

**Efeito do recozimento nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas da PCL**  
**Annealing effect on the PCL mechanical, thermal and thermomechanical properties**  
**Efecto de recocido sobre las propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas del**  
**PCL**

Recebido: 01/12/2020 | Revisado: 08/12/2020 | Aceito: 14/12/2020 | Publicado: 15/12/2020

**Edson Antonio dos Santos Filho**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4718-8250>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: [edson.a.santos.f@gmail.com](mailto:edson.a.santos.f@gmail.com)

**Carlos Bruno Barreto Luna**

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2441-7439>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: [brunobarretodemaufcg@hotmail.com](mailto:brunobarretodemaufcg@hotmail.com)

**Danilo Diniz Siqueira**

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3533-513X>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: [danilodinizsiqueira@gmail.com](mailto:danilodinizsiqueira@gmail.com)

**Edcleide Maria Araújo**

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4906-864X>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: [edcleide.araujo@ufcg.edu.br](mailto:edcleide.araujo@ufcg.edu.br)

**Renate Maria Wellen**

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3565-7366>

Universidade Federal da Paraíba, Brasil

E-mail: [wellen.renate@gmail.com](mailto:wellen.renate@gmail.com)

**Resumo**

A demanda do mercado por polímeros biodegradáveis tem aumentado rapidamente, e a policaprolactona (PCL) aponta como opção interessante para indústria e a comunidade científica. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico de recozimento nas propriedades mecânicas (impacto, tração, flexão e dureza), termomecânicas (temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de amolecimento Vicat (TAV)) e

térmicas (calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)), em corpos de prova injetados da PCL. Obteve-se aumento no módulo elástico, na resistência à tração, na dureza Shore D, na HDT, na TAV e na estabilidade térmica da PCL após tratamento térmico à 50°C. Enquanto, decréscimos foram verificados na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura. No geral, o recozimento aumentou o desempenho da PCL e pode ser considerado como próspera metodologia na manipulação de propriedades almejadas para aplicações específicas.

**Palavras-chave:** Policaprolactona (PCL); Tratamento térmico; Propriedades.

### **Abstract**

Biodegradable polymers market has rapidly increased, and polycaprolactone (PCL) has arisen as interesting option for the polymer industry and the scientific community. The present work aimed to evaluate the annealing effect on mechanical (impact, tensile, flexural and hardness), thermomechanical (thermal deflection temperature (HDT) and Vicat softening temperature (VST)) and thermal properties (differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG)) in PCL injected specimens. Elastic modulus, tensile strength, Shore D hardness, HDT, VST and thermal stability were improved after annealing at 50 °C; whereas impact strength and elongation at break decreased. Summing up, annealing improved PCL performance and can be considered as prosperous methodology to handle targeted properties for specific applications.

**Keywords:** Polycaprolactone (PCL); Annealing; Properties.

### **Resumen**

El mercado de polímeros biodegradables ha aumentado rápidamente y la policaprolactona (PCL) ha surgido como una opción interesante para la industria de los polímeros y la comunidad científica. El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el efecto de recocido sobre las propiedades mecánicas (impacto, tracción, flexión y dureza), termomecánicas (temperatura de deflexión térmica (HDT) y temperatura de ablandamiento Vicat (VST)) y térmicas (calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG)) en muestras inyectadas con PCL. El módulo elástico, la resistencia a la tracción, la dureza Shore D, HDT, VST y la estabilidad térmica se mejoraron después del recocido a 50°C; mientras que la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura disminuyeron. En general, el recocido ha aumentado el rendimiento del PCL y puede considerarse como una metodología próspera en la manipulación de propiedades deseadas para aplicaciones específicas.

**Palabras clave:** Policaprolactona (PCL); Recocido; Propiedades.

## 1. Introdução

Um dos grandes problemas no uso de materiais poliméricos é o impacto ambiental causado pelo seu descarte inapropriado (Rossino et al., 2019; Luna et al., 2019a; Heidbreder et al., 2019). Polímeros sintéticos obtidos a partir de derivados do petróleo, apresentam lenta decomposição quando dispostos em lixões. Estes polímeros são estáveis, podendo permanecer intactos por décadas ou centenas de anos após o seu descarte no meio ambiente, causando sérios problemas ambientais (Marinho et al., 2018; Moharir et al., 2019; Okan et al., 2019; Luna et al., 2015). Nos últimos anos, há uma crescente preocupação em relação às questões ambientais e, conseqüentemente, aumentou o número de pesquisas na área de polímeros biodegradáveis (Coltelli et al., 2019; Ausejo et al., 2019; Xu et al., 2018; Palsikowski et al., 2018).

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser decompostos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Brito et al., 2011). Dentre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos tem-se o poli(ácido láctico) (PLA), poli(hidroxibutirato) (PHB) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (Luna et al., 2019b). Esses polímeros surgiram como uma nova classe de materiais ecologicamente corretos, com possibilidade de redução do impacto ambiental (Silva et al., 2014; Siqueira et al., 2019).

A PCL é um polímero sintético, derivado do petróleo, biodegradável, biocompatível, com alta flexibilidade e hidrofóbico (Reul et al., 2017; Siqueira et al., 2018). A PCL é semicristalina com um ponto de fusão ( $T_m$ ) entre 59 e 64 °C, com capacidade de formar blendas e copolímeros compatíveis com outros polímeros. Apresenta interesse industrial para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade de polímeros convencionais (Campos et al., 2010). Por essas características, a PCL tem chamado atenção da comunidade científica e da indústria, visando ampliar a faixa de aplicação e, ao mesmo tempo, analisar a viabilidade em misturas com os polímeros commodities (Morais et al., 2019a; Bezerra et al., 2019a; Han et al., 2018). Estudos sobre o desenvolvimento de biocompósitos e blendas poliméricas, utilizando a PCL são encontrados na literatura científica, com ênfase nas propriedades mecânicas (Bezerra et al., 2015; Achla et al., 2017; Siqueira et al., 2020), térmicas (Rusu et al., 2006; Silva et al., 2019), reológicas (Arraiza et al., 2007; Jeon et al., 2018), morfológicas (Salehiyan et al., 2015; Bezerra et al., 2019b) e

enxertia com grupos reativos (Morais et al., 2019b; Siqueira et al., 2017), sendo amplamente discutidas. Contudo, não foram observados estudos na literatura científica sobre o feito do tratamento térmico da PCL após moldagem por injeção, configurando, assim, um ponto relevante a ser explorado. Ao submeter o polímero semicristalino a um ciclo térmico, pode-se modificar sua microestrutura e, portanto, as suas propriedades mecânicas e térmicas (Oyama, 2009).

Merabet et al. (2019) investigaram o efeito do tratamento térmico na estrutura e na resistência ao impacto do polipropileno isotático (iPP). O tratamento térmico diminuiu a resistência ao impacto e a cristalinidade do iPP na temperatura de têmpera de 20 °C. Lima et al. (2019) avaliaram o efeito tratamento térmico nas propriedades de bioblendas de poli (ácido láctico)/estireno-etileno-butileno-estireno, foi reportado aumento da resistência ao impacto, atribuído à ordenação do PLA, e diminuição das tensões internas. Pereira e Morales (2014) verificaram que o recozimento aumentou a HDT e temperatura Vicat do PLA devido ao aumento no grau de cristalinidade. Entretanto, foi sugerida ocorrência de degradação conduzindo a baixo desempenho mecânico.

