

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA

(Organizadora)

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Atena Editora

2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant'Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e engenharia de materiais 4 [recurso eletrônico] / Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018. – (Ciência e Engenharia de Materiais; v. 4)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-85107-64-2

DOI 10.22533/at.ed.642182910

1. Engenharia. 2. Materiais I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Você já percebeu a importância dos materiais na sua vida diária? Os materiais estão provavelmente mais imersos na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Diferentes segmentos como habitação, saúde, transportes, segurança, informação/comunicação, vestuário, entre outros, são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais.

De fato a utilização dos materiais sempre foi tão importante que os períodos antigos eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como a Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc.

A humanidade está em constante evolução, e os materiais não são exceções. Com o avanço da ciência e da tecnologia a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem aplicações pormenorizadas e inovação nas mais diferentes áreas.

Todos os dias centenas de pesquisadores estão atentos ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento dos existentes de forma a integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

Estamos entrando em uma nova era caracterizada por novos materiais que podem tornar o futuro mais fácil, seguro e sustentável. O campo da Ciência e Engenharia de Materiais aplicada está seguindo por novos caminhos. A iminente escassez de recursos está exigindo inovações e ideias criativas.

Nesse sentido, este livro evidencia a importância da Ciência e Engenharia de Materiais, apresentando uma coletânea de trabalhos, composta por quatro volumes, que permitem conhecer mais profundamente os diferentes materiais, mediante um exame das relações entre a sua estrutura, as suas propriedades e o seu processamento.

Considerando que a utilização de materiais e os projetos de engenharia mudam continuamente e que o ritmo desta mudança se acelera, não há como prever os avanços de longo prazo nesta área. A busca por novos materiais prossegue continuamente...

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO COMPARATIVO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE ENTRE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM TECIDOS DE ALTO DESEMPENHO	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 2	15
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM TECIDO HÍBRIDO DE KEVLAR-CARBONO: INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 3	25
FRICTION AND WEAR OF NANOCOMPOSITES POLYSTYRENE / KAOLINITE	
<i>José Costa de Macêdo Neto</i>	
<i>Ana Emília Guedes</i>	
<i>Nayra Reis do Nascimento</i>	
<i>João Evangelista Neto</i>	
<i>Waldeir Silva Dias</i>	
<i>Bruno Mello de Freitas</i>	
<i>Solenise Pinto Rodrigues Kimura</i>	
<i>Eduardo Rafael Barreda</i>	
CAPÍTULO 4	33
INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CAULIM E DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE COMPÓSITOS PEAD/CAULIM	
<i>Márcio Alves de Lima</i>	
<i>Gilmara Brandão Pereira</i>	
<i>Ezequiel de Andrade Silva</i>	
<i>Cirlene Fourquet Bandeira</i>	
<i>Roberto de Oliveira Magnago</i>	
<i>Sérgio Roberto Montoro</i>	
CAPÍTULO 5	40
ESTUDO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL EM LAMINADOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	
<i>Sérgio Renan Lopes Tinô</i>	
<i>Ana Claudia de Melo Caldas Batista</i>	
<i>Raphael Siqueira Fontes</i>	
<i>Eve Maria Freire de Aquino</i>	
CAPÍTULO 6	48
ANÁLISE MECÂNICA DE ESTRUTURAS SANDUÍCHES COM DIFERENTES NÚCLEOS	
<i>Vanessa Cristina Da Costa Oliveira</i>	
<i>Vanessa Maria Yae Do Rosário Taketa</i>	
<i>Carmen Gilda Barroso Tavares Dias</i>	

CAPÍTULO 7 58

MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS POR FIBRAS DE ALGODÃO CONTÍNUAS E ALINHADAS

César Tadeu Nasser Medeiros Branco
Wassim Raja El Banna
Deibson Silva da Costa
Roberto Tetsuo Fujiyama

CAPÍTULO 8 66

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO ISOLANTE TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Maria Alessandra Bacaro Boscoli
Fernando Sérgio Okimoto
Saulo Guths
Guilherme Dognani
Eduardo Roque Budenberg
Ado Eloizo Job

CAPÍTULO 9 82

ANÁLISE COMPARATIVA DE UM MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE PIAÇAVA DO AMAZONAS.

Waldeir Silva Dias
Bruno Mello de Freitas
José Costa de Macedo Neto
Guilherme Moreira dos Santos
Solenise Pinto Rodrigues Kimura
Sarah Elisa Medeiros
João Christian Paixão Fonseca

CAPÍTULO 10 92

ANALYSIS OF THE STIFFNESS OF DOWEL LAMINATED TIMBER (DLT) PANELS MADE WITH LAMELLAS OF PINUS TAEDA AND ELLIOTTII WITH DOWELS OF PELTOGYNE SPP., LEGUMINOSAE

Marcos Cesar de Moraes Pereira
Carlito Calil Junior

CAPÍTULO 11 98

NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO VERDE: COMPORTAMENTO MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira
Renato Lemos Cosse
Joyce Batista Azevedo
Tatianny Soares Alves
Renata Barbosa

CAPÍTULO 12 108

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira
Marisa Cristina Guimarães Rocha
Joaquim Teixeira de Assis
Jessica Verly
Ana Lúcia Nazareth da Silva
Luiz Carlos Bertolino

CAPÍTULO 13 123

COMPATIBILIZAÇÃO E EFEITO DA DEGRADAÇÃO TERMO-HIDROLÍTICA EM BLENDS PS/PCL

Danilo Diniz Siqueira
Dayanne Diniz de Souza Moraes

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Edcleide Maria Araújo
Danielly Campos França
Elieber Barros Barbosa
Amanda Dantas Oliveira

CAPÍTULO 14..... 139

MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Sandriely Sonaly Lima Oliveira
Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Bruna Aline Araújo
Keila Machado de Medeiros
Hélio de Lucena Lira
Edcleide Maria Araújo

CAPÍTULO 15..... 150

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA PELO MÉTODO SBS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE SUA APLICAÇÃO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

