

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

RECICLAGEM DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS MULTICAMADAS

Felipe Dantas Barbosa

São Carlos-SP
2022

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

RECICLAGEM DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS MULTICAMADAS

Felipe Dantas Barbosa

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lidiane Cristina Costa

São Carlos-SP
2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Elza e José Luiz, pelo suporte e companheirismo.

VITAE DO CANDIDATO

Barachel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felipe Dantas Barbosa, realizada em 28/04/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza (FEI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é um dos resultados de uma longa jornada. Uma jornada que se iniciou graças aos meus pais que sempre me suportaram de maneira incansável em tudo que me propus a realizar, incluindo este trabalho. Além deles, muitas pessoas contribuíram de maneira direta e indireta para a conclusão deste trabalho e deixo aqui meu muito obrigado a alguns deles.

Muito obrigado à Prof^a. Dr^a. Lidiane Cristina Costa pela orientação neste trabalho, pela incrível dedicação, apoio intelectual e amizade durante estes anos.

Muito obrigado aos meus amigos, da graduação, pós-graduação e da vida. Vocês tornam os desafios da vida muito mais leves.

Muito obrigado à Dow Brasil, pela flexibilidade para que eu pudesse desenvolver esse trabalho de mestrado alinhado aos objetivos estratégicos da companhia. Algumas pessoas que foram chaves para o sucesso desse projeto: Jorge Gomes, João Gargalaka, Marcelo Cantu, Angels Domenech e Nicolas Mazzola.

Muito obrigado ao time de técnicos da Dow, dos laboratórios de Jundiaí e nos Lake Jackson, Texas, EUA pelo suporte na produção do filme multicamadas e pela caracterização dos filmes planos. Muito obrigado aos técnicos do DEMa-UFSCar pela ajuda no processo de reciclagem em escala laboratorial do filme multicamadas e produção dos filmes planos. Muito obrigado os técnicos do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM/UFSCar, São Carlos pelo suporte na moagem e análise de microscopia eletrônica de varredura dos filmes.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Certamente, essa jornada não termina por aqui.

RESUMO

Um grande paradoxo foi criado no desenvolvimento de embalagens plásticas flexíveis para alimentos cada vez mais eficientes. Por um lado, o desperdício de comida é evitado através da utilização de embalagens multicamadas e multimateriais que possuem funcionalidades que aumentam a vida útil e conservam o produto até seu consumo. Por outro lado, estas embalagens introduzem desafios técnicos para a reciclagem mecânica devido a imiscibilidade entre seus componentes. Este trabalho avaliou o processo de reciclagem e o uso de um agente compatibilizante como solução técnica para a destinação após o uso de filmes de embalagens com polímeros imiscíveis como polietileno (PE), poliamida (PA) e copolímero aleatório de etileno álcool vinílico (EVOH). Filmes planos reciclados compatibilizados ou não foram produzidos a partir do processamento do filme multicamadas por mistura reativa em uma extrusora dupla rosca para obter-se uma blenda imiscível com bom desempenho físico-mecânico que possa ser empregada em aplicações de alto valor percebido. A presença de grupos funcionais foi avaliada, seja ela advinda do agente de compatibilização ou do adesivo de coextrusão, utilizado para unir as camadas discretas de polímeros imiscíveis durante a produção do filme multicamadas. Os filmes planos foram caracterizados com relação a morfologia e propriedades reológicas, térmicas, termo-dinâmica-mecânicas e mecânicas. A morfologia obtida entre as diferentes formulações foi de matriz contínua com uma fase dispersa tipo núcleo-casca, onde o EVOH encapsula a fase de PA. A incorporação de compatibilizante mostrou-se eficiente para reduzir o tamanho de partícula da fase dispersa e tensão interfacial entre os componentes. As propriedades mecânicas dos filmes planos sugerem que existe uma concentração ótima de compatibilizante entre 2,5 e 5% em massa. Mostrou-se ainda que o adesivo de coextrusão utilizado durante na produção do filme multicamadas possui grupos funcionais disponíveis e promove um efeito de compatibilização durante o processo de reciclagem do filme multicamadas.

Palavras chaves: embalagem multicamadas; reciclagem; compatibilização reativa

MULTILAYER FLEXIBLE PACKAGING RECYCLING

ABSTRACT

Packaging industry is facing an important paradox in flexible plastic packaging for fresh food. While, food waste is avoided using multilayer and multi-material structures with barrier properties, that increase shelf life and preserve the product until its consumption, these packaging structures introduce important technical challenges for mechanical recycling due to the immiscibility between its components. This work aimed to assess the recyclability and the use of a compatibilization agent as a technical solution for end-of-life of a multilayer flexible films with immiscible polymers such as polyethylene (PE), polyamide (PA) and random copolymer of ethylene vinyl alcohol (EVOH). Recycled cast films with or without compatibilization agent were produced from the processing of multilayer film through a reactive extrusion in a twin-screw extruder to obtain an immiscible polymer blend with good physical-mechanical performance that can be used in high value packaging applications. The presence of reactive groups was evaluating being either originated from the compatibilizer or in the adhesive polymer, used to join the discrete layers of immiscible polymers during the production of multilayer film. Cast films were characterized in regarding its to morphology, rheological, thermal, thermo-dynamic-mechanical and mechanical properties. The morphology obtained in all formulations was a continuous matrix with a dispersed phase of the core-shell type, where EVOH encapsulates PA phase. The incorporation of compatibilizer proved to be efficient to reduce the particle size of the dispersed phase and the interfacial tension between the components. The mechanical properties of cast films suggest that there was an optimal concentration of compatibilizer between 2.5 and 5% in weight. Results also indicated that the coextrusion adhesive used during the production of multilayer film contained functional groups that were available to promote a compatibilization effect during the recycling process of multilayer film.

Keywords: Multilayer packaging; Recycling; reactive compatibilization

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE ASSUNTOS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
3.1 EMBALAGENS E FILMES MULTICAMADAS	7
3.2 MATERIAIS PARA EMBALAGEM.....	8
3.2.1 Polietileno.....	9
3.2.1.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	10
3.2.1.2 Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL).....	12
3.2.1.3 Polietileno enxertado com Anidrido Maleico.....	13
3.2.2 EVOH	14
3.2.3 Poliamida.....	17
3.2.4 Reações entre PE-g-AM/PA e PE-g-AM/EVOH	18
3.3 BLENDS POLIMÉRICAS	20
3.3.1 Blendas poliméricas binárias.....	20
3.3.2 Blendas poliméricas ternárias	30
3.4 DETERMINAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL A PARTIR DE MEDIDAS REOLÓGICAS	37
3.5 DESAFIOS DA RECICLAGEM MECÂNICA	43
3.5.1 Reciclagem de filmes flexíveis.....	44

4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	MATERIAIS	47
4.1.1	Polietileno	47
4.1.2	Compatibilizante	47
4.1.3	Poli (etileno-co-álcool vinílico)	48
4.1.4	Copolímero de poliamida 6/6,6	48
4.2	MÉTODOS	48
4.2.1	Extrusão de filmes multicamadas com PE, PA e EVOH	48
4.2.2	Microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente	49
4.2.3	Reciclagem do filme multicamadas e multimateriais	50
4.3	CHARACTERIZAÇÃO	52
4.3.1	Composição química	52
4.3.2	Propriedades Térmicas	53
4.3.3	Propriedades Reológicas	54
4.3.3.1	Reometria rotacional de placas paralelas	54
4.3.3.2	Análise Térmica-dinâmico-mecânica – DMTA	54
4.3.4	Propriedades Mecânicas	55
4.3.4.1	Ensaio sob tração	55
4.3.4.2	Resistência a propagação de rasgo Elmendorf	55
4.3.4.3	Resistência a queda livre de dardo	56
4.3.4.4	Resistência à perfuração	57
4.3.5	Propriedades ópticas	57
4.3.6	Morfologia	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	CHARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	61
5.1.1	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	61
5.1.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	66
5.1.3	Reometria rotacional de placas paralelas	70
5.2	CHARACTERIZAÇÃO DO FILME MULTICAMADAS PE/PA/EVOH	72
5.2.1	Microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente	72
5.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	74

5.2.3	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	75
5.3	MODELOS TEÓRICOS PARA PREVISÃO DA MORFOLOGIA AO SISTEMA TERNÁRIO PE/EVOH/PA.....	77
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PLANOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS COMPONENTES INDIVIDUAIS E RECICLAGEM DO FILME MULTICAMADAS PE/PA/EVOH	81
5.4.1	Morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
5.4.2	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	90
5.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	92
5.4.4	Caracterização reológica.....	97
5.4.5	Determinação da tensão interfacial	100
5.4.6	Caracterização térmica-dinâmico-mecânica.....	112
5.4.7	Caracterização mecânica	118
5.4.7.1	Resistência à tração.....	119
5.4.7.2	Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf.....	125
5.4.7.3	Resistência à queda livre do dardo	126
5.4.7.4	Resistência à perfuração.....	128
5.4.8	Propriedades ópticas.....	129
6	CONCLUSÃO	135
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação de polietilenos de acordo com a sua densidade. Adaptado de (ASTM INTERNATIONAL, 2020).	9
Tabela 3.2. Propriedades do EVOH em função da concentração de etileno. Adaptado de Kuraray (KURARAY, 2013).	16
Tabela 4.1. Composição em massa do filme multicamadas produzido por extrusão de filmes tubulares.	49
Tabela 4.2. Composições dos filmes planos produzidos a partir do filme multicamadas M-PE/PA/EVOH	51
Tabela 4.3. Composições dos filmes planos produzidos a partir dos materiais individuais, onde 1P corresponde ao primeiro processamento e 2P corresponde ao segundo processamento dos filmes planos.	52
Tabela 4.4. Entalpia de fusão para polímeros hipoteticamente 100% cristalinos.	53
Tabela 5.1. Temperaturas de fusão cristalina e grau de cristalinidade ($\chi^c\%$) dos componentes do filme multicamadas.	70
Tabela 5.2. Razão de viscosidade dos componentes da matriz e fase dispersas em função da taxa de cisalhamento a 220°C.	72
Tabela 5.3. Espessuras e temperaturas de fusão cristalina observadas para as camadas do filme de espessura total de 100 μm	73
Tabela 5.4. Valores obtidos na literatura para γ , $-d\gamma/dT$ e x_p para os componentes individuais da blenda ternária.	77
Tabela 5.5. Tensões superficiais e componentes polares e dispersivas dos componentes individuais do filme multicamadas, calculadas a 220°C.	78
Tabela 5.6. Tensão interfacial entre os polímeros utilizados no filme multicamadas a 220°C	78
Tabela 5.7. Diâmetro médio mínimo ($D_{n,\text{min}}$), Diâmetro médio máximo ($D_{n,\text{máx}}$), a razão de aspecto ($D_{n,\text{máx}}/D_{n,\text{min}}$) e área média das partículas de PA6/6,6 dos filmes planos.	87
Tabela 5.8 Transições térmicas obtidas através de DSC para os filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais.	97