Neste trabalho, os efeitos do recozimento na PCL foram investigados, resultados de propriedades mecânicas (impacto, tração, flexão e dureza), termomecânicas (HDT, TAV) e térmicas (DSC e TG) foram assumidos como indicadores. Esse trabalho contribui para suporte do banco de dados literário e tecnológico de novos usos e aplicações da PCL.

## **2. Metodologia**

### **Materiais**

A Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), comercializada com o código Capa® 6500, com peso molecular (Mn) de  $47500 \pm 2000$  g/mol (THF, 25°C) e índice de fluidez (IF) de 28 g/10 min (190°C/2,16kg), na forma de pellets e fabricada pela Perstorp Winning.

### **Métodos**

#### ***Moldagem por injeção***

As amostras foram confeccionadas em uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 207C Golden Edition, para a obtenção de corpos de prova de impacto, tração, flexão e HDT, segundo as normas ASTM D256, ASTM D638, ASTM D790 e ASTM D648,

respectivamente. Os corpos de prova de tração foram do tipo I, com 12,95 mm de largura e 3,2 mm de espessura. Os corpos de prova de impacto tinham dimensões de 12,6 de largura e 3,2 mm de espessura. Os corpos de prova de Flexão e HDT apresentavam dimensões de 12,9 mm de largura, 3,3 mm de espessura e 125,5 mm de comprimento. As condições de moldagem dos corpos de prova são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova.

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Pressão de injeção (bar)	800
Perfil de temperatura (°C)	110, 110, 110, 110, 110
Temperatura do molde (°C)	20
Tempo de resfriamento no molde (s)	25
Pressão de recalque (bar)	500

Fonte: Própria.

### ***Tratamento Térmico***

Após o processo de moldagem por injeção, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 40 e 50°C, durante 4 horas e 30 minutos, respectivamente, em uma estufa à vácuo. A Figura 1 apresenta um fluxograma da obtenção dos corpos de prova e, subsequentemente, o tratamento térmico.

**Figura 1.** Fluxograma da obtenção dos corpos de prova (1) e, posteriormente, o tratamento térmico (2).



Fonte: Própria.

### ***Caracterização dos Materiais***

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado em corpos de prova entalhados, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5,5 J, operando com martelo de 2,75 J, em temperatura ambiente ( $\sim 23^{\circ}\text{C}$ ). Os resultados foram analisados com uma média de sete corpos de prova.

O ensaio de tração foi realizado em corpos de prova injetados, segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaios universal da marca EMIC DL 2000, com velocidade de 50 mm/min e célula de carga de 20 kN, em temperatura ambiente ( $\sim 23^{\circ}\text{C}$ ). Os resultados foram analisados com uma média de sete corpos de prova.

O ensaio de flexão foi realizado em uma máquina de ensaio universal da marca EMIC DL 2000, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de flexão em três pontos, com uma velocidade de 2 mm/min, separação entre os apoios de 40 mm e célula de carga de 20 kN. Os resultados foram analisados com uma média de sete corpos de prova.

A determinação da resistência à penetração foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, em um durômetro Shore "D", com uma carga de 50 N controlada por molas calibradas por meio de indutores padronizados para o durômetro. Os resultados foram

analisados com uma média de sete penetrações.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, com uma tensão de 455 kPa e taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a amostra ser defletida 0,25 mm. Os resultados foram analisados com uma média de três corpos de prova.

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat foi realizado segundo a norma ASTM D1525, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a agulha penetrar 1 mm nos corpos de prova. Os resultados foram analisados com uma média de três corpos de prova.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um aparelho DSC-Q20 da TA Instruments. O ensaio foi realizado partindo-se de 30 até 200°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 50 mL/min, atmosfera de nitrogênio e empregando 5 mg de amostra.

As análises de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento simultâneo TG/DSC da TA Instruments SDT Q600, empregando cerca de 5 mg de amostra, com razão de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 100 mL/min, partindo-se da temperatura de 30 até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio.

### **3. Resultados e Discussão**

#### ***Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

Os parâmetros de DSC coletados para PCL antes e após recozimento estão apresentados na Tabela 2, enquanto na Figura 2 estão às curvas de DSC.

Na Tabela 2, observa-se que as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) da PCL não foram alteradas significativamente com o tratamento térmico, independentemente da temperatura utilizada, 40 ou 50°C. Acréscimo na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) foi verificado, sendo mais pronunciado em 50°C, com aumento na intensidade e na largura do pico de fusão, indicando que a cristalinidade global após tratamento térmico aumentou, em comparação à PCL não recozida. A energia necessária para fundir os cristais aumentou 12%, possivelmente conduzindo à maior estabilidade térmica, conforme resultados de termogravimetria (TG), na Figura 3.

Verifica-se aumento no grau de cristalinidade com o recozimento, devido ao aprimoramento na organização estrutural. Essa constatação tem sido relatada na literatura (Merabet et al., 2019; Glontin et al., 1981), indicando que o tratamento térmico melhora o

processo de cristalização das fases amorfa e desordenada, conduzindo ao aumento na cristalinidade. Promovido pelo aprimoramento dos mecanismos de locomoção macromolecular, o grau de cristalinidade tende a aumentar e, conseqüentemente, a dureza, o módulo elástico e a resistência à tração aumentam.

**Tabela 2.** Parâmetros de fusão e de cristalização da PCL antes e após o tratamento de recozimento.

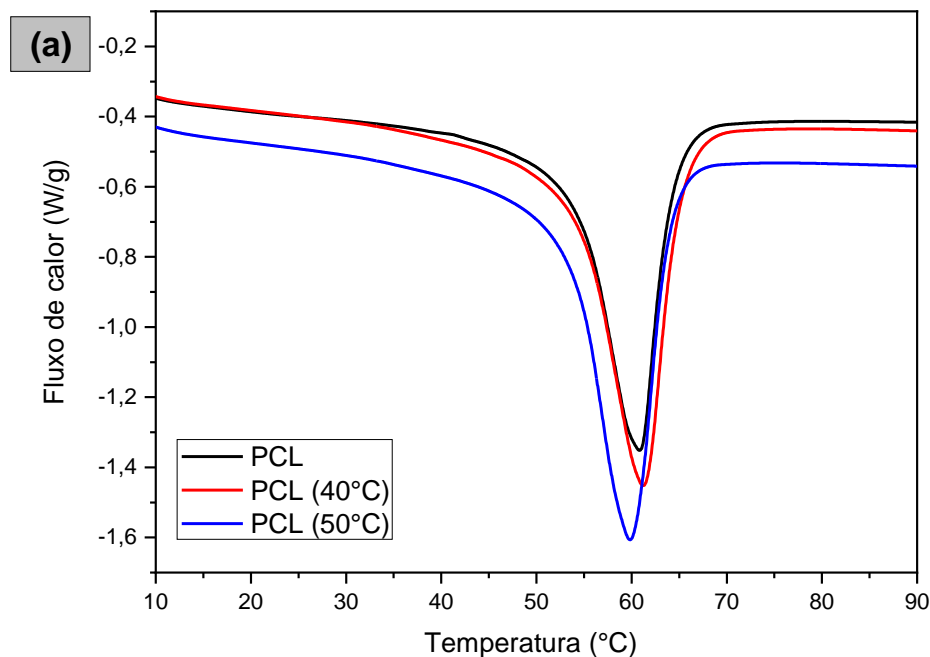
Amostra	T <sub>c1</sub> (°C)	T <sub>c2</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL	23.1	-	61.2	49.1	33.6
PCL (40°C)	24.7	30.6	61.2	51.7	35.4
PCL (50°C)	24.8	30.8	60.0	57.9	39.6