Edvânia Trajano Teófilo
Gabriel Lucena de Oliveira
Radamés da Silva Teixeira
Francisco Diassis Cavalcante da Silva
Rosiane Maria da Costa Farias
Romualdo Rodrigues Menezes

CAPÍTULO 16..... 161

SINERGISMO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE FIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

CAPÍTULO 17..... 177

ADSORÇÃO DO POLI (3-OCTILTIOFENO) EM ÓXIDO DE ZINCO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

Guilherme Arielo Rodrigues Maia
Guilherme José Turcatel Alves
Bianca Vanjura Dias
Gideã Taques Tractz
Leticia Fernanda Gonçalves Larsson
Everson do Prado Banczek
Sandra Regina Masetto Antunes
Paulo Rogério Pinto Rodrigues

SOBRE A ORGANIZADORA..... 186

COMPATIBILIZAÇÃO E EFEITO DA DEGRADAÇÃO TERMO-HIDROLÍTICA EM BLENDS PS/PCL

Danilo Diniz Siqueira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Dayanne Diniz de Souza Morais

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Edcleide Maria Araújo

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Danielly Campos França

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Elieber Barros Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Amanda Dantas Oliveira

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

de PCL. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da degradação termo-hidrolítica das misturas PS e PS/PCL/SEBS-g-MA por meio de um teste que foi conduzido em um banho de imersão a uma temperatura de aproximadamente 50°C por 15 dias. Antes e após o teste, as amostras foram caracterizadas por: propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto, Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). De acordo com os ensaios mecânicos de tração, observou-se uma evidente melhoria nas propriedades da mistura compatibilizada e um aumento significativo da resistência ao impacto. A morfologia da blenda compatibilizada apresentou uma superfície mais homogênea e rugosa com aspectos de fratura dúctil. A microestrutura obtida por análise de MET da mistura compatibilizada ilustrou que a fase dispersa do PCL apresentou domínios da ordem de 1 μm e com maior dispersão. Com relação à análise das propriedades, após o teste de degradação termo-hidrolítica, foi possível concluir que, apesar do curto tempo de imersão, as propriedades mecânicas e térmicas das misturas PS puro e PS/PCL/SEBS-g-MA foram alteradas.

PALAVRAS-CHAVE: blendas, poliestireno, poli(ϵ -caprolactona), compatibilização, degradação termo-hidrolítica.

RESUMO: Blendas de poliestireno (PS)/poli(ϵ -caprolactona) (PCL) foram compatibilizadas com o copolímero SEBS-g-MA por processamento convencional, extrusão e injeção. A adição do compatibilizante teve como objetivo melhorar as propriedades mecânicas, uma vez que o compatibilizante melhora a interação entre a matriz PS e a fase dispersa

ABSTRACT: Polystyrene (PS)/poly (ϵ -caprolactone) (PCL) blends were compatibilized with the SEBS-g-MA copolymer by conventional processing, extrusion and injection. The addition of the compatibilizer had as objective to improve the mechanical properties, once the compatibilizer improves the interaction between the PS matrix and PCL dispersed phase. In this work, the effect of the thermal and hydrolytic degradation of the PS and the PS/PCL/ SEBS-g-MA blends was evaluated through a test that was conducted in a thermal immersion bath at a temperature of approximately 50°C for 15 days. Before and after test, the samples were characterized by: mechanical properties and impact strength, Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (MET). According to the mechanical properties, became evident improvement in the properties of the compatibilized blend and a significant increase in the impact strength. The morphology of compatibilized blend presented a more homogeneous and rough surface with aspects of a ductile fracture. The MET morphology of the compatibilized blend showed that the PCL dispersed phase presented domains on the order of 1 μ m and higher dispersion. In relation to analysis of the properties after the degradation test it was possible to conclude that despite the short immersion time, the mechanical and thermal properties of the PS matrix and PS/PCL/SEBS-g-MA blends were altered.

KEYWORDS: blends, polystyrene, poly (ϵ -caprolactone), compatibility, water absorption.

1 | INTRODUÇÃO

A substituição total ou em partes dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis vêm sendo um grande atrativo a indústria nas últimas décadas, visto que há uma grande preocupação com as condições ambientais em que vivemos, uma vez que um dos maiores problemas ambientais na utilização de materiais poliméricos convencionais, tais como o poliestireno, polipropileno, polietileno e o poli(cloreto de vinila) está no elevado tempo de degradação no meio ambiente e ainda na produção destes por fontes não renováveis. Sendo assim, a utilização de artigos plásticos a partir de polímeros biodegradáveis constitui uma alternativa viável, já que estes materiais são consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis, pela ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas, gerando como subprodutos da biodegradação o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), componentes celulares e outros produtos (Volgelsanger *et al.*, 2003). Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(β -hidroxibutirato) (PHB), e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (Chui *et al.*, 2002; Rudnick, 2008, Bezerra *et al.*, 2017).

As blendas poliméricas são importantes materiais que se destacam por terem uma ampla faixa de razão custo/benefício, levando em conta o ponto de vista tecnológico, visto que as suas propriedades podem ser alteradas para que se tenha uma gama

de aplicações e assim proporcionar ao material a aplicação desejável. Sendo assim o estudo e desenvolvimento de blendas poliméricas é uma ótima alternativa para a indústria (Utracki, 2002).

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros e que podem ser preparadas a partir da solução dos polímeros constituintes em um solvente; comum, seguida da evaporação do solvente, ou, a partir da mistura mecânica dos constituintes, seguida da fusão e posterior resfriamento. Ou ainda a partir de reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN). Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos polímeros puros, e por isso, normalmente o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como: associar as propriedades apresentadas por diferentes polímeros ou reduzir custo de um material sem alterar de forma crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação (La Mantia, 1999).

A poli (ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster sintético bastante aplicado em materiais ortopédicos e em embalagens. É um polímero biodegradável esemicristalino que apresenta um baixo ponto de fusão ($<60^{\circ}\text{C}$), elevada deformação e resistência ao impacto, uma baixa viscosidade e uma facilidade de formar blendas compatíveis com vários polímeros, interagindo também facilmente com enzimas microbianas, nas quais facilita a sua degradação (Volgelsanger *et al.*, 2003; Roa *et al.*, 2013).