Tabela 5.9. Propriedades físicas e viscoelásticas utilizadas para o cálculo do tempo de relaxação da fase dispersa τF para o filme 1P-PE/PA/EVOH.....	106
Tabela 5.10. Tempos de relaxação auxiliares obtidos a partir do espectro de relaxação para os componentes puros, filme multicamadas e filmes planos produzidos e raios volumétricos Rv , numérico Rn e a distribuição de partículas $D = Rv/Rn$ obtidos para os filmes planos.	110
Tabela 5.11 Tensão interfacial dos filmes planos obtidos a partir dos dados de módulo de armazenamento G' utilizando diferentes modelos de emulsões e a área das partículas de PA6/6,6 obtidas através das imagens de MEV	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Estruturas típicas de embalagem flexível de elevada barreira a gases com 5 em (I) e 7 em (II) camadas.	8
Figura 3.2. Mecanismo de propagação de cadeia na polimerização por radical livre.....	10
Figura 3.3. Mecanismo de inserção de ramificação longas na polimerização por radicais livres (PEACOCK, 2000).....	11
Figura 3.4 Mecanismo de formação de ramificações curtas na polimerização por radicais livres (PEACOCK, 2000).....	11
Figura 3.5. Estrutura química do anidrido maleico	14
Figura 3.6. Reação de enxertia do ácido maleico em uma cadeia de polietileno. Adaptado de (SPALDING; CHATTERJEE, 2016).....	14
Figura 3.7. Estrutura química do copolímero aleatório de etileno álcool vinílico	15
Figura 3.8. Permeabilidade ao oxigênio de 29%-mol EVOH em função da umidade relativa (MOKWENA; TANG, 2012; MURAMATSU et al., 2003).	17
Figura 3.9. Estruturas químicas das PA-6 e PA-6,6 e respectivos monômeros. Adaptado de (MCKEEN, 2017).	17
Figura 3.10. Representação da reação entre um polietileno funcionalizado com ácido maléico e (a) aminas em finais de cadeias e em (b) amidas ao longo da cadeia de uma poliamida. Adaptado de (JIANG; FILIPPI; MAGAGNINI, 2003).	19
Figura 3.11. Representação esquemática da reação entre PE-g-AM e EVOH. Adaptado de (WANG et al., 2007).....	20
Figura 3.12. Representação esquemática das propriedades de uma blenda entre os polímeros A e B em função de sua composição em diferentes condições de miscibilidade. Adaptado de (BROWN, 2014).....	22
Figura 3.13. Representação esquemática do desenvolvimento da morfologia de blends imiscíveis no estado fundido com a presença ou não de um agente compatibilizante. Adaptado de (ITO, 2006).	25
Figura 3.14. Representação das morfologias mais comuns em blends poliméricas imiscíveis. Adaptado de (MACOSKO, 2000).....	27

Figura 3.15. Micrografias obtidas através de MEV de blendas (a) 70/30 PEBD/PA-6 e (b) 65/30/5 PEBD/PA-6/PEBD-g-AM. Adaptado de (JURKOWSKI; KELAR; CIESIELSKA, 1998).....	28
Figura 3.16. Microfotografias obtidas por MEV das blendas PEAD/EVOH/SEBS-g-AM (a) 50/50/0 e (b) 63/32/5. Adaptado de (KALFOGLOU; SAMIOS; PAPADOPOULOU, 1998).....	30
Figura 3.17. Representação esquemática de (a) molhamento completo e (b) molhamento parcial entre as fases em uma blenda ternária hipotética A-B-C. Adaptado de (RAVATI; FAVIS, 2010).	31
Figura 3.18. Representação esquemática das três possíveis estruturas de fases em uma blenda ternária em equilíbrio. Em (a) fases B e C separadas; (b) fase C é encapsulada pela fase B; (c) a fase B é encapsulada pela fase C. Adaptado de (GUO et al., 1997)	32
Figura 3.19. Micrografias de MEV da superfície de blendas ternárias PEAD/PA-6/EVOH (75/12.5/12.5) atacadas com n-propanol/água destilada SEM com (a) 0%, (b) 1.5% e (c) 6% de compatibilizante PEAD-g-AM. Adaptado de (RASTIN et al., 2015).	35
Figura 3.20. Efeito da concentração de compatibilizante no tamanho de partícula (D_n) da fase dispersa em blendas ternárias de PEAD/PA-6/EVOH (75/12,5/12,5). Adaptado de (RASTIN et al., 2015).....	36
Figura 4.1. Distribuição de camadas individuais do filme utilizado neste estudo. A espessura total é de 100 μm	49
Figura 4.2. Perfil de extrusão para produção dos filmes planos contendo 4 blocos de condução de 28,5 mm e 1 de 19 mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 blocos de malaxagem à 60° e 12 blocos de malaxagem à 90°. Ainda, 4 blocos de condução de 19 mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido.	50
Figura 4.3. Representação esquemática do corpo de prova utilizado para o ensaio de resistência à propagação de rasgo Elmendorf.....	56
Figura 4.4. Conceito de diâmetros de Feret, diâmetros equivalentes mínimo ($D_{n,\text{min}}$) e máximo ($D_{n,\text{máx}}$)	59

Figura 5.1. Em (a) espectro de infravermelho do PEBD e PEBDL e (b) aumento na região de 1300 a 1400 cm^{-1}	62
Figura 5.2. Espectro de infravermelho do copolímero de poliamida 6 e 6,6.....	63
Figura 5.3. Espectro de infravermelho do EVOH.	64
Figura 5.4. Espectro de infravermelho do ad-PE-AM e c-PE-AM.....	65
Figura 5.5. Sobreposição dos espectros de infravermelho do PEBDL, PEBD, ad-PE-AM e c-PE-AM.....	66
Figura 5.6. Curvas de DSC (resfriamento) dos materiais utilizados na produção do filme multicamadas.....	67
Figura 5.7. Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos materiais utilizados na produção do filme multicamadas.....	67
Figura 5.8. Viscosidade complexa em função da frequência angular obtida a 220°C.	71
Figura 5.9. Imagem da seção transversal do filme multicamada obtida através de microscópio óptico de luz polarizada com estágio a quente.	73
Figura 5.10. Curvas de DSC (resfriamento e segundo aquecimento) do filme multicamadas.	75
Figura 5.11. Espectro de infravermelho obtido no modo de transmitância do filme multicamadas.	76
Figura 5.12. Representação esquemática da morfologia núcleo-casca prevista pelos modelos de coeficiente de espalhamento e de energia interfacial relativa. Adaptado de (KHOSHNOOD; BABAEI, 2018)	80
Figura 5.13. Micrografias de MEV obtidas através da fratura criogênica e ataque químico utilizando ácido fórmico em (a) 1P-PE/PA/EVOH; (b) 2P-PE/PA/EVOH; (c) 1P-PE/PA/EVOH/5C; (d) 2P-PE/PA/EVOH/5C e ataque com mistura de água destilada e n-propanol em (e) 1P-PE/PA/EVOH; (f) 2P-PE/PA/EVOH; (g) 1P-PE/PA/EVOH/5C; (h) 2P-PE/PA/EVOH/5C. Aumento nas micrografias a direita para evidenciar a formação da estrutura de núcleo-casca.....	83
Figura 5.14. Distribuição do diâmetro médio (D_n) das partículas de fases dispersas das blendas PE/PA/EVOH e PE/PA/EVOH/5C resultantes do primeiro e segundo processamento.	84

Figura 5.15. Micrografias de MEV obtidas através da fratura criogênica e ataque químico utilizando ácido fórmico em (a) R-PE/PA/EVOH; (b) R-PE/PA/EVOH/2,5C; (c) R-PE/PA/EVOH/5C; (d) R-PE/PA/EVOH/7,5C (e) R-PE/PA/EVOH/10C e ataque com mistura de água destilada e n-propanol em (f) R-PE/PA/EVOH; (g) R-PE/PA/EVOH/2,5C; (h) R-PE/PA/EVOH/5C; (i) R-PE/PA/EVOH/7,5C (j) R-PE/PA/EVOH/10C. Aumento nas micrografias a direita para evidenciar a formação da estrutura de núcleo-casca.....	88
Figura 5.16. Distribuição do diâmetro médio (D_n) das partículas de fases dispersas dos filmes planos de PE/PA/EVOH com diferentes concentrações de c-PE-AM.....	89
Figura 5.17. Área da partícula da fase dispersa de PA6/6,6 em função da concentração de agente compatibilizante c-PE-AM.....	90
Figura 5.18. Espectros de FT-IR no modo ATR dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais em (a) e do processo de reciclagem em (b) do filme multicamadas.....	91
Figura 5.19. Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b).....	94
Figura 5.20. Curvas de DSC (resfriamento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b)..	95
Figura 5.21 Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b).....	96
Figura 5.22. Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular dos filmes planos produzidos dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b) da reciclagem do filme multicamadas na temperatura de 220°C.....	99
Figura 5.23. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular (ω) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais e da reciclagem do filme multicamadas na temperatura de 220°C	100

Figura 5.24. Espectros de relaxação ponderado dos polímeros puros presentes no filme multicamadas a 220°C. Em (a) todos os componentes e em (b) um aumento para melhor visualização das relaxações de menor magnitude.	104
Figura 5.25. Módulo complexo (G^*) em função da frequência angular estimado a partir do modelo de Palierne para os diferentes cenários de fase dispersa (gotas).	105
Figura 5.26. Espectros de relaxação ponderado dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais (b) da reciclagem do filme multicamadas a 220°C.	109
Figura 5.27. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b) da reciclagem do filme multicamadas.	114
Figura 5.28. Módulo de perda (E'') em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b), da reciclagem do filme multicamadas.	117
Figura 5.29. Tangente de perda em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais (b) da reciclagem do filme multicamadas.	118
Figura 5.30. Resistência à Tração no ponto de ruptura obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos, medido na direção de transversal (DT) medido na direção de máquina (DM).	121
Figura 5.31. Deformação na ruptura em tração obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos: na esquerda, medido na direção de transversal (DT) e na direita, medido na direção de máquina (DM).....	123
Figura 5.32. Esquema do efeito das partículas da fase dispersa alongadas na direção do fluxo elongacional na direção de máquina durante a produção de filmes planos não compatibilizados quando submetidos à esforços de tração em (a) DM e (b) DT e compatibilizados (c) DM e (d) DT.	124
Figura 5.33. Propagação ao rasgo Elmendorf obtida para o filme multicamadas e os filmes planos: na esquerda, medido na direção de transversal (DT) e na direita, medido na direção de máquina (DM).....	126

Figura 5.34. Resistência à queda livre de dardo obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos	127
Figura 5.35. Energia para ruptura na perfuração obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos	129
Figura 5.36. Transmitância obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos.....	131
Figura 5.37. Brilho medido à 45° para o filme multicamadas e para os filmes planos.....	132
Figura 5.38. Aspecto visual dos filmes planos. ® uma marca registrada da The Dow Chemical Company ("Dow") ou empresa afiliada.....	133
Figura 5.39. Opacidade do filme multicamadas e dos filmes planos.....	134

SÍMBOLOS E ABREVIações

PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PS	Poliestireno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PA	Poliamida
EVOH	Copolímero aleatório de etileno álcool vinílico
PE-g-AM	Polietileno enxertado com anidrido maleico
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PVDC	Poli (cloreto de vinilideno)
PVOH	Poli (álcool vinílico)
EMA	Copolímeros de etileno e acrilato de metila
EAA	Etileno e ácido acrílico
PEUBDL	Polietileno de ultra baixa densidade linear
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
SEBS	copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno hidrogenado
BOPP	Polipropileno biorientado
ad-PE-AM	Adesivo de coextrusão de PE-g-AM
c-PE-AM	Compatibilizante de PE-g-AM
UR	Umidade relativa
AM	Anidrido Maleico
DM	Direção de máquina
DT	Direção transversal
RT	Resistência a tração
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIR	Modelo da energia interfacial relativa
RA	Razão de aspecto

FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de reflectância total atenuada
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DMTA	Análise Térmica-dinâmico-mecânica
ΔG_m	Variação da Energia Livre Molar de Mistura
ΔH_m	Variação da Entalpia Molar de Mistura
ΔS_m	Variação da Entropia Molar de Mistura
B	Energia de Interação dos Segmentos dos Polímeros na Mistura
ρ_i	Densidade do componente i
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i
ppr	Partes por resina
D	Diâmetro da partícula da fase dispersa
γ	Tensão interfacial
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
η_m	Viscosidade da matriz
η_d	Viscosidade da fase dispersa
K	Razão de viscosidades da fase dispersa e da matriz
η_0	Viscosidade a taxa de cisalhamento zero
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
λ_{ij}	Coefficiente de espalhamento das fases i na fase j
γ_{ij}	Tensão interfacial entre os componentes i, j
n_i	Número de moles
μ_i	Potencial químico
ΔH_f	Entalpia de Fusão dos Polímeros 100% Cristalinos
ω	Frequência angular
G_m^*	Módulo complexo da matriz
G_d^*	Módulo complexo da fase dispersa
R_i	Raio das gotas da fase dispersa
β_d^*	Módulo de dilatação interfacial complexo
β_s^*	Módulo de cisalhamento interfacial complexo
R_v	Raio volumétrico médio

τ	Tempo de relaxação
τ_F	Tempo de relaxação da forma da fase dispersa
τ_β	Tempo de relaxação do compatibilizante
$H(\tau)$	Espectro de relaxação
$\tau H(\tau)$	Espectro de relaxação ponderado
$-\frac{d\gamma}{dT}$	Coefficiente de temperatura da tensão superficial
x^p	Polaridade superficial
γ^p	Componente polar da tensão superficial
γ^d	Componente dispersiva da tensão superficial
T_f	Temperatura de fusão cristalina
ΔH_f	Entalpia de fusão
$\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}$	Entalpia de fusão para polímero 100% cristalino
$\chi_c \%$	Grau de cristalinidade
η^*	Viscosidade complexa
E'	Módulo de armazenamento dinâmico
E''	Módulo de perda dinâmico
$\tan(\delta)$	Tangente de perda
W_o	menor peso no qual o filme rompeu no ensaio de queda livre do dardo
ΔW	peso diferencial adicionado e subtraído (peso do dardo)
W_f	Resistência a queda livre do dardo
$D_{n,\min}$	Diâmetro mínimo de Feret
$D_{n,\max}$	Diâmetro máximo de Feret

1 INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, os materiais possuem um importante papel no desenvolvimento do homem. A contar da criação do primeiro polímero sintético, o Bakelite em 1907; os inúmeros outros polímeros desenvolvidos nas décadas subsequentes, até o início da produção em massa nas décadas de 40 e 50, nem o mais otimista poderia prever que os polímeros seriam elementos chaves de inovação e contribuiriam com o desenvolvimento e progresso da sociedade (THOMPSON et al., 2009). O termo “plástico” define uma subcategoria da grande classe de materiais poliméricos e são materiais extremamente versáteis utilizados na substituição de materiais tradicionais em um amplo leque aplicações. A indústria de embalagens é um exemplo relevante, onde o vidro, o papel e o metal vêm perdendo espaço para polímeros termoplásticos como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS). Isso pode ser atribuído ao fácil processamento, à grande diversidade de propriedades e à habilidade de adaptar essas propriedades para as mais diversas aplicações (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2018).

Ao mesmo tempo em que o plástico surge como um material que endereça aspectos tecnológicos que garantem importantes desenvolvimentos socioeconômicos, o consumo em massa deste material, sua durabilidade aliados ao descarte incorreto e a falta de um eficiente manejo de resíduos urbanos, levou a criação de uma problemática – a poluição plástica. A poluição plástica deve ser encarada como uma grande falha de sistema global que causa a contaminação de solos e mares, ameaçando a fauna e flora do planeta. De acordo com o relatório de mercado de PlasticsEurope, estima-se que em 2020, a produção mundial de plástico foi de 367 milhões de toneladas. Deste total, estima-se ainda que 40,5% foi utilizado para produção de embalagens (PLASTICSEUROPE, 2021). Importante ressaltar que, mesmo que a vida-útil da embalagem seja curta, o plástico no meio ambiente pode levar séculos para se decompor.

A solução para este complexo problema passa pela colaboração entre diversas esferas da sociedade, desde a indústria, os consumidores, órgãos

reguladores e estados, para alcançar um consumo consciente e sustentável do plástico. Um conceito que vem ganhando significativo destaque atualmente é a economia circular, que coloca um fim à sociedade de descarte, fazendo uma transição do modelo linear de consumo – produção, utilização e descarte – para um modelo circular – que inclui a reutilização e reciclagem de insumos e materiais (EUROPEAN COMMISSION, 2019; “Science-Based Solutions to Plastic Pollution”, 2020). Um dos facilitadores para efetivação desta transição para a economia circular é o processo reciclagem mecânica, onde o plástico pós consumo é submetido a diversos processos como limpeza, triagem e reprocessamento, para ser utilizado como matéria prima novamente. Entretanto, estima-se que 95% do valor do material, utilizado globalmente no setor de embalagens, seja perdido devido ao curto ciclo de vida do material. Isso equivale a perdas anuais de 90 a 120 bilhões de dólares devido à desvalorização do material plástico após a sua utilização. Essa perda pode ser explicada, em parte, pela baixa taxa de reciclagem deste material. Um estudo das Nações Unidas, mostrou que somente 9% de todo o resíduo plástico já produzido globalmente foi reciclado. Cerca de 12% foram incinerados e incríveis 79% foram acumulados em aterros sanitários, lixões ou diretamente no meio ambiente. Ademais, quando reciclado, o material plástico retém apenas 5% de seu valor original. E esse cenário é realidade até para polímeros com alta taxa de reciclagem, como o PET grau garrafa, que apenas 7% de todo volume reciclado é utilizado na produção de garrafas, e assim mantendo seu valor original (EUROPEAN COMMISSION, 2019; UNENVIRONMENT, 2020).

Embalagens flexíveis multicamadas de materiais como PE, poliamida (PA) e copolímero aleatório de etileno álcool vinílico (EVOH) são necessárias em diversas aplicações para garantir a integridade e prolongar a vida útil de produtos frescos como carnes e queijos. Entretanto, essas estruturas introduzem desafios técnicos no processo de reciclagem mecânica para obter-se produtos reciclados de alta qualidade e valor percebido. Isso se dá devido à complexidade das estruturas com diferentes materiais e a impossibilidade de separá-los durante o processo de reciclagem. Portanto, o reprocessamento de tais embalagens leva à produção de blendas poliméricas ternárias e heterogêneas que apresentam

propriedades significativamente distintas das embalagens multicamadas originais, o que pode dificultar a utilização em aplicações que recuperam em totalidade seu valor e inviabiliza a economia circular (EUROPEAN COMMISSION, 2019; MORRIS, 2017; WOOSTER, 2001). Frente a isso, este estudo investigou a viabilidade da reciclagem de embalagens flexíveis multicamadas com polímeros imiscíveis PE, EVOH e PA pelo processo de reciclagem mecânica. Para tanto, um filme multicamadas e multimateriais foi submetido a um reprocessamento, em escala laboratorial, na presença de um agente compatibilizante, polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-AM), reativo com os materiais polares (PA e EVOH) e miscível no PE afim de avaliar as propriedades físico-mecânicas e morfológicas desta blenda ternária imiscível resultante.

2 OBJETIVOS

Este projeto de mestrado teve como objetivo estudar a viabilidade da reciclagem de filmes multicamadas, constituídas dos polímeros imiscíveis polietileno, EVOH e poliamida visando seu emprego em aplicações de alto valor.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Embalagens e filmes multicamadas

Uma das principais funções da embalagem é de conter, proteger e conservar o produto até que o mesmo chegue ao consumidor final. Para tal finalidade, diversos materiais são utilizados, dentre os quais é possível destacar o papel, vidro, metal e plástico. Atualmente, as embalagens plásticas flexíveis são as mais utilizadas no setor alimentício devido a sua excelente eficiência em relação à massa da embalagem/quantidade de produto envasado e sua versatilidade para o desenho de estruturas de acordo com os requisitos do produto a ser armazenado (RUIZ, 2008).

Para estender a vida útil do produto é comum que a embalagem forneça uma barreira a gases como oxigênio e vapor de água, além de proteção à luz. Ademais, a embalagem deve resistir aos esforços mecânicos durante o envase, transporte e armazenamento, nas mais diversas condições tais como um envase em altas temperaturas ou um armazenamento em temperaturas abaixo de 0°C (BERGER, 1969). Enquanto muitas embalagens são produzidas utilizando apenas um material polimérico em uma única camada, torna-se cada vez mais comum, a utilização de filmes com multimateriais distribuídos em diversas camadas para que seja possível combinar diferentes propriedades para atender os requisitos técnicos em um único filme (JR., WAGNER, 2016). Os materiais utilizados podem ser divididos em três grupos:

Polímeros estruturais: Usados no corpo da embalagem para conferir resistência mecânica. Os principais são os polietilenos de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD) e de baixa densidade linear (PEBDL), polipropilenos (PP) homopolímero, copolímero e biorientado, poli (tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliamidas (PA).

Polímeros funcionais: oferecem efeitos funcionais para as embalagens tais como barreira ao oxigênio, umidade, CO₂, odores ou gordura. Os principais são copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), poli (cloreto de vinilideno)

(PVDC), poli (álcool vinílico) (PVOH), poliamidas (PA) e ionômeros tais como copolímeros de etileno e acrilato de metila (EMA) e etileno e ácido acrílico (EAA).

Polímeros especiais: oferecem propriedades especiais como alta propriedade de selagem e adesão entre polímeros imiscíveis e a substratos como filmes finos de alumínio. Os principais são: PEBDL metaloceno, polietileno de ultra baixa densidade linear (PEUBDL), poliolefinas funcionalizadas com grupos reativos (PE-g-AM), copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno e ácido acrílico (EAA) e ionômeros (GHOSH, 2015).

A Figura 3.1 exemplifica uma estrutura de filme flexível em 5 e 7 camadas com diversos materiais. As camadas externas contêm PEBDL que provê resistência mecânica e excelente propriedade de selagem para garantir integridade e hermeticidade da embalagem. As camadas subsequentes são de um polímero especial, PE-g-AM, que possui grupos polares e apolares, responsáveis por unir as camadas de polietileno e poliamida e/ou EVOH, que por sua vez, fornece elevada barreira a gases à embalagem.



Figura 3.1. Estruturas típicas de embalagem flexível de elevada barreira a gases com 5 em (I) e 7 em (II) camadas.

3.2 Materiais para embalagem

A habilidade de adaptar o desempenho dos materiais com requisitos e aplicações específicas é um dos principais fatores que contribuíram para o crescimento do uso de plásticos na indústria de embalagens (RILEY, 2012). A

seguir, será apresentado os principais polímeros utilizados em embalagens flexíveis multicamadas.