\*T<sub>m</sub> = Temperatura do pico de fusão; ΔH<sub>m</sub> = Entalpia de fusão; X<sub>c</sub> = Grau de cristalinidade, calculado por  $X_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m\ 100\%}} \right) \times 100\%$ , onde ΔH<sub>m 100%</sub> = Entalpia de fusão da PCL com 100% de cristalinidade,

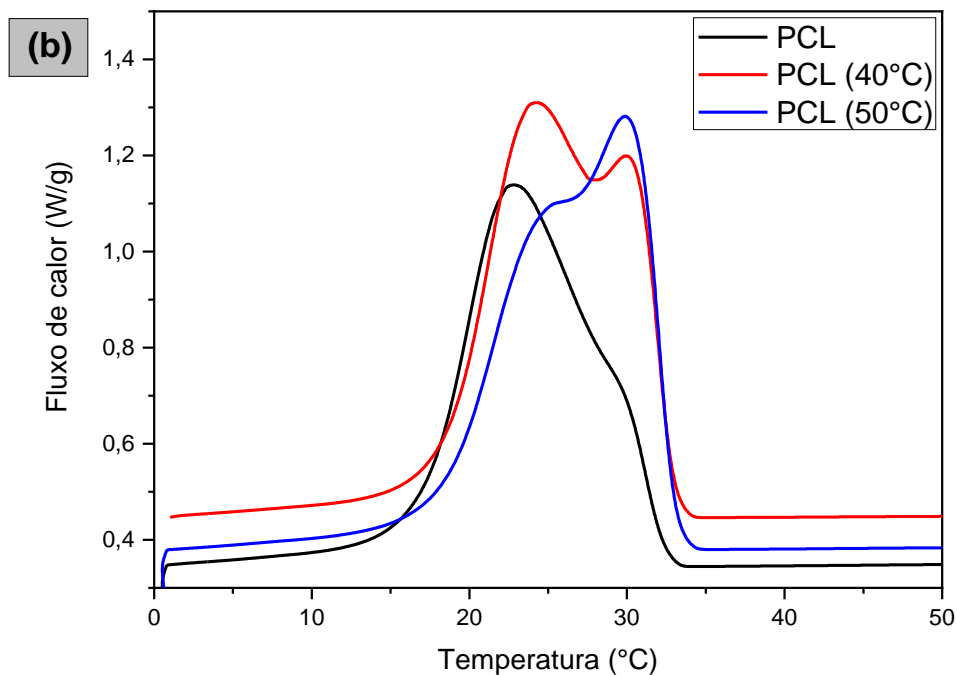
146 J/g (Vogelsanger et al., 2003)

Fonte: Própria

**Figura 2.** Curvas DSC para a PCL antes e após o tratamento de recozimento: (a) temperatura de fusão e (b) temperatura de cristalização.







Fonte: Própria.

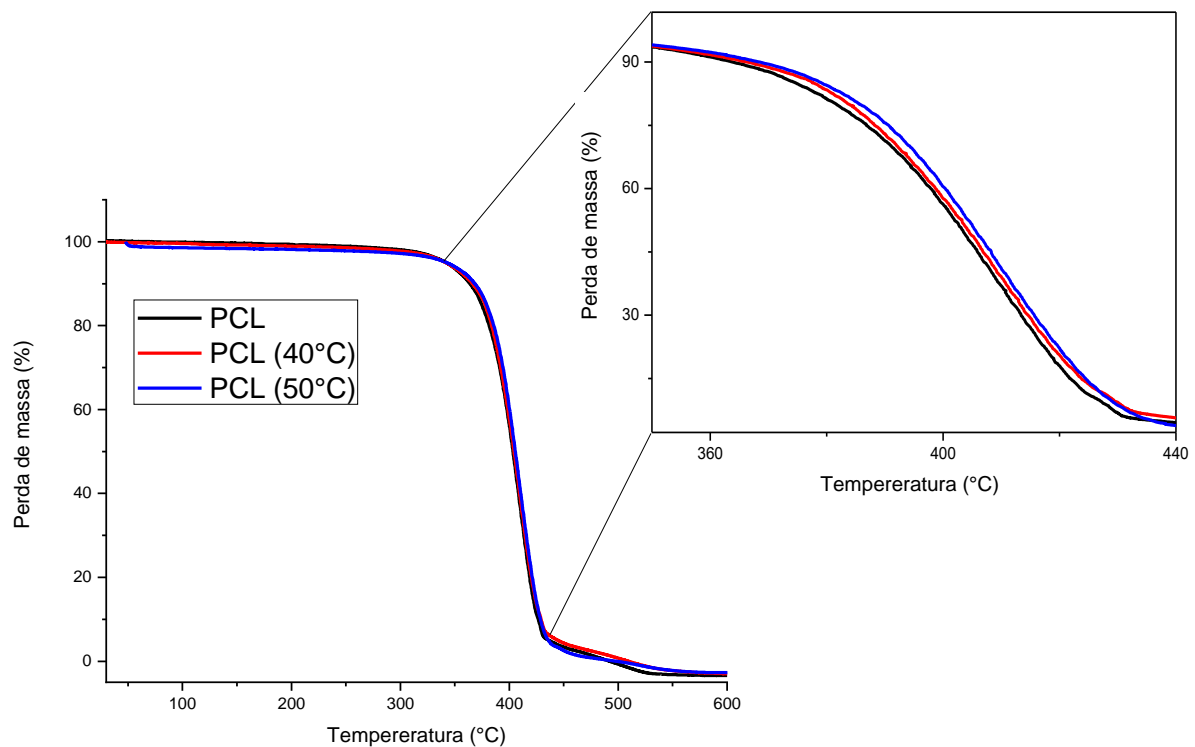
Nas curvas de DSC da Figura 2, observa-se um único pico endotérmico em torno de 61°C, valor típico encontrado para fusão da PCL. Na Figura 2 (b), picos complexos são observados durante a cristalização da PCL. É possível a coexistência de uma população distinta de cristais, com diferentes velocidades de cristalização ( $T_{c1}$  e  $T_{c2}$ ). Esse fenômeno pode estar relacionado a uma cristalização secundária, com a formação de cristais em diferentes regiões no interior de um esferulito, como reportado na literatura (Yang et al., 2005). Durante a cristalização secundária ocorre o aperfeiçoamento dos cristalitos. Componentes de menor cristalizabilidade podem ser rejeitados da frente de crescimento do cristal dando origem à sólidos de menor cristalinidade, verificados em curvas de DSC através de um ombro ou pico complexo (Lemstra et al., 1974). Ao aumentar a temperatura de recozimento para 50°C, uma modificação na intensidade dos picos cristalinos é observada, com uma redução do pico  $T_{c1}$ .

### ***Termogravimetria (TG)***

A termogravimetria foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica da PCL, sob influência do recozimento. A Figura 3 ilustra as curvas de TG. Observa-se que a PCL, independentemente do tratamento térmico, apresentou apenas um estágio de decomposição,

em temperatura acima de 320°C, ou seja, entre 320 – 440 °C, o que garante a boa estabilidade térmica. As curvas de TG apresentam uma única etapa de decomposição, indicando que a degradação térmica macromolecular ocorre por apenas um mecanismo. Em relação ao recozimento, observa-se um leve deslocamento da curva TG para temperaturas mais altas, indicando uma sutil elevação na estabilidade térmica, corroborando com a entalpia de fusão apresentada em DSC.