O poliestireno (PS) é um termoplástico que possui características como: alta temperatura de transição vítrea, transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, elevado módulo de elasticidade e um baixo custo. A baixa resistência ao impacto faz com que o PS necessite comumente de melhorias na sua tenacificação, principalmente quando se requer determinadas aplicações de engenharia (Corazza Filho, 1995). Sendo assim, a PCL seria um candidato potencial a tenacificação do PS, podendo contribuir para o aumento da tenacidade deste e ainda acelerar os processos de degradação do material (Freitas Junior, 2004; Casarin *et al.*, 2013).

Diante do exposto, este trabalho propôs a compatibilização da blenda PS/PCL com o copolímero SEBS-g-MA, visando a melhoria das propriedades mecânicas do PS e estabilização da morfologia da mistura, avaliando também a influência da absorção de águas nas propriedades mecânicas e térmicas desta blenda.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O Poliestireno cristal PS U249 de I.F= 19 g/10 min ($200^{\circ}\text{C}/5\text{ Kg}$), densidade=1,04 g/cm³ fabricado pela Unigel S.A, foi utilizado como matriz polimérica. A Poli(ϵ -caprolactona), nome comercial CAPA 6500[®], I.F= 7 g/10 min ($160^{\circ}\text{C}/2,16\text{ Kg}$), fabricada

pela Perstorp Winning Fórmulas foi utilizada como fase dispersa. O copolímero tribloco estireno-etileno-co-butileno-estireno funcionalizado com anidrido maléico (SEBS-g-MA), Kraton® FG1901 G, fornecido pela Kraton Polymers Group of Companies, foi utilizado como agente compatibilizante do sistema.

2.2 Métodos

A blenda PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA foram preparadas nas seguintes proporções (massa/massa)%, conforme apresentado na Tabela 1.

Composições	PS (%)	PCL (%)	Copolímero (%)
PS	100	0	0
PS/PCL	75	25	0
PS/PCL/SEBS-g-MA	70	25	5
PCL	0	100	0

Tabela 1 - Composições das blendas.

As composições foram processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, Coperion ZSK 18. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram misturados a frio manualmente para promover uma maior homogeneização. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 180°C – 200°C, com velocidade da rosca a 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. Após a extrusão, o material foi granulado e seco a 40°C, em estufa a vácuo durante 24h. As blendas obtidas por extrusão foram moldadas por injeção a 160°C em uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, para obtenção de corpos de prova segundo a norma ASTM D 638.

Na Figura 1 está ilustrado um esquema simplificado do processamento das blendas seguindo o mesmo para o PS.

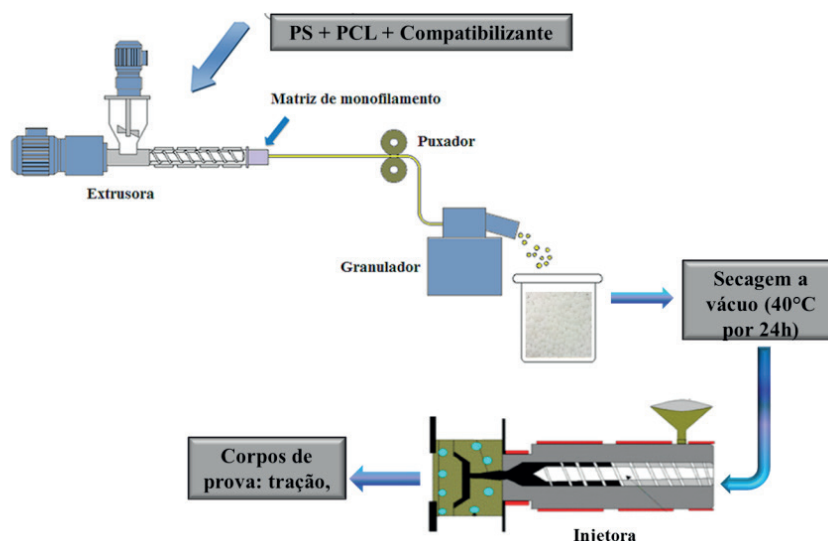


Figura 1 - Representação esquemática do processamento do poliestireno puro, da poli(ε-caprolactona) pura e das blendas.

2.3 Caracterização da blenda

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado nos corpos de prova entalhados a temperatura ambiente, em um entalhador Notschvis da Ceast, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 256. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000, com velocidade de 5,0 mm/min, com carga de 20Kgf, de acordo com a norma ASTM D-638. Os ensaios mecânicos foram conduzidos em temperatura ambiente e obteve-se a média dos valores a partir do ensaio com 8 corpos de prova, mesmo média utilizada para as amostras submetidas ao ensaio de degradação.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG, operando em 15kV. As superfícies de fratura das amostras foram revestidas com ouro, com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 Kv, pertencente ao DEMA/UFSCar. Foi realizado um tingimento com Ácido Fosfotúngstico (PTA) para uma melhor visualização das fases. As amostras foram preparadas partindo-se dos corpos de prova de impacto. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC modelo MT-7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas (-50°C), com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm.

Os ensaios de degradação termo-hidrolítica foram realizados apenas no PS e na blenda PS/PCL-SEBS-g-MAafim de avaliar o comportamento mecânico e térmico comparativo desses materiais após o experimento, conforme adequação de metodologia reportados em outro estudo do nosso grupo de pesquisa (França *et al.*, 2016), utilizando um banho estático FISATOM 577E587, no qual os corpos de prova foram mantidos por 15 dias imersos em água destilada a uma temperatura de 50°C ± 5, sem agitação. As amostras foram pesadas antes e após a imersão. Após os 15 dias, as amostras foram secas por 24h em estufa a vácuo sob temperatura de 60°C para as caracterizações (resistência a impacto e tração).