3.2.1 Polietileno

O polietileno é o polímero mais simples dentre a classe de poliolefinas e foi sintetizado pela primeira vez, em 1933 por químicos da extinta empresa britânica Imperial Chemical Industries (ICI) (MALPASS, 2010). Posteriormente, em 1939, sua produção comercial deu-se início e devido a propriedades como isolamento elétrico, inércia química e flexibilidade, sua principal aplicação foi em recobrimento de cabos de radares utilizados na segunda guerra mundial (PEACOCK, 2000). Após a guerra, este polímero seguiu sendo estudado e novas arquiteturas moleculares desenvolvidas, tornando-o muito versátil e viabilizando seu emprego em uma ampla gama de aplicações (MARASCHIN, 2001).

De maneira geral, o polietileno é um termoplástico semicristalino cujo o monômero, etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), pode ser polimerizado através da ação de iniciadores e/ou catalizadores (MARASCHIN, 2001). O tipo e condições de polimerização será fator determinante para estrutura molecular e conseqüentemente, das propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de polietileno (ALGHAMDI, 2014). A Tabela 3.1 apresenta a classificação dos tipos de polietileno de acordo com a sua densidade, definido pela a norma ASTM D 833-20a (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Tabela 3.1. Classificação de polietilenos de acordo com a sua densidade. Adaptado de (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Tipo de Polietileno	Densidade (g/cm³)
Polietileno de alta densidade (PEAD)	> 0,940
Polietileno de média densidade (PEMD)	0,926 – 0,940
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	0,919 – 0,925
Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)	0,919 – 0,925

Dentre os tipos de polietileno, na indústria de embalagens flexíveis multicamadas, os mais utilizados são o PEBD e PEBDL. Isso se deve a combinação única de excelentes propriedades mecânicas tais como alongamento sob tração, resistência à perfuração e à propagação de rasgo, com boas propriedades óticas (EMBLEM, 2012)

3.2.1.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O etileno é submetido a um processo de polimerização sob altas pressões para a produção do PEBD. O monômero é, tipicamente, pressurizado a 140 MPa e aquecido em temperaturas entre 180 e 200°C. Faz-se necessário o uso de um iniciador, geralmente oxigênio ou peróxido, para gerar um radical livre que reage com uma molécula de etileno, sendo colocada na cadeia polimérica em crescimento, como mostra a Figura 3.2 (JR., WAGNER, 2016; YAM, 2009).

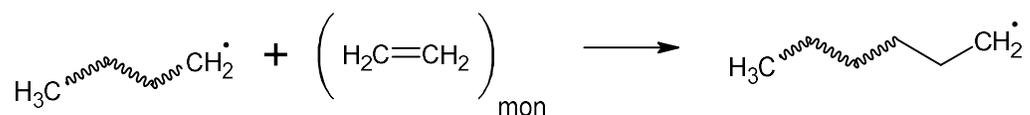


Figura 3.2. Mecanismo de propagação de cadeia na polimerização por radical livre

A Figura 3.3 apresenta a formação de estruturas ramificadas que são formadas devido ao mecanismo de polimerização por radicais livres. Uma molécula de radical livre pode transferir o radical para um átomo de carbono em uma outra cadeia polimérica. O radical livre então irá iniciar o crescimento de outra cadeia polimérica que crescerá no local do radical livre. De maneira geral, uma ramificação é classificada como longa quando é maior que 350 átomos de carbono, pois, o comprimento da ramificação deve possuir de quatro a seis vezes o tamanho mínimo para ocorrer o enrosco molecular (JR., WAGNER, 2016).

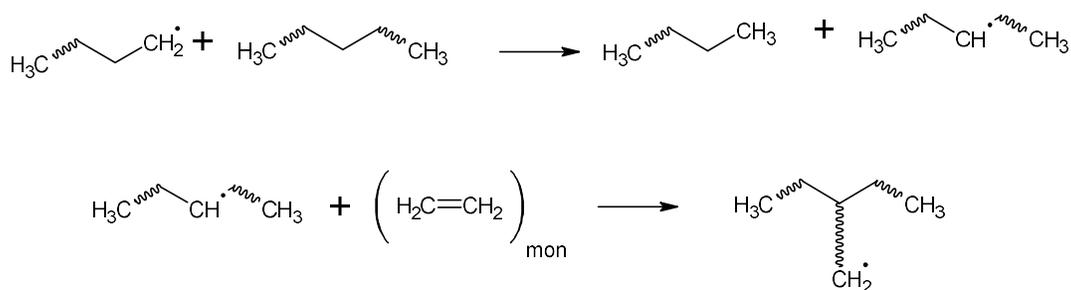


Figura 3.3. Mecanismo de inserção de ramificação longas na polimerização por radicais livres (PEACOCK, 2000).

Ademais das ramificações longas, há ainda a formação das ramificações curtas, como mostrado na Figura 3.4, a formação de uma ramificação butílica (4 átomos de carbono). O centro ativo é transferido através de um mecanismo chamado de “back-biting” (JR., WAGNER, 2016).

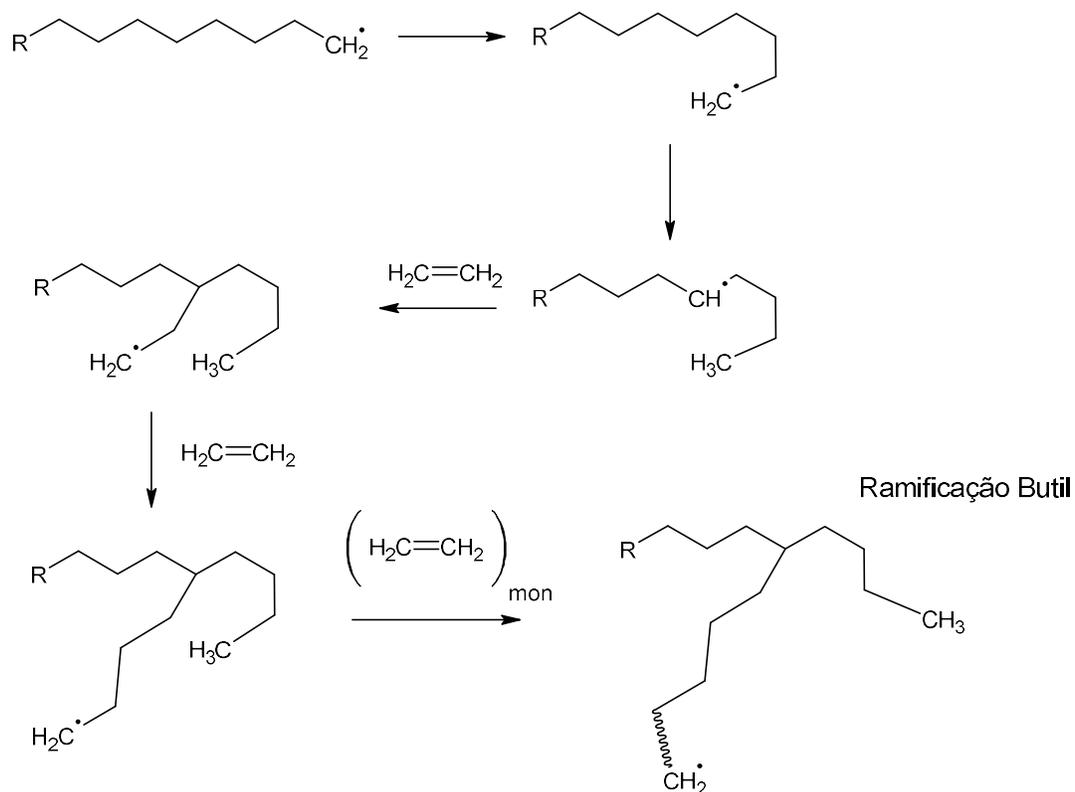


Figura 3.4 Mecanismo de formação de ramificações curtas na polimerização por radicais livres (PEACOCK, 2000).

A presença de ramificações longas na estrutura deste polímero dá ao mesmo um extensivo número de características desejáveis em embalagens, tais como alta flexibilidade e processamento facilitado, devido à alta viscosidade extensional, o que geralmente leva sua utilização junto ao PEBDL (MICIC; BHATTACHARYA; FIELD, 1998; SELKE; CULTER, 2016). Adicionalmente, esse polímero possui alta claridade, devido a sua cristalinidade entre 50 – 65% e morfologia cristalina que o torna transparente já que há menos espalhamento de luz na superfície e interior do filme devido às diferenças de índice de refração da fases amorfas e cristalina (WANG; KAMAL; KEY, 2001).

3.2.1.2 Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)

Os PEBDL são produzidos através de processos de polimerização do etileno na presença de comonômeros como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, utilizando catalisadores organometálicos, sob baixas pressões. Este polietileno é, portanto, um copolímero com uma estrutura linear com a presença de pequena quantidade de ramificações curtas e regularmente espaçadas em sua cadeia principal (EMBLEM, 2012). Ramificações longas também estão presentes no PEBDL, embora em uma quantidade pequena quando comparado com PEBD.

Na produção do PEBDL são utilizados dois principais tipos de catalisadores - metalocênicos e Ziegler-Natta - capazes de gerar PEBDL com diferentes propriedades. O catalisador tem um papel importante no controle da distribuição de massa molar e da distribuição das ramificações que impactará diretamente nas propriedades do polímero produzido (JR., WAGNER, 2016).

Catalisadores Ziegler-Natta possuem uma diversidade de sítios ativos devido a diferenças em estruturas físicas e químicas. Cada tipo de sítio comporta-se diferentemente no tocante a propensão à formação de ramificações, transferência de cadeia, ou rearranjo de cadeias moleculares. Estes diferentes sítios ainda produzirão moléculas de polietileno com diferentes distribuições de tamanho de cadeia, ramificações e saturações.

Por outro lado, os catalisadores metalocênicos podem ser considerados uma nova geração de catalisadores Z-N. Geralmente, são formados por um complexo organometálico contendo um metal de transição dos grupos IV a VIII ligados a pelo menos um anel aromático, como ciclopentadienila e indenila. Há ainda a necessidade da presença de um cocatalisador tal como um organo-alumínio simples. A principal diferença deste novo tipo de catalisador é o alto grau de uniformidade da cadeia polimérica e estreita distribuição de massa molar, consequência da igual reatividade de seus sítios ativos que leva a formação de ramificações uniformemente distribuídas bem como a incorporação do comonômero.

A incorporação de altos níveis de comonômeros e a ausência de ramificações longas (LCB), tais como as presentes no PEBD, são responsáveis pelas principais características típicas dos PEBDL como boas propriedades mecânicas, óticas e suscetibilidade a fratura de fundido. As propriedades mecânicas são atribuídas a maior cristalinidade do PEBDL comparativamente ao PEBD já que as ramificações curtas possibilitam a formação de lamelas cristalinas maiores e mais espessas sem um grande compromisso em relação à transparência quando utilizado em filmes flexíveis (COUTINHO et al., 2003).