**Figura 3.** Curvas TG's da PCL em função do tratamento térmico.



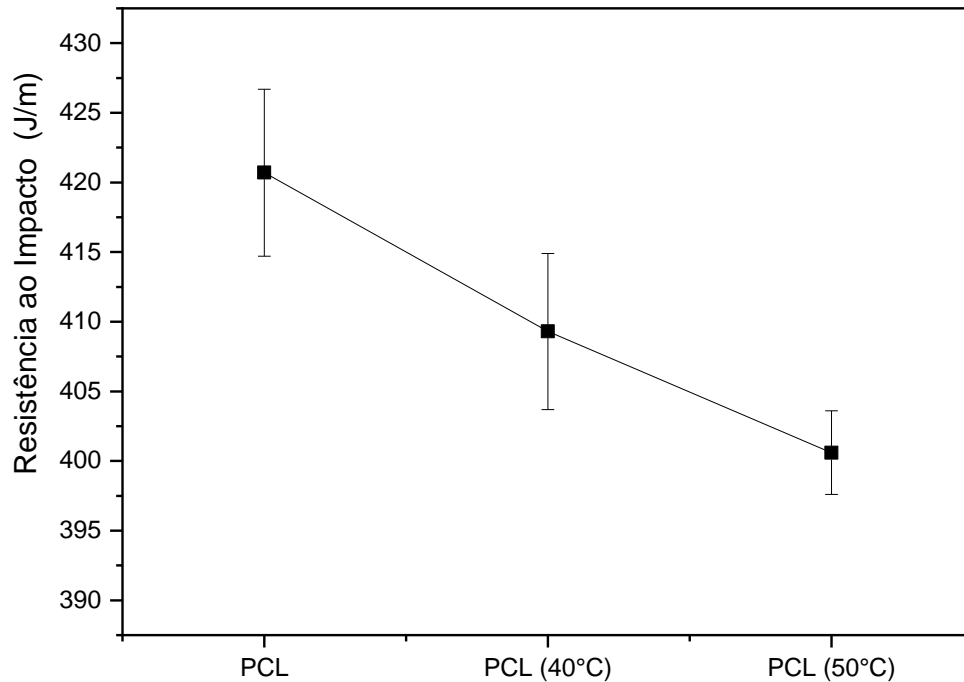
Fonte: Própria.

### ***Resistência ao Impacto***

A Figura 4 mostra os resultados de resistência ao impacto para PCL. Antes do recozimento, observa-se alta resistência ao impacto, em decorrência das características elastoméricas, promovendo alta capacidade de dissipação de energia. Em relação aos efeitos do recozimento, é verificado decréscimo na resistência ao impacto, sugerindo uma redução na mobilidade molecular da PCL que possui maior cristalinidade quando recozida (Tabela 2). A literatura (Bessel et al., 1975) reporta a dependência da resistência ao impacto com a cristalinidade em amostras de poliamida 6, uma vez que alto grau de cristalinidade (> 40%) gera um material com tendência mais frágil, enquanto que valores inferiores promovem

comportamento mais dúctil.

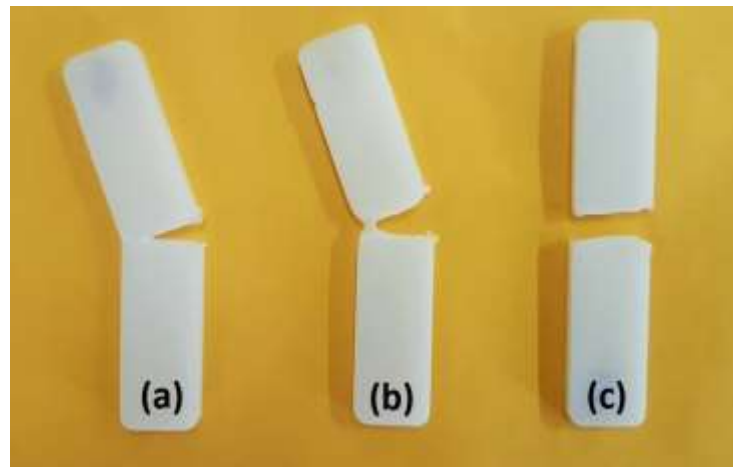
**Figura 4.** Resistência ao impacto Izod da PCL em função do tratamento térmico.



Fonte: Própria.

A Figura 5 mostra o aspecto de fratura das amostras em função do tratamento térmico de recozimento. A PCL não tratada termicamente apresenta uma alta tenacidade, uma vez que não fraturou completamente durante o teste de impacto, como mostra a Figura 5(a). Há claras evidências de um mecanismo de fratura mais dúctil, ou seja, com uma deformação plástica mais visível, justificando a maior resistência ao impacto. Claramente, pode-se observar que a evolução do tratamento na PCL tendeu a fragilizar, com uma redução gradual no nível de deformação plástica. A PCL sob tratamento com 40°C não fraturou completamente durante o teste, porém apresentou um menor ligamento conectando a mostra, em comparação com a PCL não tratada. Quando a severidade do tratamento térmico é de 50°C ocorreu a fratura total da amostra, o que confirma a menor capacidade de absorção de energia. Portanto, a resistência ao impacto da PCL apresentou um comportamento de fratura dependente do grau de cristalinidade que se desenvolveu durante o tratamento térmico.

**Figura 5.** Comportamento de fratura das amostras do teste de impacto da PCL: (a) sem tratamento térmico; (b) tratamento térmico de 40°C; (c) tratamento térmico de 50°C.



Fonte: Própria.

### ***Resistência à Tração***

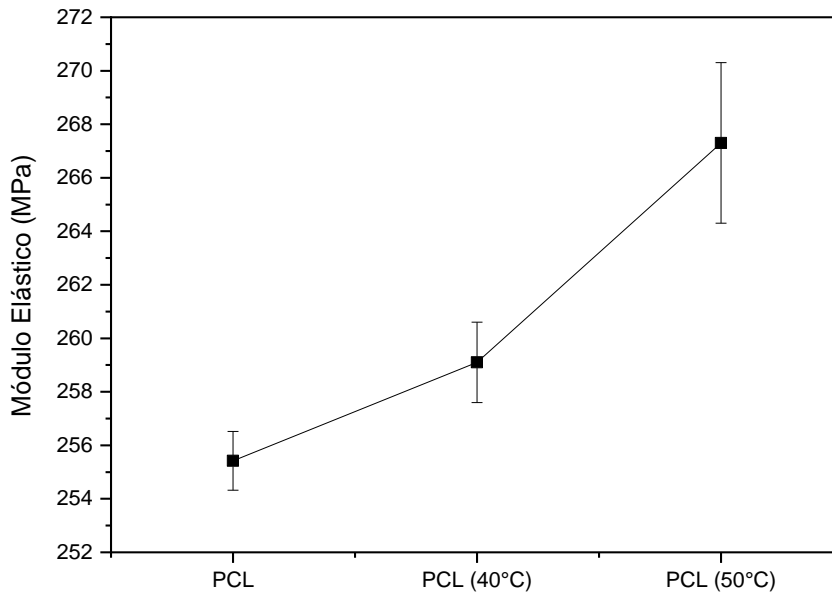
A Figura 6 (a) apresenta os valores médios do módulo de elasticidade da PCL, antes e após o tratamento de recozimento. O módulo de elasticidade aumenta com a temperatura de recozimento. Os mecanismos avaliados neste experimento estão relacionados com baixa deformação, onde sob esforço as moléculas são estendidas, voltando ao estado original com liberação da tensão, são deformações recuperáveis, ou seja, sem quebra de ligações. Conforme observado nos resultados de DSC, a cristalinidade da PCL aumenta com o recozimento, o que significa maior empacotamento molecular, e maior restrição de movimento, o que promove aumento da energia necessária para deformação e, portanto, maior módulo de elasticidade (Aurrekoetxea et al., 2001).