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos, antes e após o experimento de degradação, foram pesados em uma balança analítica Bel Engineering – M 503 Classe II com precisão de 0,001. Os cálculos foram feitos pela norma ASTM D 570:

$$WL\% = 100(W_0 - W_f) / W_0$$

W_0 e W_f = massa das amostras antes e após o experimento de degradação

A análise termogravimétrica (TG) após o experimento de degradação foi conduzida em aparelho TGA 51H, empregando cerca de 3 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 500°C, sob atmosfera de nitrogênio.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments. O ensaio foi realizado partindo da temperatura ambiente (25 °C) a 250 °C e resfriando até 10 °C, com um segundo aquecimento até 250 °C, visando com isso apagar o histórico térmico. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 50 mL/min e atmosfera de nitrogênio. As análises térmicas foram realizadas antes e após a imersão para efeito comparativo de resultados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio mecânico de tração

Os resultados mecânicos obtidos no ensaio de tração estão reportados na Tabela 2.

É possível observar uma diminuição dos valores do módulo de elasticidade e tensão máxima até a ruptura da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA quando comparadas ao PS, o que se deve possivelmente as características elastoméricas da PCL e do copolímero (baixo módulo e elevado alongamento). Todavia, nota-se que o alongamento até a ruptura com adição do copolímero SEBS-g-MA teve seu valor duplicado em relação ao PS puro e à blenda PS/PCL, o que pode ser atribuído à aditividade entre os componentes, uma vez que pode ter ocorrido a interação do anidrido maléico com os grupos terminais hidroxila da PCL, e aumento da miscibilidade da mistura promovida por meio da afinidade química entre os grupos estireno do SEBS e do PS. Desta forma, o copolímero pode atuar na interface entre os dois polímeros, melhorando assim a interação entre estes.

Composições	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão Máx.(MPa)	Alongamento até a Ruptura (%)
PS	0,95 ± 0,05	34,7 ± 1,06	5,32 ± 0,7
PS/PCL	0,51 ± 0,05	18,5 ± 1,10	4,92 ± 0,55
PS/PCL/SEBS-g-MA	0,55 ± 0,03	25,47 ± 0,9	10,4 ± 1,6
PCL	0,23 ± 0,02	18,79 ± 1,72	>418,0*

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de tração para os polímeros puros e blendas.

*Corpos de prova não romperam durante o ensaio.

3.2 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os resultados para a resistência ao impacto dos polímeros puros como também das blendas produzidas estão apresentados na Tabela 3.

É possível verificar para a PCL altos valores de RI, o que se deve ao seu comportamento dúctil. A blenda compatibilizada com o SEBS-g-MA apresentou um aumento na RI em torno de 30% quando comparada a blenda PS/PCL. Isto pode ser atribuído a maior adesão entre as fases PS/PCL, promovida pela reação entre os grupos anidrido maléico e os grupos hidroxilas da PCL, bem como, a miscibilidade do SEBS com o PS, o que faz com que a tensão seja transferida de forma eficiente de uma fase para a outra.

Composições	Resistência ao impacto (J/m)
PS	18,03 ± 0,82
PS/PCL	18,93 ± 0,76
PS/PCL/SEBS-g-MA	24,52 ± 1,07
PCL	239,0 ± 9,9

Tabela 3 - Resultados das propriedades de resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as blendas produzidas, com o intuito de observar a microestrutura e assim correlacionar com os resultados mecânicos.

Na Figura 2, é possível observar a morfologia da blenda PS/PCL e uma má interação entre a matriz (PS) com a fase dispersa (PCL), com a presença de vazios. Estes provavelmente se devem às partículas de PCL que foram arrancadas da matriz, assim como também heterogeneidade no tamanho da fase PCL e baixa dispersão desta. A morfologia da superfície de fratura desta blenda reflete os resultados mecânicos vistos anteriormente para esse material, indicando que a baixa interação entre as fases PS e PCL promoveu uma diminuição das propriedades mecânicas, resultando assim na fratura frágil do material estrutura frágil.

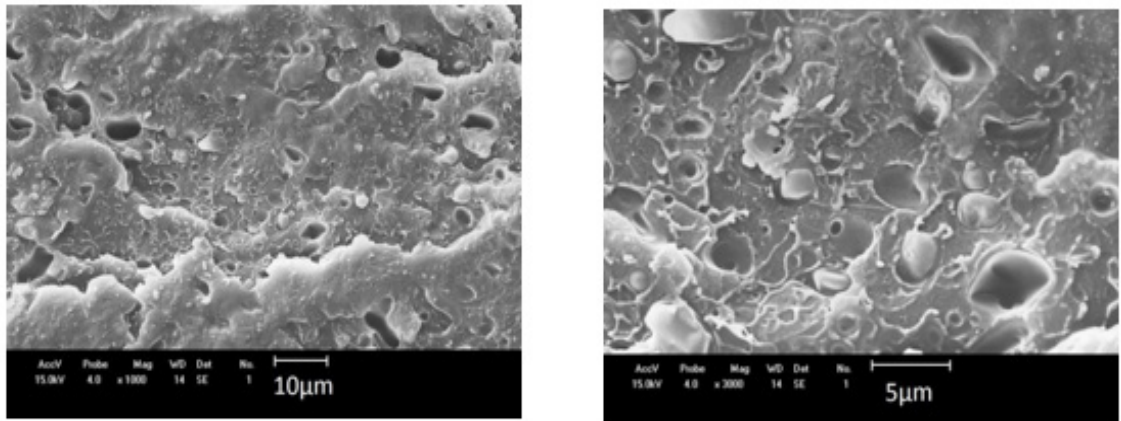


Figura 2 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da blenda PS/PCL.