3.2.1.3 Polietileno enxertado com Anidrido Maleico

A funcionalização de um PE, polímero apolar, através da enxertia de ácido maleico, é uma forma bastante usual para adicionar polaridade à cadeia deste polímero e dessa forma, ampliar a sua aplicação em blendas ou estruturas contendo materiais polares. Filmes flexíveis de alta barreira necessitam de uma camada de adesão entre o polietileno e o material polar (EVOH ou PA), já que devido à imiscibilidade dos materiais, a adesão entre camadas é fraca, podendo provocar uma delaminação e conseqüentemente a falha da embalagem (KELCHTERMANS et al., 2016). Ademais de propriedades adesivas, a funcionalização também pode produzir propriedades reativas no polietileno que viabiliza a sua atuação como agente de compatibilização em blendas imiscíveis, como ocorre durante a reciclagem de filmes multicamadas (MUÑOZ, 2010).

A enxertia do monômero de anidrido maleico (AM) na cadeia de PE é realizada através de uma extrusão reativa na presença de peróxidos que iniciam a reação. A Figura 3.5 apresenta a estrutura química do monômero.

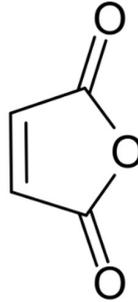


Figura 3.5. Estrutura química do anidrido maleico

O mecanismo de reação exato ainda não é totalmente compreendido, porém existem trabalhos na literatura que buscam descrever este processo (GANZVELD; JANSSEN, 1992). Os iniciadores, que se decompõem

termicamente, removem o hidrogênio da cadeia do polietileno, gerando macrorradicais. O anidrido maleico reage então com este radical, enxertando-se na cadeia polimérica (AGUIAR, 2009). A Figura 3.6 esquematiza de maneira simplificada esse processo.

Figura 3.6. Reação de enxertia do ácido maleico em uma cadeia de polietileno. Adaptado de (SPALDING; CHATTERJEE, 2016).

3.2.2 EVOH

O copolímero aleatório de etileno álcool vinílico é um material semicristalino amplamente utilizado em filmes flexíveis multicamadas para embalagens devido a sua excelente barreira ao oxigênio e compostos orgânicos, como solventes e aromas alimentícios. Além disso, possui excelente resistência química e elevada

transparência (CABEDO et al., 2006). A Figura 3.7 ilustra a estrutura química deste copolímero, onde grupos hidroxilas estão dispostos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. A presença destes grupos polares promove, através de ligações de hidrogênio, uma elevada coesividade inter e intramolecular, reduzindo assim o volume livre entre suas cadeias e dificultando a difusividade de moléculas de baixa massa molar como os gases e hidrocarbonetos (MOKWENA; TANG, 2012).

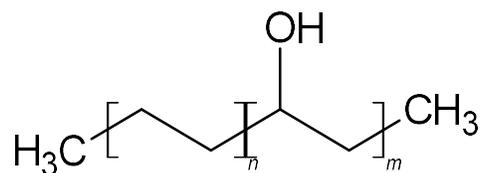


Figura 3.7. Estrutura química do copolímero aleatório de etileno álcool vinílico

A relação entre a quantidade de etileno e álcool vinílico afeta diretamente a estrutura cristalina e conseqüentemente, propriedades como densidade, ponto de fusão e barreira a gases. Takahashi e colaboradores (TAKAHASHI; TASHIRO; AMIYA, 1999) reportam que o EVOH com concentrações molares de álcool vinílico maior que 27% apresentam uma estrutura cristalina monoclnica, similar à de seu comonômero poli álcool vinílico (PVOH). Em contraste, para concentrações menores que 14%, a estrutura cristalina é ortorrmbica, similar à do seu comonômero, polietileno. Entre 14% e 27% de álcool vinílico, encontra-se uma região de transição de estrutura cristalina, com a formação de uma estrutura pseudo hexagonal. Logo, dependendo do requisito da aplicação, um determinado tipo de copolímero deve ser utilizado. A Tabela 3.2 mostra a dependência de propriedades físicas do EVOH em função da concentração molar de etileno.

Tabela 3.2. Propriedades do EVOH em função da concentração de etileno.
Adaptado de Kuraray (KURARAY, 2013).

Concentração de Etileno (% mol)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de fusão (°C)	Transição vítrea (°C)	Permeabilidade a oxigênio (20°C e U.R. 65%) (cm ³ .20µm/m ² .day.atm)
27	1.21	190	63	0.1
32	1.19	183	60	0.3
38	1.17	172	56	0.7
44	1.14	165	53	1.9
48	1.12	157	50	3.7

A principal limitação do EVOH é sua inerente sensibilidade a umidade que impacta negativamente em sua propriedade de barreira à oxigênio e desempenho mecânico. Como as moléculas de água são pequenas, em relação a estrutura das cadeias do copolímero, são facilmente incorporadas e levam à plastificação de sua estrutura devido ao afastamento das cadeias poliméricas, o enfraquecimento ou ruptura das ligações de hidrogênio e conseqüentemente, ao aumento da permeabilidade ao oxigênio (MOKWENA; TANG, 2012). A Figura 3.8 exemplifica a dependência da permeabilidade ao oxigênio em relação à umidade relativa (UR). Importante ressaltar que a diminuição da permeabilidade em até 25% de UR, segundo Muramatsu e colaboradores, ocorre devido à ocupação do volume livre entre as cadeias do copolímero pelas moléculas de água, espaços que estariam disponíveis para a passagem das moléculas de O₂. Com o aumento da UR, ocorre então o efeito de plastificação e conseqüentemente, o aumento da permeabilidade ao oxigênio (MURAMATSU et al., 2003). Portanto, em aplicações comerciais, o EVOH é comumente utilizado em estruturas multicamadas, presente em uma camada interna entre materiais altamente hidrofóbicos como o polietileno e polipropileno (CABEDO et al., 2006).

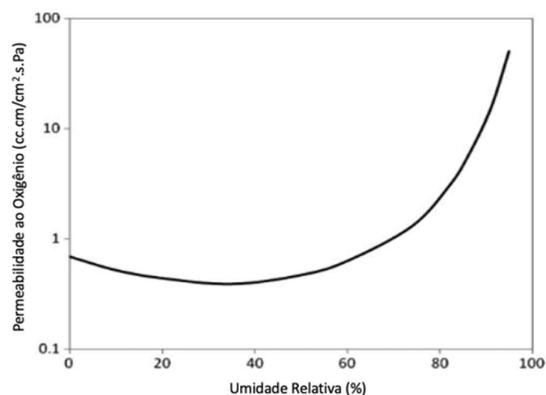


Figura 3.8. Permeabilidade ao oxigênio de 29%-mol EVOH em função da umidade relativa (MOKWENA; TANG, 2012; MURAMATSU et al., 2003).

3.2.3 Poliamida

Tipicamente formada através de uma polimerização por abertura de anel ou condensação de um diácido carboxílico e uma diamina, a poliamida (PA) é um polímero semicristalino, também conhecido como Nylon. Em embalagens plásticas flexíveis, as poliamidas mais utilizadas são as PA-6,6 e PA-6. Os sufixos numéricos se referem ao número de carbono da cadeia dos monômeros de diamina e diácido, respectivamente ou um único sufixo, caso os grupamentos amina e ácidos pertençam a mesma molécula. A Figura 3.9 apresenta as estruturas química da PA-6,6 e PA-6, bem como seus monômeros (MCKEEN, 2017; REIMSCHUESSEL, 2001).

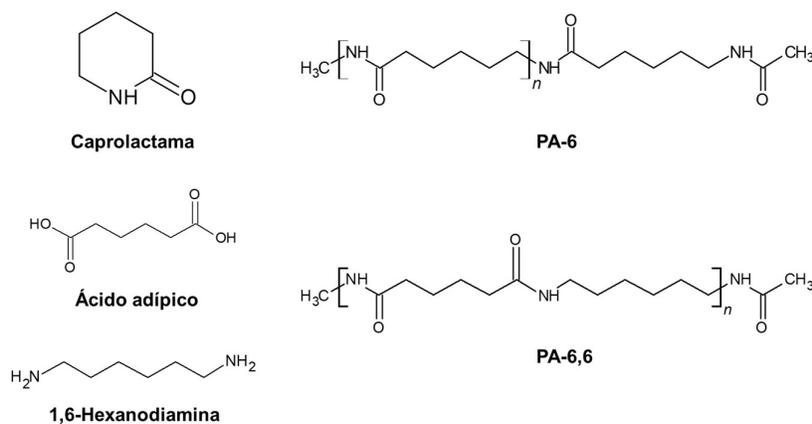


Figura 3.9. Estruturas químicas das PA-6 e PA-6,6 e respectivos monômeros.

Adaptado de (MCKEEN, 2017).

Estes materiais são extensamente utilizados na indústria de embalagens em estruturas multicamadas devido a combinação propriedades como excelentes propriedades mecânicas (resistência a tração, à perfuração, rigidez e tenacidade), barreira à oxigênio e aromas, alta transparência e boa termoformabilidade. Por outro lado, possuem baixa barreira ao vapor d'água. Comparativamente, a PA-6,6 possui maiores propriedades mecânicas e rigidez que a PA-6. Adicionalmente, o copolímero de PA-6 e PA-6,6 também é utilizado em aplicações de embalagens devido as ótimas propriedades mecânicas, óticas e facilidade de processamento.

As ligações intermoleculares entre os grupos funcionais carbonila e amida são responsáveis pelo alinhamento das cadeias devido a formação de ligações de hidrogênio, o que promove uma elevada regularidade das cadeias e consequentemente um alto nível de cristalinidade. Isso, portanto, explica a excelente propriedade mecânica e barreira a gases deste material. Por outro lado, devido ao efeito de plastificação, suas propriedades de barreira tendem a serem impactadas negativamente na presença de umidade, similarmente ao EVOH (TEIXEIRA et al., 2017).

3.2.4 Reações entre PE-g-AM/PA e PE-g-AM/EVOH

A polimerização por abertura de anel e a policondensação para produção da PA-6 e PA-6,6, respectivamente, leva a formação de três potenciais sítios reativos com ácido maleico ao longo de sua cadeia polimérica: pontas de cadeias com terminações aminas (-NH₂) e ácidos carboxílicos (-COOH) além de grupos amidas (-NH-CO-) distribuídos ao longo da cadeia (JIANG; FILIPPI; MAGAGNINI, 2003). Jiang e colaboradores (JIANG; FILIPPI; MAGAGNINI, 2003) descreveram os mecanismos de reação, apresentados na Figura 3.10, entre PE-g-AM e a poliamida, em um estudo de diferentes compatibilizantes para blendas PEBD/PA. O primeiro mecanismo (a.1) propõe uma reação de condensação em duas etapas que leva a formação de um grupamento imida e uma molécula de água. Esta molécula de água, por sua vez, pode levar a hidrólise da cadeia de poliamida e, portanto, gera o mesmo produto (a.2). Apesar de os grupamentos amidas no meio das cadeias estarem presente em

concentrações mais elevadas (Figura 3.10.b), comparativamente às aminas no final das cadeias, um estudo de Maréchal e colaboradores (MARÉCHAL et al., 1995), mostrou que a reação do anidrido maleico com os grupamentos amins nos finais de cadeias é favorecida. Adicionalmente, o estudo conclui que essa reação leva a uma redução da massa molar da poliamida, devido à ocorrência da reação hidrólise a fim de atingir um equilíbrio entre a concentração de finais de cadeias funcionalizadas.