A Figura 6 (b) mostra o comportamento da resistência máxima sob tração para as amostras de PCL, semelhante ao observado na Figura 6 (a), amostras recozidas apresentaram maior resistência à tração. Os mecanismos de deformação molecular são impedidos/dificultados, necessitando de maior esforço para deformarem (Harris e Lee, 2008). O aumento da organização estrutural com maior empacotamento impede a livre movimentação das cadeias poliméricas, conduzindo para sistemas menos flexíveis, porém mais resistentes.

A Figura 6 (c) ilustra os resultados para o alongamento na ruptura da PCL. Nesse experimento, são avaliados os mecanismos de deformação elástica (reversíveis) em união aos mecanismos de deformação plástica (irreversíveis) que culminam em quebra de ligações intra

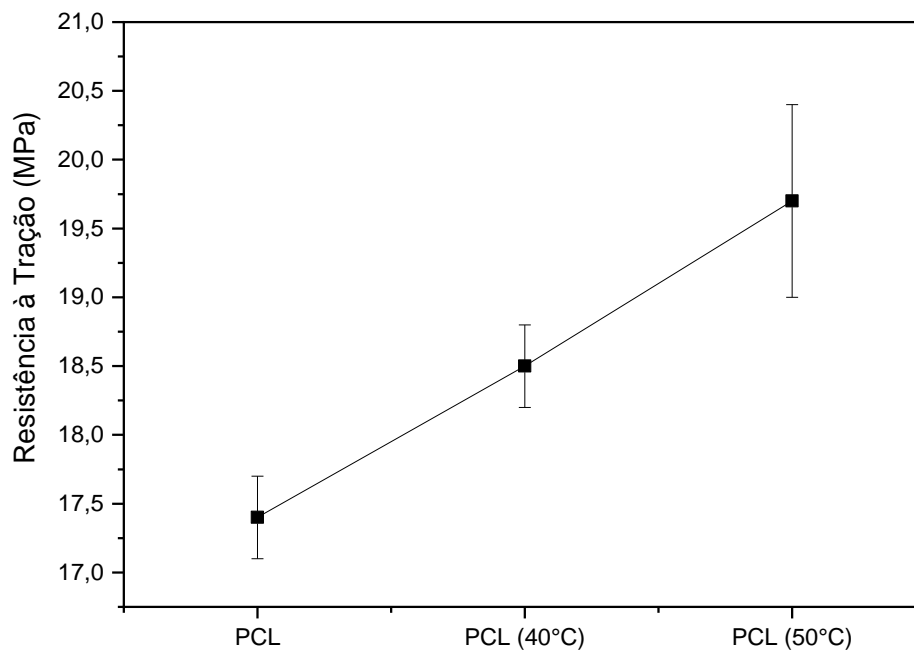
e intermoleculares. A PCL recozida apresentou significativa redução no alongamento, ou seja, a fratura acontece com menores graus de deformação, caracterizando um aumento na fragilidade, o que concorda com os resultados de impacto.

**Figura 6(a).** Módulo elástico sob tração da PCL em função do tratamento térmico.



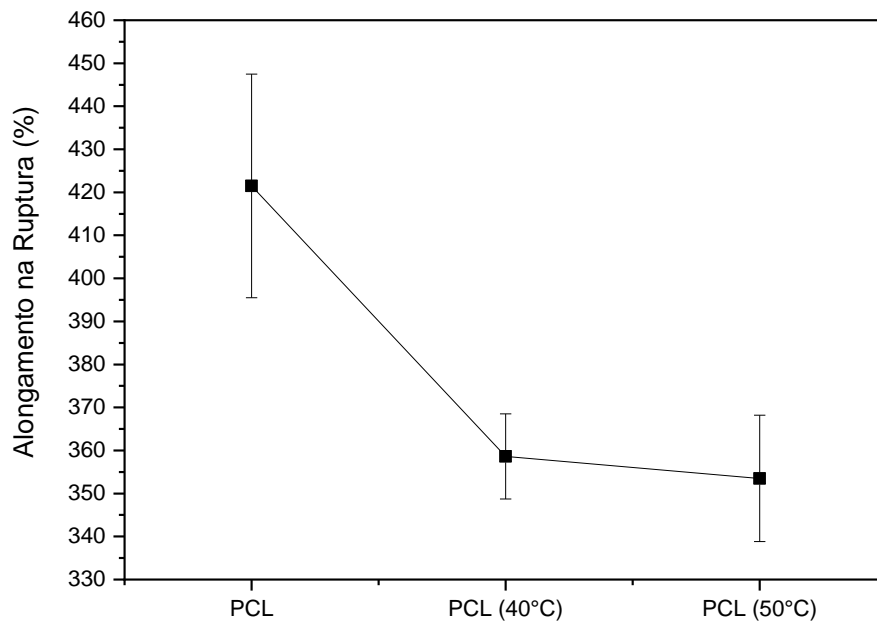
Fonte: Própria.

**Figura 6(b).** Resistência à tração da PCL em função do tratamento térmico.



Fonte: Própria.

**Figura 6(c).** Alongamento na ruptura da PCL em função do tratamento térmico.

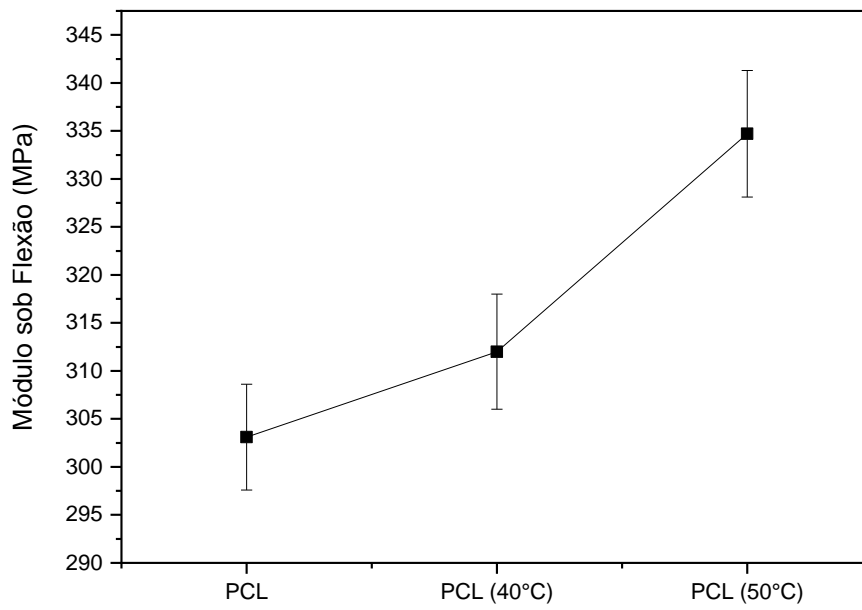


Fonte: Própria.