É possível verificar para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, Figura 3, que a adição do copolímero funcionalizado modificou a morfologia da blenda quando comparada a blenda PS/PCL, com uma característica de fratura dúctil. Uma superfície rugosa foi apresentada sem a clara distinção entre as fases, assim como também uma diminuição no tamanho de partícula da fase dispersa PCL e aumento na homogeneidade do sistema. Essa mudança morfológica pode ser devido à estabilidade na dispersão da fase PCL na mistura, uma vez que possivelmente podem-se ter ligações covalentes entre os grupos anidrido maleico e os grupos terminais carboxílicos da PCL, assim como interações entre os estirenos do SEBS com a fase poliestireno, fazendo com que o copolímero esteja possivelmente localizado na interface da mistura, corroborando assim com a melhoria dos resultados mecânicos obtidos para a blenda.

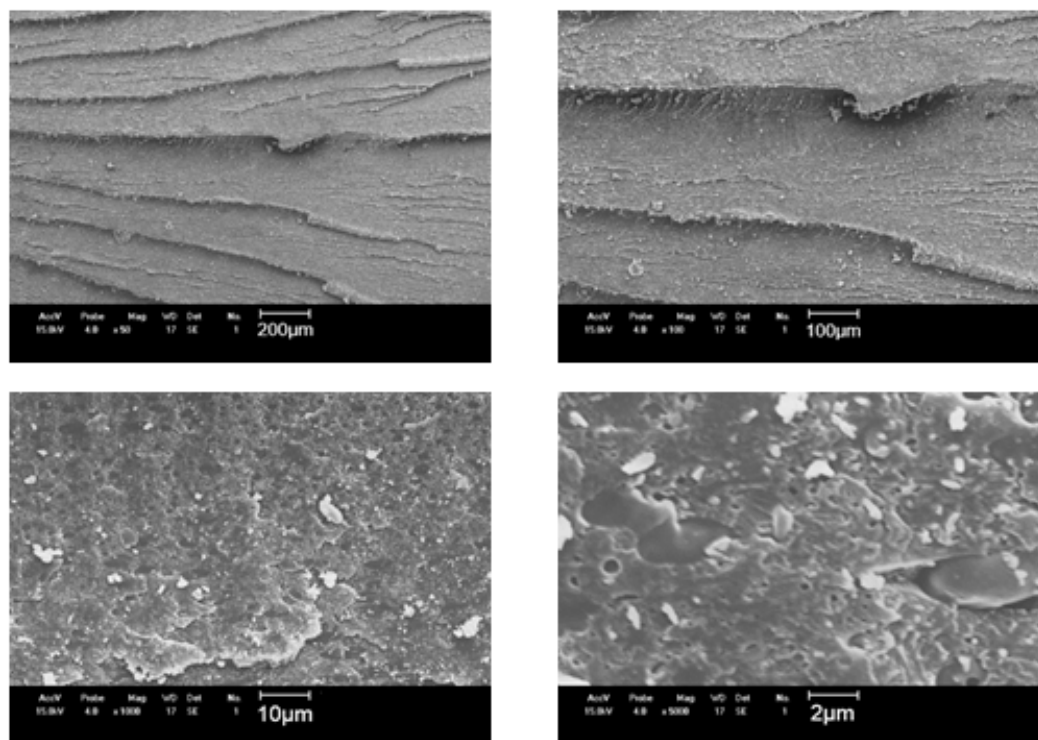


Figura 3 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 4 e 5 apresentam as fotomicrografias de MET para as blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA, respectivamente.

É possível observar a presença de domínios mal distribuídos e mal dispersos da fase PCL na matriz de PS, Figura 4. Esses domínios, alguns alongados, apresentam dois tipos de população: aglomerados e dispersos. É interessante observar que as baixas propriedades mecânicas apresentadas por esta blenda podem estar correlacionadas com o tipo de morfologia obtida e observadas tanto por MEV quanto por MET. Este tipo de comportamento é característico de blendas sem compatibilizantes que na maioria das vezes, apresenta morfologia instável e, em certas situações de processamento, esse nível de dispersão torna-se inadequado quando se quer boas propriedades. E ainda, a introdução de compatibilizantes pode estabilizar a morfologia da blenda contra a coalescência, quando esta for exposta a condições de fusão em baixos cisalhamentos, por períodos de tempos prolongados, uma vez que o agente compatibilizante terá a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz (Araújo, Hage Jr & Carvalho, 2004).

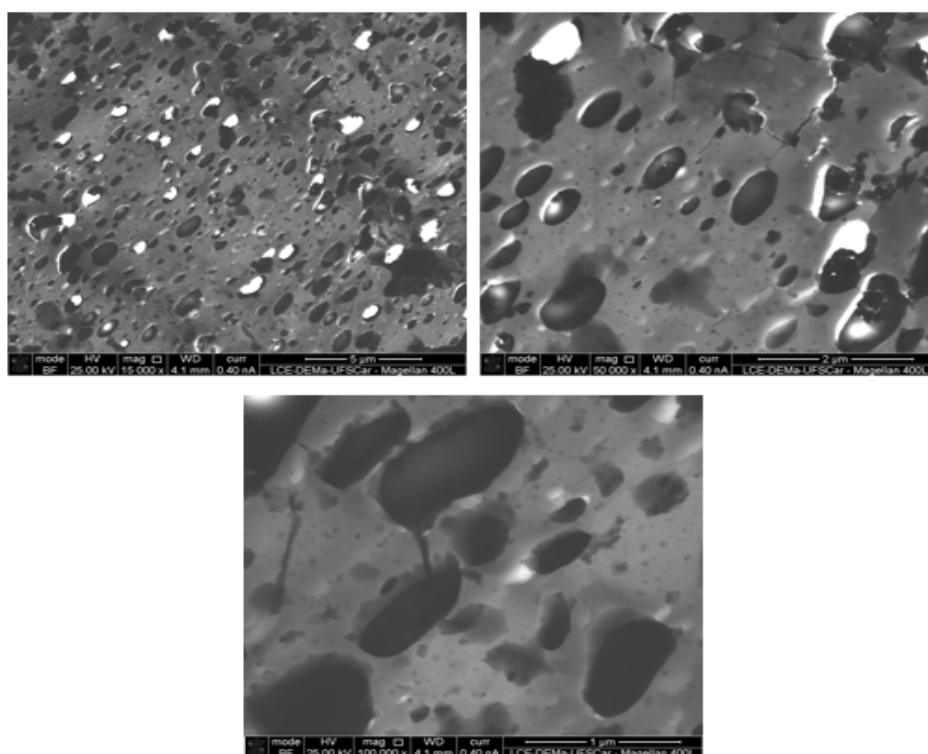


Figura 4 - Fotomicrografias de MET da blenda PS/PCL. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