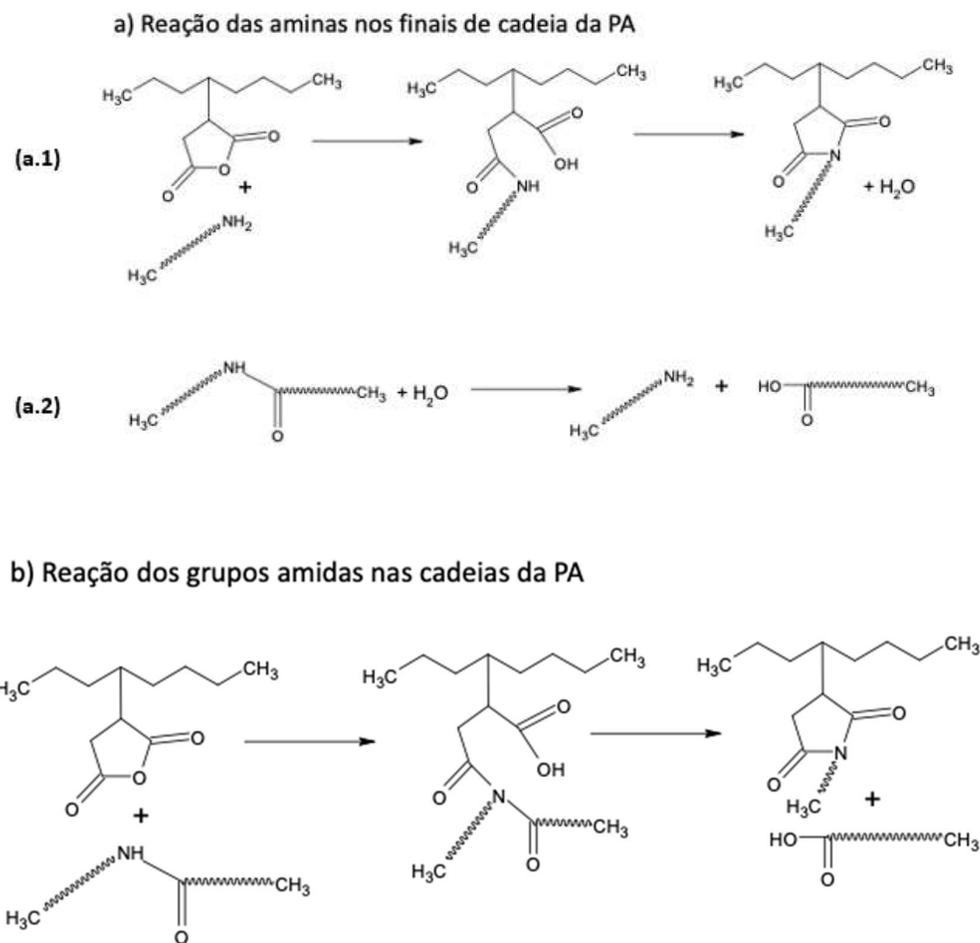


Figura 3.10. Representação da reação entre um polietileno funcionalizado com ácido maléico e (a) aminas em finais de cadeias e em (b) amidas ao longo da cadeia de uma poliamida. Adaptado de (JIANG; FILIPPI; MAGAGNINI, 2003).

Diversos trabalhos na literatura (KALFOGLOU; SAMIOS; PAPADOPOULOU, 1998; VILLALPANDO-OLMOS; SÁNCHEZ-VALDES; YÁÑEZ-FLORES, 1999; WANG et al., 2007) buscaram entender o mecanismo de reação entre o EVOH e uma poliolefinas funcionalizada com ácido maléico e existe um consenso que o grupo hidroxila do EVOH reage com o grupamento carboxila do ácido para formar um éster, como mostra a Figura 3.11.

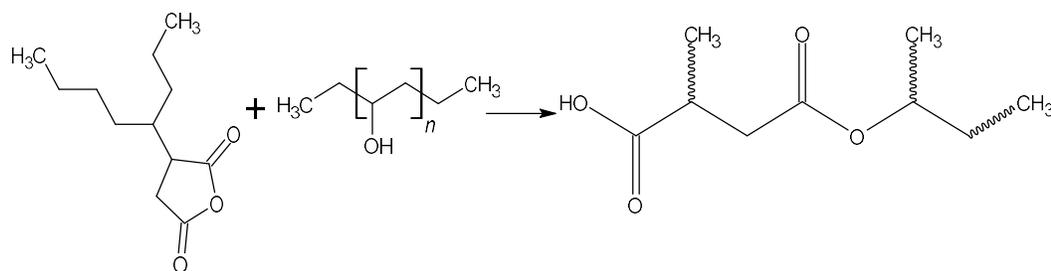


Figura 3.11. Representação esquemática da reação entre PE-g-AM e EVOH. Adaptado de (WANG et al., 2007).

3.3 Blendas poliméricas

A mistura física de dois ou mais polímeros miscíveis ou imiscíveis entre si, é denominada blenda polimérica (UTRACKI; WILKIE, 2014). A seguir, serão discutidos os fundamentos de formação de blendas binárias e ternárias em sistemas poliméricos multicomponentes.

3.3.1 Blendas poliméricas binárias

A criação de sistemas poliméricos a partir da mistura de dois ou mais componentes a fim de otimizar-se e/ou obter-se propriedades superiores às propriedades dos componentes individuais, tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações industriais (MANTERE, 2015). Entretanto, as propriedades deste sistema irão depender diretamente da forma com que os componentes se ordenam no espaço, que por sua vez, é determinada pela termodinâmica e pelo processamento (UTRACKI; WILKIE, 2014).

Com relação a aspectos termodinâmicos, a variação da energia livre de mistura de Gibbs (ΔG_m), é descrita por (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2014; UTRACKI; WILKIE, 2014):

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

onde ΔH_m é a variação da entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta de mistura e ΔS_m é a variação da entropia de mistura, e irá determinar se a blenda polimérica será miscível ou imiscível. Em geral, para um sistema binário, a miscibilidade e estabilidade são atingidas quando duas condições são simultaneamente satisfeitas:

$$\Delta G_m < 0 \quad 3.2$$

$$\left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad 3.3$$

onde ϕ é a fração volumétrica de um dos componentes.

A primeira condição mostra que a energia livre de mistura dos dois componentes deve ser negativa. Diferentemente de soluções de espécies de baixo peso molecular, onde o termo $T\Delta S_m$ é sempre positivo e de elevada magnitude, as soluções poliméricas devido a sua característica macromolecular, possui uma menor quantidade de possibilidade de configurações do sistema e assim reduz significativamente, em magnitude, o termo $T\Delta S_m$, tornando a entalpia de mistura, um fator decisivo para miscibilidade. Em termos gerais, a entalpia de mistura é negativa se houver interações como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou iônicas entre os componentes do sistema, podendo levar assim a uma miscibilidade completa (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2014).

A segunda condição assegura, mesmo em valores negativos de ΔG_m , a curva de ΔG_m em função da fração volumétrica ϕ é côncava para qualquer composição e garantindo assim que não haverá separação em fases ricas em cada um dos componentes individuais (ROBESON, 2007; THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2014).

A maioria dos polímeros em um sistema multicomponente não atende a essas condições termodinâmicas para formação de uma blenda miscível, como é o caso de uma embalagem flexível com multimateriais durante o processo de

reciclagem, levando a geração de uma blenda imiscível. Espera-se que as propriedades de um sistema miscível estejam sempre entre as propriedades dos componentes individuais, dependendo da fração volumétrica de cada componente como mostra a Figura 3.12 em uma blenda hipotética entre os polímeros A e B (BROWN, 2014).

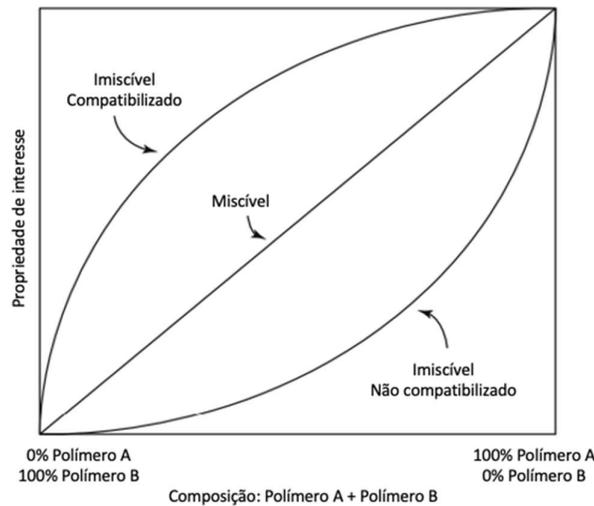


Figura 3.12. Representação esquemática das propriedades de uma blenda entre os polímeros A e B em função de sua composição em diferentes condições de miscibilidade. Adaptado de (BROWN, 2014).

As propriedades de blendas poliméricas imiscíveis, por sua vez, serão dependentes do nível de compatibilidade, que pode ser definido como a miscibilidade (PAUL, 1978) entre os dois polímeros A e B. Como a Figura 3.12 exemplifica, é possível obter um efeito sinérgico em propriedades que superam a dos componentes individuais, desde que haja compatibilidade entre os materiais. Por outro lado, se não houver compatibilidade entre os dois materiais, é possível que as propriedades da blenda sejam inferiores à seus componentes individuais (BROWN, 2014).

A miscibilidade de sistemas poliméricos através do cálculo da variação da energia livre do sistema foi descrita por Hildebrand, Flory e Huggins e é dada por:

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad 3.4$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, B é a energia de interação entre dois polímeros na mistura, ρ_i a densidade e M_i a massa molar do componente i na mistura (COSTA, 2012; ITO, 2006; UEHARA, 2013).

A equação 3.4 apresenta importantes observações com relação aos aspectos termodinâmicos para miscibilidade de um sistema polimérico. A primeira observação é que a entropia do sistema sempre favorece a miscibilidade já que ϕ_i é um número fracionário e, portanto, $\ln \phi_A$ é um número negativo. Além disso, é possível concluir que a entalpia de mistura não apresenta uma dependência às massas molares dos polímeros, porém, a entropia da mistura é inversamente proporcional a essa propriedade. Em termos práticos, as massas molares de polímeros comerciais geralmente são altas, tornando assim o valor de B decisivo para a miscibilidade do sistema. Interações exotérmicas, onde B é negativo tendem a favorecer a miscibilidade (REINALDO, 2017; UEHARA, 2013).

A partir dessas considerações, é possível determinar condições críticas de temperatura e composição, onde as condições das equações 3.2 e 3.3 são satisfeitas, e ainda, que a terceira derivada de ΔG_m com relação à composição é igual a zero. Com isso, se determinar o grau de interação crítico entre polímero-polímero ($B_{\text{crítico}}$) como máximo valor de B para que ocorra a miscibilidade, sendo:

$$B_{\text{crítico}} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{M_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{M_B}} \right)^2 \quad 3.5$$

Para que ocorra miscibilidade entre os componentes do sistema, o parâmetro B deve ser menor que o $B_{\text{crítico}}$. Caso B supere um pouco o valor de $B_{\text{crítico}}$, haverá uma segregação de fases, porém, a fase dispersa possuirá um tamanho de partícula pequeno o que pode conferir boas propriedades a blenda final. Entretanto, blends incompatíveis são obtidas quando os valores de B são

muito maiores que o $B_{\text{crítico}}$ e leva a formação de uma estrutura de fases grosseiras, com alta energia e baixa adesão interfacial entre as fases (COSTA, 2012; ITO, 2006; PAUL, 1978).