### ***Resistência sob Flexão***

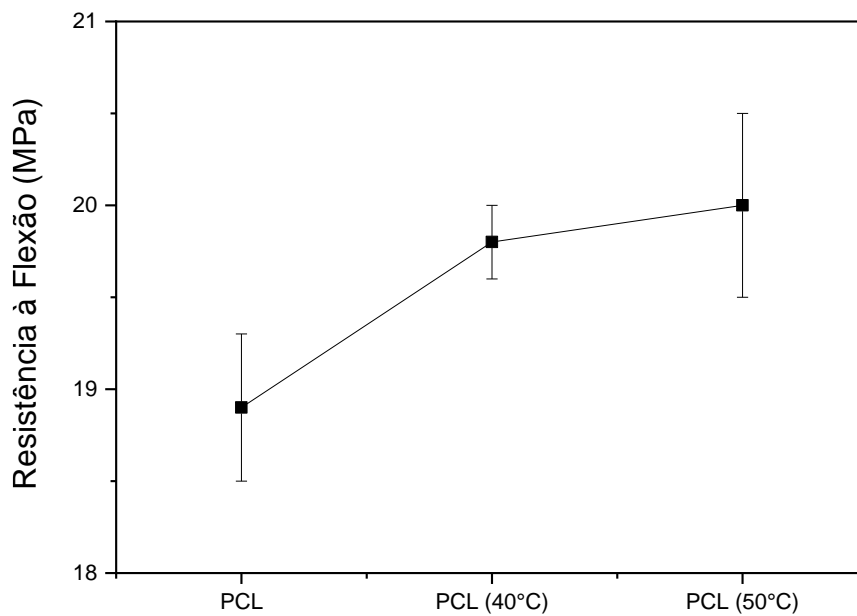
As Figuras 7 (a) e 7 (b) apresentam os resultados de módulo elástico e resistência sob flexão das amostras de PCL, antes e após tratamento térmico de recozimento. Verifica-se que antes do recozimento a PCL apresenta o menor módulo elástico e menor resistência sob flexão, em decorrência da maior flexibilidade, conforme verificado no ensaio sob tração. Após recozimento, o módulo elástico e a resistência sob flexão aumentam, sugere-se que mecanismos similares agem durante os ensaios de tração e flexão, ou seja, aumento da ordenação molecular, aumento da cristalinidade, densificação das fases cristalinas e amorfas, diminuição e restrição dos movimentos moleculares, o que conduz ao aumento do esforço necessário para promover deformações e, portanto, aumento do módulo elástico e da resistência sob flexão.

**Figura 7(a).** Módulo elástico sob flexão da PCL em função do tratamento térmico.



Fonte: Própria.

**Figura 7(b).** Resistência à flexão da PCL em função do tratamento térmico.

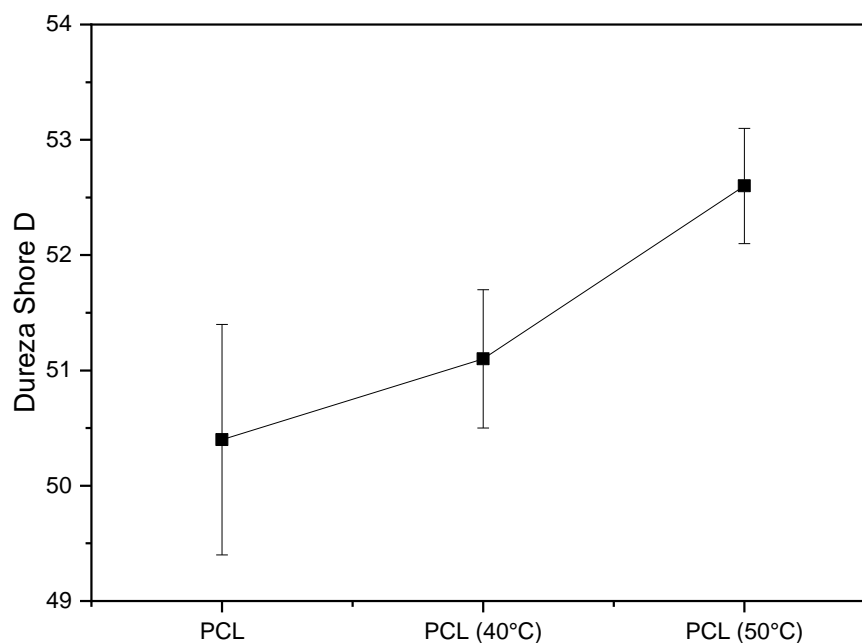


Fonte: Própria.

### ***Dureza Shore D***

A dureza Shore D é um teste que avalia a dureza superficial de polímeros, geralmente, com o aumento no grau de cristalinidade, a superfície impõe uma maior resistência a penetração. A Figura 8 mostra os resultados do ensaio de dureza Shore D da PCL, antes e após tratamento térmico de recozimento. Antes do recozimento a PCL possui menor dureza Shore D, devido a sua maior flexibilidade. O recozimento conduziu ao aumento na dureza, sendo mais evidente à 50°C, resultado do efeito simultâneo entre o aumento no grau de cristalinidade e maior módulo elástico.

**Figura 8.** Dureza Shore D da PCL em função do tratamento térmico de recozimento.



Fonte: Própria.

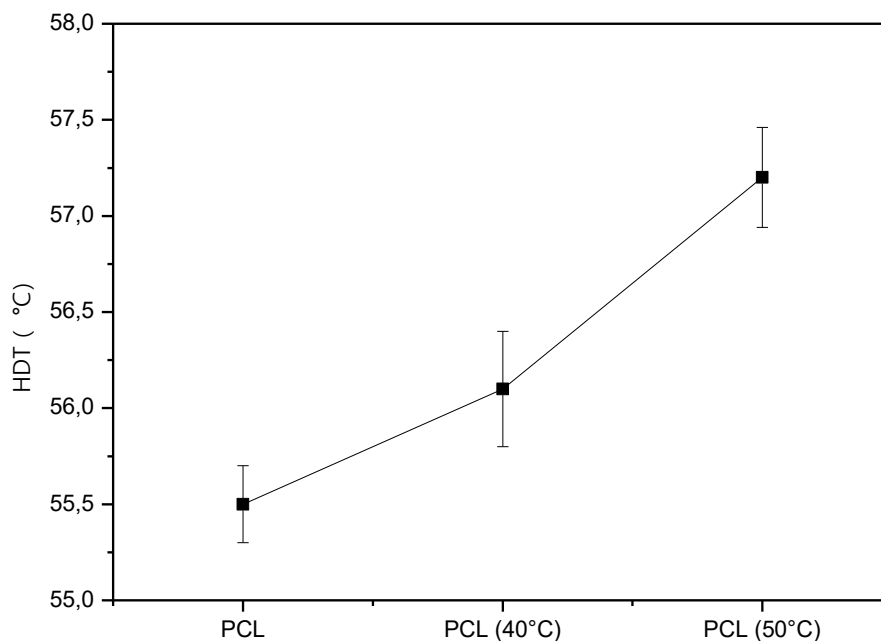
### ***Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)***

A viabilidade de aplicação dos polímeros em temperaturas acima da ambiente pode ser simulada por meio da temperatura de deflexão térmica (HDT) (Luna et al., 2019c). A HDT é frequentemente usada como uma medida da capacidade de um material suportar tensões de curto prazo sob temperaturas elevadas (Rusayyis et al., 2018). Por isso, essa análise é de grande importância, pois se trata de uma técnica muito utilizada em peças da indústria automobilística (Luna et al., 2019d).