O efeito do agente de compatibilização na melhoria da interação entre as fases da blenda foi mostrado na Figura 5. Observa-se que a fase dispersa PCL apresenta em geral tamanho dos domínios menores que $1 \mu\text{m}$, com algumas partículas ainda alguns

aglomerados (como indicado por setas), mas pode-se inferir que esta morfologia é resultado da ação conjunta das interações entre os grupos anidrido maléico com as hidroxilas da PCL e da miscibilidade entre os grupos estirenos da matriz e do copolímero contribuíram para uma maior compatibilidade desta mistura, favorecendo uma melhor dispersão, diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa PCL no PS.

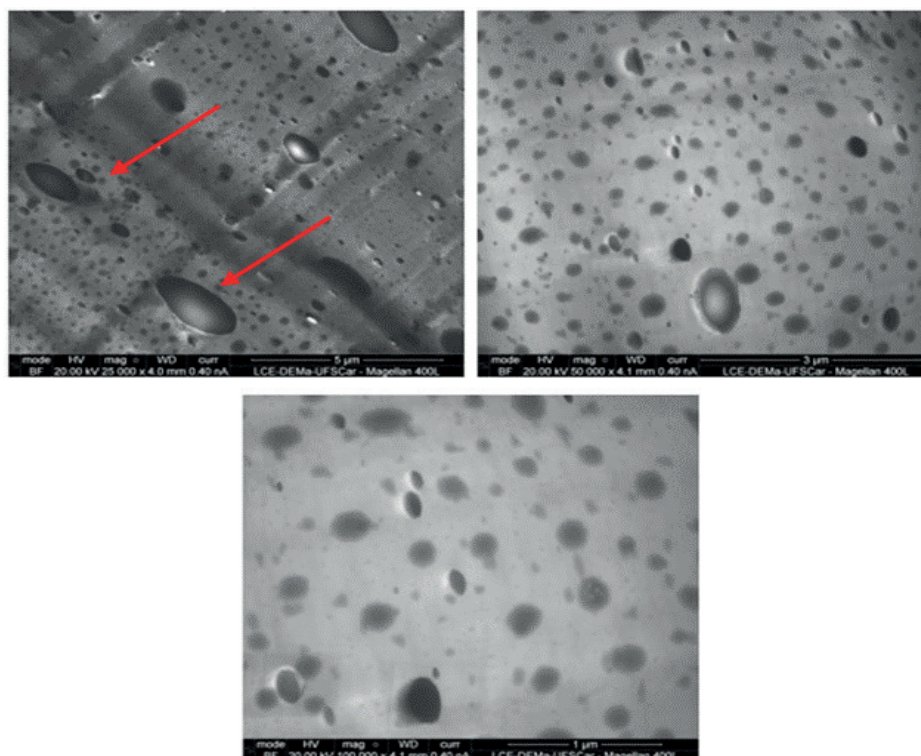


Figura 5 - Fotomicrografias de MET da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro

3.3 Caracterização após o ensaio de degradação termo-hidrolítica

Para realização do ensaio de degradação foram escolhidos a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA que obteve melhores resultados mecânicos e o PS como matriz da blenda.

3.3.1 Propriedades mecânicas

A Tabela 4 ilustra os valores das propriedades mecânicas sob tração e impacto do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA após o ensaio de degradação termo-hidrolítica.

Após o experimento de degradação, verifica-se para o PS uma diminuição pouco significativa nas propriedades mecânicas sob tração do mesmo, o que demonstra a estabilidade térmica e mecânica desse material. Já para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, observa-se que após os 15 dias de imersão em água houve um aumento do módulo de elasticidade (11%), com conseqüente diminuição da tensão máxima e alongamento até a ruptura (diminuição de 9% e 63% respectivamente), tornando-o um material mais rígido, ver Tabela 2. Esse acontecimento ocorre provavelmente por conta da degradação hidrolítica, podendo ser atribuído a absorção de água na região amorfa, resultando em cisão das cadeias ou interações entre as moléculas de água e

os polímeros, formando ligações rápidas (a exemplo de ligações secundárias). Com a formação dessas ligações pode ocorrer o espaçamento das ligações já existentes, enfraquecendo a energia de ligação e chegando a rompê-las, ocorrendo uma maior concentração de região cristalina e degradação da região amorfa. Em seguida, a formação de ligações e espaçamento das que já existem até quebrá-las pela cisão de algumas cadeias da fase amorfa da PCL, que é um material semicristalino. Como a fase amorfa é inicialmente degradada, o módulo de elasticidade aumenta. Esses resultados corroboram com o estudo de degradação de sistemas de PCL/argila do nosso grupo de pesquisa (França *et al.*, 2016).

Uma diminuição na resistência ao impacto foi observada em torno de $\approx 11\%$ para a blenda com 15 dias comparada a mesma para 0 dia de degradação, o que pode ter sido provocado possivelmente pela cisão das cadeias amorfas da fase PCL e aumento na região cristalina, deixando com isso o material mais rígido. Entretanto, para o PS ocorreu um aumento de $\approx 12\%$ no valor da resistência ao impacto, isso se deve provavelmente a entrada de água entre as cadeias do PS, afastando-as e tornando com isso o polímero um pouco mais flexível, ver item 3.2.

Composição	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Max. (MPa)	Alongamento até a ruptura(%)	Resistência ao Impacto (J/m)
PS (15 dias)	863 \pm 23,4	33,4 \pm 1,6	5,5 \pm 0,3	20,6 \pm 1,3
PS/PCL/SEBS-g-MA (15 dias)	619,5 \pm 25	23,2 \pm 0,4	6,6 \pm 0,7	21,7 \pm 1,6

Tabela 4: Influência do ensaio de degradação nas propriedades mecânicas sob tração do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA após 15 dias.

