly(Lactic acid) blends. **Journal of Nanomaterials** [S. l.]: v.10, p. 287082-287088, 2010. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/287082/>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

ZHOU, ZF; HUANG, GQ; XU, WB; REN, FM. Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin. **Express Polymer Letters** [S. l.]: v.11, n.1, p.734-739, 2007. Disponível em: <http://www.expresspolymlett.com/index.html?tartalom=content.php&year=2007&number=11&kodnumber=1>. Acesso em: 28 ago. 2017.

## APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DOUTORADO

PEREIRA, Elaine C. Lopes; SILVA, Juliana M. Farias da; JESUS, Rayan B.; SOARES, Bluma G., Sebastien Livi. Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. **European Polymer Journal** [S. l.]: v. 97, p. 104–111, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305717310558>. Acesso em: 13 mar. 2018.

PEREIRA, Elaine C. Lopes; SOARES, Bluma G. Compatibilização reativa de poliácido láctico (PLA) com etileno acetato de vinila (EVA) utilizando líquido iônico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13 (CBPol), 2015, Natal. **Anais...** Natal: CBPol, 2015.

PEREIRA, Elaine C. Lopes; SOARES, Bluma G.; JESUS, Rayan B.; MENEZES, Júlia S. Use of epoxy resin as a compatibilizer in reactive mixtures of Poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, XVI (SBPMat), Gramado. **Anais...** Gramado: SBPMat, 2017.

PEREIRA, Elaine C. Lopes; SOARES, Bluma G.; JESUS, Rayan B. Influência da resina epoxídica na blenda constituída de poli(ácido láctico) e poli(butileno adipato-co- tereftalato) contendo nanotubos de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE REOLOGIA, IV, Rio de Janeiro (2017).

PEREIRA, Elaine C. L.; SOARES, Bluma G.; MENEZES, Júlia S.; JESUS, Rayan B.; SILVA, Juliana M. Use of ionic liquids as compatibilizer for poly(lactic acid) and poly(ethylenevinyl-co- acetate) blends. SIMPÓSIO ARGENTINO DE POLÍMEROS, XII, (SAP), 2017, Córdoba. **Anais...** Cordoba: SAP, 2017.

PEREIRA, Elaine C. L.; SOARES, Bluma G.; MENEZES; JESUS, Rayan B. Efeito dos líquidos iônicos contendo diferentes cátions na compatibilização de poli(ácido láctico) e poli(etileno-co-acetato de vinila). CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 14º (CBPol), Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: CBPol, 2017.