A HDT da PCL em função do tratamento térmico está ilustrada na Figura 9. Inicialmente a HDT da PCL é 55,5 °C, com o recozimento a HDT aumenta e passa a ser 57,5 °C, embora discreto pode ser assumido como uma elevação na resistência termomecânica, corroborando com as propriedades mecânicas e térmicas mencionadas. O aumento na HDT possibilita o aprimoramento tecnológico, por aumentar a estabilidade dimensional de peças quando submetidas a elevadas temperaturas e tensões. Similar estudo foi realizado com o poliácido lático (PLA) que apresentou maior HDT após recozimento, atribuído à cristalização do PLA e, portanto, estrutura mais compacta (Lima, 2016; Ferreira et al., 2019).

**Figura 8.** Temperatura de deflexão térmica da PCL em função do tratamento térmico.

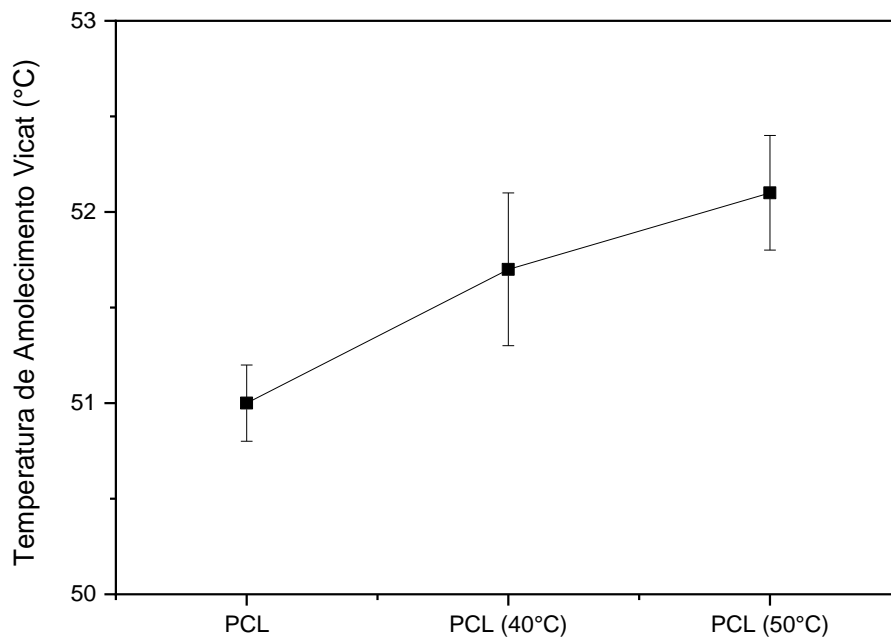


Fonte: Própria.

### ***Temperatura de Amolecimento Vicat***

A temperatura de amolecimento Vicat é considerada uma medida importante para caracterizar a resistência termomecânica do material. A Figura 8 mostra os resultados da TAV da PCL, em função do tratamento térmico. Similar à HDT, acréscimo na TAV é verificado quando a PCL é submetida ao tratamento térmico, com tendência de aumento linear, resultante das alterações morfológicas relacionadas com a ordenação molecular, as quais conduziram para o aumento da cristalinidade e estabilidade térmica (Perego e Cella, 2010).

**Figura 9.** Temperatura de amolecimento Vicat da PCL em função do tratamento térmico.



Fonte: Própria.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas da PCL foi investigado. O aumento da temperatura do tratamento térmico na PCL tornou as amostras mais cristalinas, indicando que ocorreu modificação na organização estrutural, e, como consequência, acréscimo em praticamente todas as propriedades mecânicas, exceção na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura. Aumentos na HDT e na TAV foram favorecidos com o tratamento térmico, impactando em ganhos na resistência termomecânica. Conclui-se que tratamentos térmicos podem ser positivamente utilizados na PCL, são ferramentas de controle para alteração de propriedades, visando aplicações específicas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à UFCG pela infraestrutura dos laboratórios, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro. Prof. Edcleide Araújo e Prof. Renate Wellen são bolsistas do CNPq.

## Referências

- Achla, Maiti, S. N., & Jacob, J (2017). Post-yield fracture correlations to morphological and micromechanical response of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31 (5), 575-597.
- Arraiza, A. L., Sarasua, J. R., Verdu, J., & Collin, X (2007). Rheological behavior and modeling of thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(L-lactide). *International Polymer Processing*, 22 (5), 389-394.
- Ausejo, J. G., Pérez, J. G., Balart, R., Lagarón, J. M., & Cabedo, L (2019). Effect of the addition of sepiolite on the morphology and properties of melt compounded PHBV/PLA blends. *Polymer Composites*, 40 (1), 156-168.
- Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M.A., Urrutibeascoa, I., & MasPOCH, M.L (2001). Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, 36 (11), 2607–2613.
- Bessel, T.J., Hull, D., & Shortall, J.B (1975). The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *Journal of Materials Science*, 10 (6), 1127–1136.
- Bezerra, E. B., França, D. C., Morais, D. D. S., Silva, I. D. S., Siqueira, D. D., & Araújo, E. M (2019). Compatibility and characterization of Bio-PE/PCL blends. *Polímeros*, 29 (2), e2019022.
- Bezerra, E. B., França, D. C., Morais, D. D. S., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R (2019). Toughening of bio-PE upon addition of PCL and PEGAA. *REM, Int. Eng. J.*, 72 (3), 469-478.
- Bezerra, E. B., França, D. C., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., Rosa, M F., & Oliveira, A. D. (2015). Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)/Nanolínter. *REMAP*, 10 (1), 16-20.

Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *REMAP*, 6 (2), 127-139.

Campos, A., Marconato, J. C., & Franchetti, S. M. M. (2010). Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume. *Polímeros*, 20 (4), 295-300.

Coltelli, M. B., Mallegni, N., Rizzo, S., Cinelli, P., & Lazzeri, A. (2019). Improved impact properties in poly(lactic acid) (PLA) blends containing cellulose acetate (CA) prepared by reactive extrusion. *Materials*, 12 (1), 1-20.

Ferreira, E. S. B., Luna, C. B. B., Araújo, E.M., Siqueira, D.D., & Wellen, R. M. R. (2019). Polypropylene/wood powder composites: Evaluation of PP viscosity in thermal, mechanical, thermomechanical, and morphological characters. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. Epub ahead of print 09 October 2019. DOI: 10.1177/0892705719880958.

Glontin, M., Rahalkar, R. R., Hendra, P. J., Cudby, M. E. A., & Willis, H. A. (1981). Some crystallization kinetics of isotactic polypropylene. *Polymer*, 22 (6), 731-735.

Han, J. L., Lai, S. M., & Chiu, Y. T. (2018). Two-way multi-shape memory properties of peroxide crosslinked ethylene vinyl-acetate copolymer (EVA)/polycaprolactone (PCL) blends. *Polymers Advanced Technologies*, 29 (7), 2010-2024.

Harris, A. M. & Lee, E. C. (2008). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal Applied Polymer Science*, 107 (4), 2246-2255.

Heidbreder, L. M., Bablok, I., Drews, S., & Menel, C. (2019). Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions. *Science of The Total Environment*, 668 (6), 1077-1093.