3.3.2 Ensaio de degradação termo-hidrolítica

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos, antes e após o ensaio de degradação e constam na Tabela 5.

.Composições	Tração	Impacto
PS (15 dias)	0,105%	0,1105%
PS/PCL/SEBS-g-MA (15 dias)	0,302%	0,3405%

Tabela 5: Valores da absorção de água dos corpos de prova de tração e impacto para o PS e a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, após o ensaio de degradação (15 dias).

Quando os polímeros são expostos a líquidos, as principais formas de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam no interior e ocupam posições entre as moléculas do polímero. Assim, as macromoléculas são separadas, o que faz com que a amostra expanda, ou inche. Além disso, o aumento

na separação das cadeias resulta em uma redução das forças de ligação secundárias intermoleculares; como consequência, o material se torna menos resistente e mais dúctil (Callister, 2008).

A partir dos valores expostos, observa-se um ganho de massa com 15 dias para ambos os corpos de prova (impacto e tração), sendo este evento o resultado da absorção de água no interior do corpo de prova, acontecimento reportado anteriormente por Sinha Ray *et al.* (2005). Esta absorção aumenta a massa e resulta em alterações nas propriedades do PS (melhoria da resistência ao impacto) e da blenda (piores resultados de impacto e aumento da rigidez, devido à degradação da fase amorfa da PCL).

3.3.3 Calorimetria exploratoria diferencial (DSC)

As curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para o PS e para a blenda antes e após o ensaio de degradação estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente. As discussões se referem ao segundo aquecimento.

Verifica-se que após os 15 dias, ocorre uma pequena variação no valor da T_g do PS, provavelmente devido ao afastamento das cadeias do estireno causado pela água, corroborando com o que foi explicado nos resultados de tração e impacto.

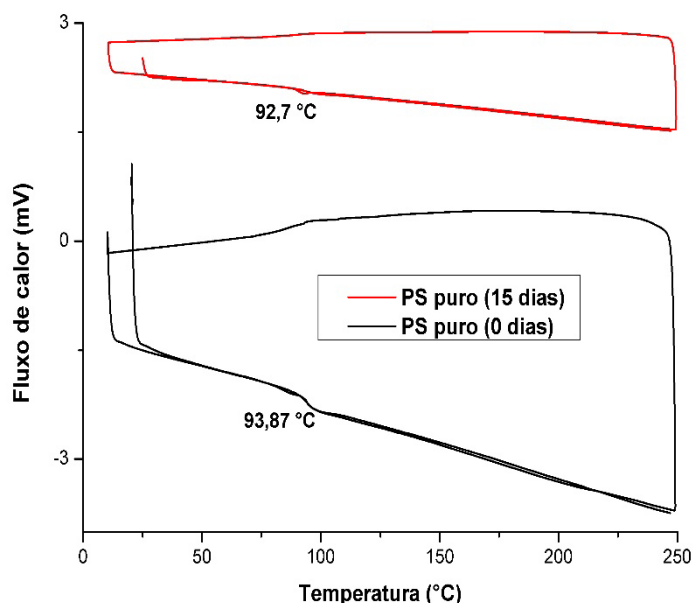


Figura 6: Curvas DSC para o PS(0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

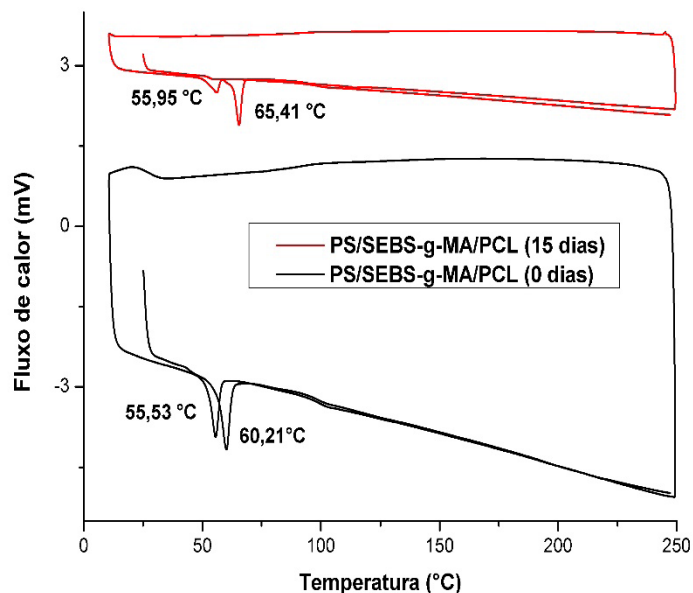


Figura 7: Curvas DSC para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA (0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

É possível observar para a blenda antes e após o experimento de degradação termo-hidrolítica, a temperatura de transição vítrea (T_g) referente à fase PS, temperatura de fusão cristalina (T_m) e um pico de cristalização característicos da PCL nas curvas DSC da Figura 7. Observa-se que não houveram alterações significativas nos valores da T_m da blenda com 0 dia (55,6 °C) e com 15 dias (56,0 °C) de imersão. Entretanto, nota-se que a intensidade dos picos diminuiu provavelmente devido à quebra das ligações das cadeias da fase cristalina na PCL a medida que a água penetrou na blenda, causando uma diminuição da cristalinidade, o que também foi verificado pelo desaparecimento de um ombro de cristalização no intervalo entre 10 e 33 °C presente na blenda com 0 dia de imersão.

3.3.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 8 ilustra as curvas TG do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA antes e após o ensaio de degradação.