As propriedades físico-mecânicas de blendas incompatíveis são geralmente inferiores ao desempenho dos componentes individuais, como exemplificado na Figura 3.12. Uma das maneiras de melhorar essas propriedades é através da compatibilização. Este processo visa diminuir a tensão interfacial entre as fases e afeta diretamente a dispersão, morfologia e a adesão entre as distintas fases, podendo produzir um efeito sinérgico em propriedades (BROWN, 2014; PAUL, 1978). Essa compatibilização é feita através da utilização de polímeros funcionais, geralmente copolímeros em blocos ou polímeros modificados pelo processo de enxertia, que atuam na interface e promovem interações entre as fases formadas (ARAÚJO et al., 2008).

No processo de extrusão, por exemplo, dois processos ocorrem e concorrem simultaneamente: a cominuição e a coalescência da fase dispersa na matriz polimérica. A cominuição consiste na fragmentação da fase dispersa enquanto a coalescência diz respeito a agrupamento das gotas da fase dispersa a fim de formar gotas maiores. A prevalência de um ou outro fenômeno depende de alguns fatores como razão de viscosidade, composição da blenda, condições de processamento, a tensão de cisalhamento e a tensão interfacial (COSTA, 2012; UEHARA, 2013). Os agentes compatibilizantes atuam especificamente na prevenção do processo de coalescência já que possuem certo grau de compatibilidade com os polímeros da blenda ou podem formar ligações covalentes entre as fases imiscíveis, mas em ambos os casos, localizando-se na interface. Logo, quando duas partículas da fase dispersa se aproximam, na tentativa de coalescer, ocorre uma repulsão devido à presença desse copolímero na interface. Além disso, atuam como espécie de surfactante, reduzindo a tensão interfacial entre os dois componentes e facilitando a cominuição (BROWN, 2014; UEHARA, 2013). A Figura 3.13 apresenta um esquema do desenvolvimento da morfologia de blendas imiscíveis em função da presença ou não de um agente compatibilizante (MACOSKO, 2000).

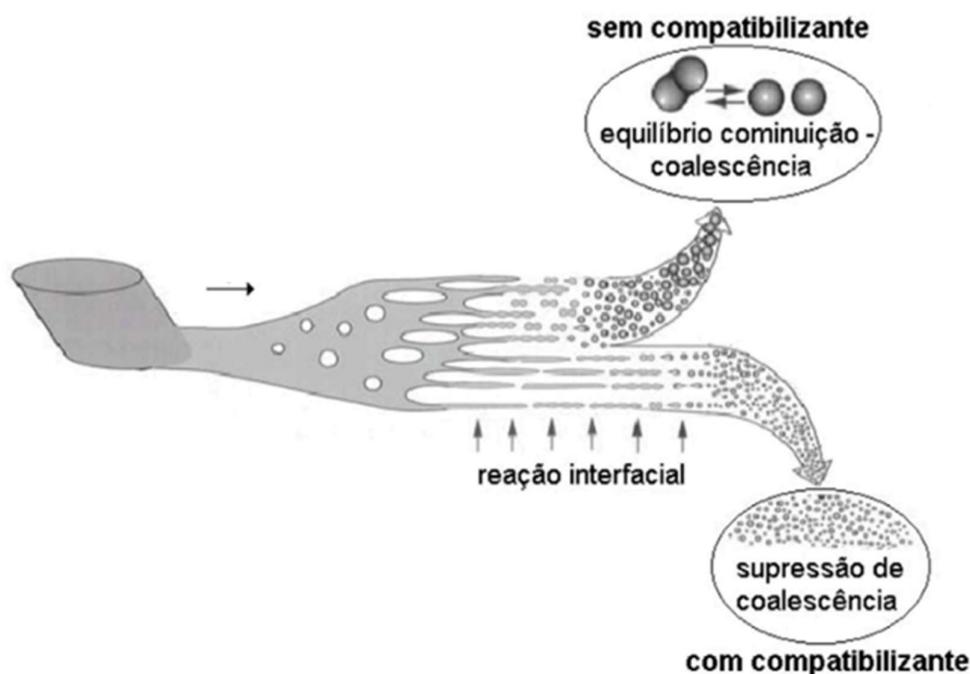


Figura 3.13. Representação esquemática do desenvolvimento da morfologia de blendas imiscíveis no estado fundido com a presença ou não de um agente compatibilizante. Adaptado de (ITO, 2006).

Além da presença de agentes compatibilizantes, a morfologia final de blendas poliméricas imiscíveis depende de diversos fatores e tem sido extensivamente estudada. A microreologia é a área de estudo que visa correlacionar as propriedades reológicas de uma mistura polimérica com sua morfologia resultante. Logo, o entendimento da influência de parâmetros como razão de viscosidade, composição, modificação interfacial e condições de processamento é fundamental para compreensão de como os processos de cominuição e coalescência de gotas irão ocorrer na mistura e assim influenciar na dispersão das fases e sua morfologia. Este entendimento ainda permite ajustar esses parâmetros para alcançar morfologias e por consequência, propriedades sob medida para a aplicação final da blenda imiscível (COSTA, 2012; ITO, 2006).

Taylor propôs que o tamanho da partícula da fase dispersa é ditado pela tensão interfacial e a tensão de cisalhamento do campo de fluxo. Logo, para fluidos newtonianos em um campo de cisalhamento simples, o diâmetro

equivalente máximo da partícula de fase dispersa que é estável é dado pela equação 3.6:

$$D = \frac{4\gamma(K + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m \left(\frac{19}{4}K + 4\right)} \quad 3.6$$

onde γ é a tensão interfacial, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m a viscosidade da matriz, K é a razão de viscosidade $K = \frac{\eta_d}{\eta_m}$, η_d é a viscosidade da fase dispersa.

A equação 3.6 mostra que a diminuição da gota será maior quando a mistura for submetida a altas taxas de cisalhamento, alta viscosidade da matriz, baixa tensão interfacial. Além disso, a fase dispersa apresentará um pequeno valor de D quando sua viscosidade for menor que a viscosidade da matriz ($K < 1$). Analogamente, a deformação de uma partícula, cuja viscosidade é maior que a viscosidade da matriz ($K > 1$), será dificultada (COSTA, 2012; ITO, 2006; LAURINDO, 2012).

Portanto, devido à deformabilidade da fase dispersa inerente ao processo de extrusão, diversas morfologias são obtidas para blendas poliméricas imiscíveis. A Figura 3.14 esquematiza as possíveis morfologias (LAURINDO, 2012; MACOSKO, 2000).

A compatibilização de blendas de materiais com polaridades diferentes através de polímeros funcionais é assunto extensivamente estudado na literatura (ARAÚJO et al., 2008; CZARNECKA-KOMOROWSKA et al., 2021; DOS ANJOS et al., 2019; GARMABI; DEMARQUETTE; KAMAL, 1998; KHALILI et al., 2014; MORENO; SARON, 2019; SHARIATPANAHI; NAZOKDAST; HEMMATI, 2003; TAVAKOLI ANARAKI et al., 2017; UEHARA, 2013). Com relação a blendas de polietileno e poliamida, dos Anjos e colaboradores (DOS ANJOS et al., 2019) compararam as propriedades de blendas de PEBDL e PA6 em função da quantidade de cada componente e na presença de um compatibilizante, um PEBDL funcionalizado com 1% em massa de anidrido maleico (PEBDL-g-AM). Segundo os autores, a adição do compatibilizante resultou em uma melhora na distribuição e dispersão das partículas de PEBDL na fase contínua de PA6. Além

disso, as propriedades mecânicas da blenda compatibilizada com 5% de PEBDL-g-AM foram superior a blenda sem a presença do compatibilizante, relatando um aumento de 160% na resistência ao impacto de uma blenda de 50/50 (ppr) PA6/PEBDL.

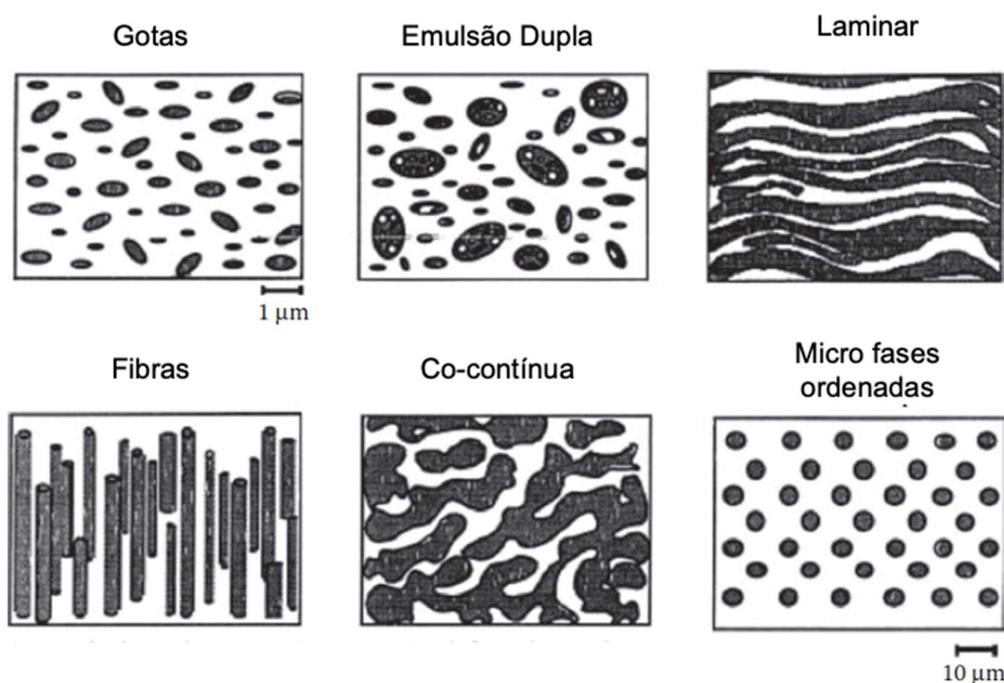


Figura 3.14. Representação das morfologias mais comuns em blendas poliméricas imiscíveis. Adaptado de (MACOSKO, 2000)

Um estudo de Jurkowisk e colabores (JURKOWSKI; KELAR; CIESIELSKA, 1998) investigou o efeito de um compatibilizante PEBD-g-AM em blendas de PA6/PEBD e os resultados também indicam uma melhor dispersão da fase dispersa, e conseqüentemente das propriedades finais da blenda, pela adição de 5% do agente compatibilizante. Utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura, os autores puderam observar as diferenças nas morfologias de uma blenda 70/30 PEBD/PA-6 sem e com a presença do PEBD-g-AM, como mostra a Figura 3.15. A blenda não compatibilizada (Figura 3.15(a)) apresenta uma clara separação de fases, onde as partículas de PA-6 estão dispersas na fase contínua de polietileno. É possível notar ainda a baixa adesão entre as fases, evidenciada pelos buracos deixados na matriz polimérica devido

à remoção das partículas dispersas de PA-6 durante a fratura da superfície. Por outro lado, na Figura 3.15 (b), uma blenda de composição 65/30/5 PEBD/PA-6/PEBD-g-AM, apresenta uma morfologia uniforme com redução do tamanho de partícula da fase dispersa, estando assim mais bem distribuído e disperso na matriz de polietileno.