Jeon, J. S., Han, D. H., & Shin, B. Y. (2018). Improvements in the rheological properties, impact strength, and the biodegradability of PLA/PCL blend compatibilized by electron-beam irradiation in the presence of a reactive agent. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1 (1), 5316175.

Lemstra, P. J., Schouten, A. J., & Challa, G. (1974). Secondary crystallization of isotactic polystyrene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 12 (8), 1565-1574.

Lima, J. C. C., Araújo, E. A. G., Agrawal, P. & Mélo, T. J. A. (2019). PLA/SEBS bioblends: Influence of SEBS content and of thermal treatment on the impact strength and morphology. *Macromolecular Symposia*, 383 (1), 1700072.

Lima, J. C. C. (2016). Blendas de poli (ácido láctico) com copolímero tribloco de estireno-etileno/butileno- estireno. Masters dissertation, Federal University of Campina Grande, Paraíba, Brazil, p. 125.

Luna, C. B. B., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2019a). Tailoring PS/PPrecycled blends compatibilized with SEBS. Evaluation of rheological, mechanical, thermomechanical and morphological characters. *Materials Research Express*, 6 (7), 075316.

Luna, C. B. B., Siqueira, D. D., Ferreira, E. S. B., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2019b). Reactive compatilization of PCL/WP upon addition of PCL-MA. Smart option for recycling industry. *Materials Research Express*, 6 (12), 125317.

Luna, C. B. B., Ferreira, E. S. B., Siqueira, D. D., Silva, W. A., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2019c) Tailoring performance of PP/HIPS/SEBS through blending design. *Materials Research Express*, 6 (11), 115321.

Luna, C. B. B., Siqueira, D. D., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2019d) Tailoring PS/PPrecycled blends compatibilized with SEBS. Evaluation of rheological, mechanical, thermomechanical and morphological characters. *Materials Research Express*, 6 (7), 075316.

Luna, C. B. B., Silva, D. F., & Araújo, E. M. (2015) Estudo do comportamento de blendas de poliamida 6/resíduo de borracha da indústria de calçados. *Revista Univap*, 20(36), 98-110.

Marinho, V. A. D., Almeida, T. G., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2018). Aditivção e biodegradação de compósitos PHB/babaçu. *REMAP*, 13 (1), 37-41.

Merabet, S., Rouanah, F., & Fois, M. (2019). Heat treatment of isotactic polypropylene: the effect of free quenching from the melt state. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24 (4), 313-325.

Moharir, R. V., & Kumar, S. (2019) Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 208 (1), 65-7620.

Morais, D. D. S., França, D. C., Araújo, E. M., Carvalho, L. H., Wellen, R. M. R., Oliveira, A. D., & Mélo, T. J. A. (2019). Tailoring PS/PCL blends: characteristics of processing and properties. *REM, Int. Eng. J.*, 72 (1), 87-95.

Morais, D. D. S., Siqueira, D. D., Luna, C. B. B., Araújo, E. M., Bezerra, E. B., & Wellen, R. M. R. (2019). Grafting maleic anhydride onto polycaprolactone: influence of processing. *Materials Research Express*, 6 (5), 055315.

Okan, M., Aydin, H. M., & Barsbay, M. (2019). Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 94 (1), 8-21.

Oyama, H. T. (2009). Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer*, 50 (3), 747-751.

Perego, G., & Cella, G. D. (2010). Mechanical Properties, in: Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, John Wiley & Sons.

Pereira, R. B., & Morales, A. R. (2014) Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros*, 24 (2), 198-202.

Palsikowski, P. A., Kuchnier, C. N., Pinheiro, I. F., & Morales, A. R. (2018). Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (1), 330–341.

Reul, L. T. A., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2017). Características reológicas e térmicas de compósitos policaprolactona/babaçu. *REMAP*, 12 (3), 174-182.

Rossino, L. S., Oliveira, R. C., Ferreira, R., Moreto, J. A., Manfrinato, M. D., & Paiva, J. M. F. (2019) Estudo comparativo da resistência à flexão da madeira plástica, fibra de madeira de densidade média, pinus e polipropileno submetidos aos condicionamentos de secagem, saturação de umidade e radiação UV. *REMAP*, 14 (1), 11-18.

Rusu, M., Ursu, M., & Rusu, D. (2006). Poly(vinyl chloride) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends for medical use. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 19 (2), 173-190.

Rusayyis, M. A. B., Schiraldi, D., & Maia, J. (2018). Property/morphology relationships in SEBS- compatibilized HDPE/poly (phenylene ether) blends. *Macromolecules*, 51 (16), 6513-6523.

Salehiyan, R., Yussuf, A. A., Hanani, N. F., Hassan, A., & Akbari, A. (2015) Polylactic acid/polycaprolactone nanocomposite: Influence of montmorillonite and impact modifier on mechanical, thermal, and morphological properties. *Journal of Elastomers & Plastics*, 47 (1), 69-87.

Silva, M. C., Oliveira, S. V., & Araújo, E. M. (2014) Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. *REMAP*, 9 (2), 112-117.

Silva, I. D. S., Jaques, N. G., Barros, J. J. P., Almeida, D. E. O., Lima, E. P. N., Araújo, R. N., Cerqueira, G. R. C., Pereira, C. A. B., Silva, A. F. P., Nepomuceno, N. C., Cesario, L. V., Siqueira, D. D., & Wellen, R. M. R. (2019) Clever use of PCL as kinetic controller in PBT/PCL blends. *Materials Research Express*, 6 (11), 115313.

Siqueira, D. D., Luna, C. B. B., Ferreira, E. S. B., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2020). Tailored PCL/Macaíba fiber to reach sustainable biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (5), 9691-9708.

Siqueira, D. D., Luna, C. B. B., Araújo, E. M., Ferreira, E. S. B., & Wellen, R. M. R. (2019). Biocomposites based on PCL and macaiba fiber. Detailed characterization of main properties. *Materials Research Express*, 6(9), 095335.

Siqueira, D. D., Luna, C. B. B., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., França, D. C., & Wellen, R. M. R. (2018). Efeito das variáveis reacionais na síntese de um polímero biodegradável funcionalizado: PCL-g-MA. *Matéria (Rio J.)*, 23 (4), e-12252.

Siqueira, D. D., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., Luna, C. B. B., & Wellen, R. M. R. (2017). Otimização da funcionalização de um polímero biodegradável utilizando planejamento fatorial. *REMAP*, 12 (3), 192-198.

Vogelsanger, N., Formolo, M.C., Pezzin, A. P. T., Schneider, A. L. S., Furlan, S. A., Bernardo, H.P., Pezzin, S.H., Pires, A. T., & Duek, E. A. R. (2003). Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(e-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. *Materials Research*, 6 (3), 359-365.

Yang, H., Yin, W., Zhang, X., Cai, Z., Wang, Z., & Cheng, R. (2005). Observation of the concentric diffractive banding on the spherulites of poly(ethylene oxide) by a dynamic method. *Journal Applied Polymer Science*, 96 (6), 2454-2458.

Xu, Z., Dai, X., & Chai, X. (2018) Effect of influent pH on biological denitrification using biodegradable PHBV/PLA blends as electron donor. *Biochemical Engineering Journal*, 131 (3), 24-30.

#### **Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Edson Antonio dos Santos Filho – 25%

Carlos Bruno Barreto Luna – 25%

Danilo Diniz Siqueira – 20%

Edcleide Maria Araújo – 15%

Renate Maria Wellen – 15%