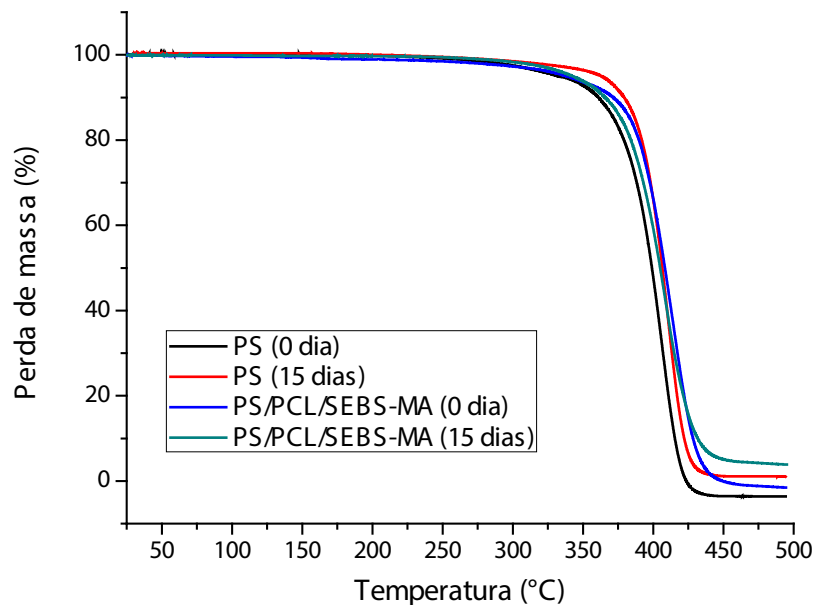


Figura 8: Curvas TG para o PS e SEBS-g-MA 0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

Pode-se notar que para o PS com 0 dia de imersão, ocorre uma perda de 100% de sua massa inicial na faixa de 318,5 a 423,37 °C. Após o experimento de degradação, o PS apresentou uma perda de massa na faixa de temperatura de 323 a 465°C.

Verifica-se que para a blenda com 0 dia ocorre 100% de perda de sua massa inicial na faixa de temperatura entre $\approx 345^{\circ}\text{C}$ a 470°C . Após 15 dias do ensaio de degradação a blenda apresentou uma perda 92,82% em relação a sua massa inicial, que ocorre na faixa entre 285 e 465°C . Isto pode ser devido a uma diminuição na estabilidade térmica da mesma, embora com menor percentual de perda de massa em relação à blenda com 0 dia de degradação.

4 | CONCLUSÕES

As blendas de PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA foram produzidas com sucesso. Para os resultados de propriedade mecânica a introdução do copolímero SEBS-g-MA, o alongamento e a resistência ao impacto da blenda aumentaram em relação ao PS puro e à blenda binária, mostrando que o copolímero promoveu uma maior interação entre a matriz e a fase dispersa. A morfologia das blendas compatibilizadas PS/PCL/SEBS-g-MA mostrou que houve uma mudança na superfície do polímero, com aspecto de fratura rugosa e também uma maior homogeneidade, evidenciando o comportamento dúctil da amostra, resultando assim em melhores propriedades mecânicas em relação ao PS. Por MET, ficou evidente que a blenda com o SEBS-g-MA apresentou uma maior uniformidade na sua morfologia, com a presença de ligações entre os domínios da PCL, corroborando com os resultados de MEV e propriedades mecânicas. Após o ensaio de degradação, foi possível verificar através das propriedades as modificações sofridas tanto para o PS como para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, após 15 dias de

imersão em banho térmico. O estudo ilustrou a viabilidade da adição do copolímero SEBS-g-MA na compatibilização da blenda PS/PCL, principalmente quando se requer uma maior resistência ao impacto do PS, bem como quando se deseja aumentar a rigidez da PCL.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Kraton Polymers pela doação do SEBS-g-MA e ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, PPG-CEMat/UFCG, MCTI/CNPq e CAPES/PNPD pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, E. M., HAGE JR, E., & CARVALHO, A. J. Compatibilization of Polyamide 6/ABS blends using MMA-GMA and MMA-MA reactive acrylic copolymers. Part 2. Thermal-mechanical and morphological behavior of blends. **Polímeros**, v.14, n.1, p.22-30, 2004.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ROSA, M. F.; MORAIS, J. P. S.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Processing and Properties of PCL/Cotton Linter Compounds. **Materials Research**, v.20, n.2, p.317-325, 2017.

CALLISTER, JR., WILLIAM D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CASARIN, S.A.; AGNELLI, J.A.M.; MALMONGE, S.M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copolíesteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v.23, n.1, p.115-122, 2013.

CHUI, Q.S.H.; ROSA, D.S.; FILHO, R.P.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e CORAZZA FILHO, E.C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4. ed. São Paulo, s.n., 1995.

CORAZZA FILHO, E. C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4^a. ed. São Paulo: Plásticos em Revista, 1995.

França, D. C., Bezerra, E. B., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. Hydrolytic and thermal degradation of PCL and PCL/bentonite compounds. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 618-627, 2016.

FREITAS JUNIOR, N.F. **Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2004.

LA MANTIA, F.P. Handbook of polymer degradation. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p.405-14, 1999.

ROA, J.P.B.; FAUSTINO, P.B.; MANO, V.; FELIX, E.B.; SILVA, M.E.S.R.; FILHO, J.S.F. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli (3-Hidroxibutirato) e Poli (ϵ -Caprolactona). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 3, p. 221-226, 2010.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p.

SINHA RAY, S. & OKAMOTO, M. Polymer/Layered silicate nanocompósitos: a Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2005.

VOLGELSANGER, N.; FORMOLO, M.C.; PEZZIN, A.P.T.; SCHNEIDER, A.L. S.; FURLAN, S.A.; BERNADO, H.P.; PEZZIN, S.H.; PIRES, A.T.N.; DUEK, E.A. R. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxiobutirato)/Poli(ϵ -Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. **MaterialsResearch**, v. 6, nº 3, 359-365, 2003.

UTRACKI, L. A. **PolymerBlendsHandbook**, v.1. London: Academic Publisher, 2002.

SOBRE A ORGANIZADORA:

Marcia Regina Werner Schneider Abdala: Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-64-2