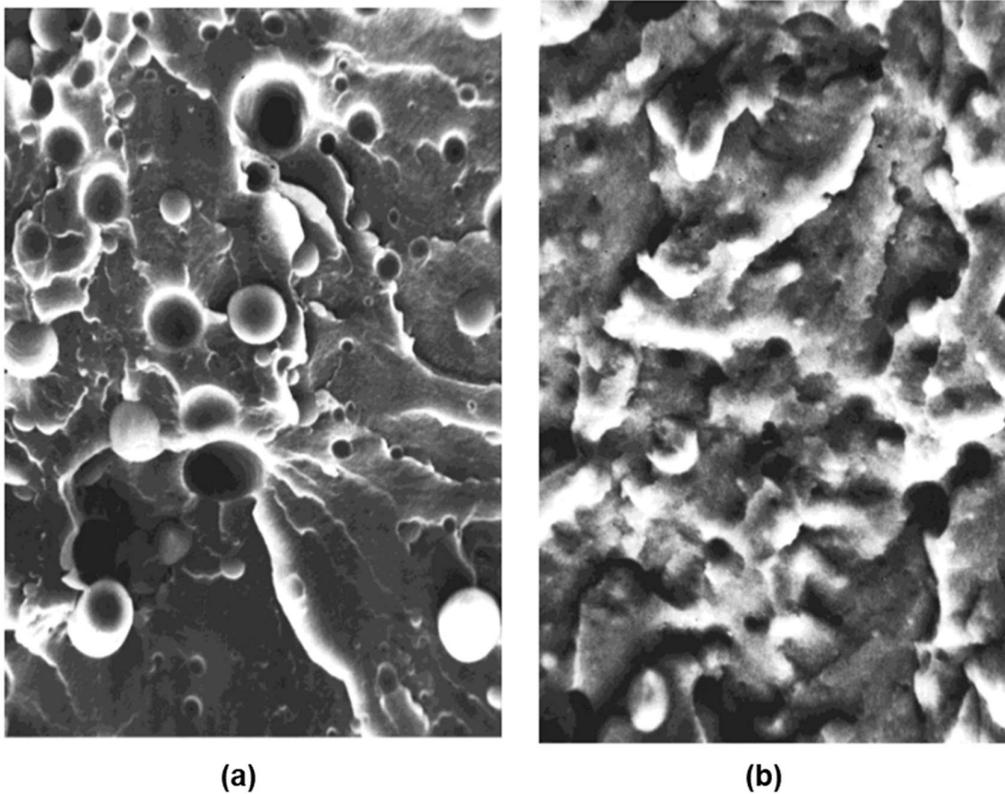


Figura 3.15. Micrografias obtidas através de MEV de blendas (a) 70/30 PEBD/PA-6 e (b) 65/30/5 PEBD/PA-6/PEBD-g-AM. Adaptado de (JURKOWSKI; KELAR; CIESIELSKA, 1998).

Um trabalho realizado por Araújo e colaboradores (ARAÚJO et al., 2008) também observou os efeitos positivos provenientes da adição de 2% de um compatibilizante PE-g-AM em uma blenda de PEAD/PA-6. Além disso, o estudo aponta que o uso de PE reciclado, pode substituir o uso de um polietileno funcionalizado, promovendo um efeito de compatibilização superior ao PE-g-AM, no que tange dispersão e distribuição das fases e propriedades físico mecânicas. De acordo com os autores, esse comportamento pode ser explicado devido ao

elevado grau de oxidação de um PE reciclado, devido ao seu reprocessamento, que introduz grupos polares como carbonilas, carboxilas, álcoois e grupos ésteres que podem reagir com os grupamentos polares da PA-6 e assim atuando como um compatibilizante. Entretanto, o autor ressalta que a concentração desses grupos polares é variável em um polietileno reciclado e pode causar uma inconsistência na ação de compatibilização.

Blendas imiscíveis de PE e EVOH também possuem grande interesse tecnológico e vem sendo extensivamente estudadas (KALFOGLOU; SAMIOS; PAPADOPOULOU, 1998; LEE; KIM, 1998; VILLALPANDO-OLMOS; SÁNCHEZ-VALDES; YÁÑEZ-FLORES, 1999; WANG et al., 2007). Um estudo de Lee e colaboradores (LEE; KIM, 1998) investigaram o efeito de compatibilização de blendas 70/30 PEBD/EVOH em função da dosagem de até 12% de PEBD-g-AM. As blendas compatibilizadas apresentaram maior viscosidade, módulo de armazenamento (G') e melhores propriedades mecânicas em tração quando comparadas às composições sem a presença de um agente compatibilizante. Os autores ainda reportam uma mudança na cinética de cristalização do EVOH, que é retardada na presença do compatibilizante e pode ser explicada através da restrição das moléculas de EVOH que reagiram com o copolímero de MA e a redução do tamanho das partículas de EVOH, observadas através de microscopia eletrônica de varredura.

Kalfoglou e colaboradores (KALFOGLOU; SAMIOS; PAPADOPOULOU, 1998) estudaram o efeito de um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno hidrogenado (SEBS) e funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-g-AM) na compatibilização de blendas de PEAD e EVOH. Os resultados mostraram que a adição de 5% de compatibilizante leva a formação de uma morfologia uniforme e conseqüentemente, a blenda compatibilizada apresenta melhores propriedades físico mecânicas. A Figura 3.16 (a) mostra a morfologia obtida, através das imagens da superfície de fratura criogênicas obtidas por MEV, para a blenda não compatibilizada 50/50 PEAD/EVOH. É possível observar os domínios de EVOH grosseiramente dispersos na fase contínua de PEAD. Por outro lado, a adição de 5% de SEBS-g-AM na blenda 63/32 PEAD/EVOH (Figura 3.16 (b)), leva a formação de partículas de EVOH finamente

dispersas na matriz de PEAD, não sendo possível observar os contornos entre as fases.

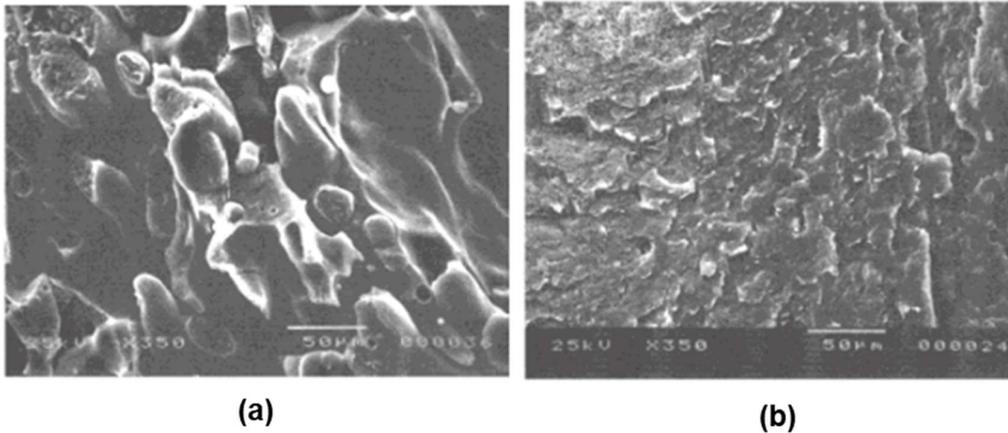


Figura 3.16. Microfotografias obtidas por MEV das blendas PEAD/EVOH/SEBS-g-AM (a) 50/50/0 e (b) 63/32/5. Adaptado de (KALFOGLOU; SAMIOS; PAPADOPOULOU, 1998).

3.3.2 Blendas poliméricas ternárias

Como discutido, a morfologia é um dos fatores determinantes das propriedades físico-mecânicas de uma blenda polimérica e é influenciada por variáveis como composição, propriedades reológicas, condições de processamento e tensões superficiais de seus componentes. No que tange blendas imiscíveis binárias entre dois polímeros A e B, existem duas grandes categorias para os tipos de morfologias possíveis: dispersão de um polímero em uma matriz polimérica ou uma morfologia de duas fases co-contínuas, explicadas pela formação de uma interface principal entre as fases A e B. Em contraste, blendas poliméricas ternárias entre polímeros A, B e C podem apresentar diversos tipos de morfologias devido à presença de diversas interfaces (ITO, 2006; PÖTSCHKE; PAUL, 2003; RAVATI; FAVIS, 2013; TURCHET, 2006).

Similarmente aos sistemas poliméricos binários, existem duas grandes categorias de morfologia para blendas ternárias do tipo A/B/C: molhamento total e molhamento parcial. Para tal sistema, o molhamento total descreve a condição

termodinâmica mais estável, onde uma das fases se posiciona entre as duas fases remanescentes. A Figura 3.17 (a) exemplifica essa situação, onde a fase B se encontra entre a fase A e C. Neste caso, a fase A e B possuem molhamento total, tal como as fases B e C. Por outro lado, a Figura 3.17 (b) esquematiza o caso de um molhamento parcial entre as fases que promove o contato entre as três fases simultaneamente. No exemplo, partículas da fase B se localizam na interface entre as fases A e C (RAVATI; FAVIS, 2010).

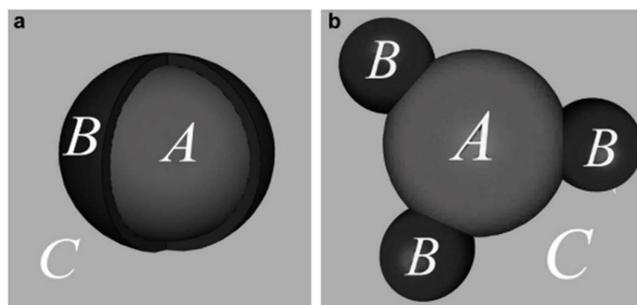


Figura 3.17. Representação esquemática de (a) molhamento completo e (b) molhamento parcial entre as fases em uma blenda ternária hipotética A-B-C. Adaptado de (RAVATI; FAVIS, 2010).

De acordo com a equação de Harkins (Equação 3.7), aplicada para blendas poliméricas ternárias onde o componente A é a fase contínua e os componentes B e C são fases dispersas, é possível prever a tendência do componente B encapsular o componente C, através do coeficiente de espalhamento da fase B na fase C, λ_{BC} , como mostra a equação 3.7:

$$\lambda_{BC} = \gamma_{CA} - \gamma_{BA} - \gamma_{BC} \quad 3.7$$

onde γ representa a tensão interfacial entre os componentes A, B e C de acordo com os índices.

Se $\lambda_{BC} > 0$ e $\lambda_{CB} < 0$, a fase B terá uma tendência a encapsular a fase C. Um raciocínio similar pode ser empregado ao caso que a fase C tende a encapsular a fase B e, portanto, $\lambda_{CB} > 0$ e $\lambda_{BC} < 0$. Finalmente, se os dois coeficientes de espalhamento são negativos, ou seja, $\lambda_{CB} < 0$ e $\lambda_{BC} < 0$, as duas fases B e C permanecerão separadas (CARVALHO, 2015;

MOSTAFAPOOR et al., 2019; RAVATI; FAVIS, 2013). Este modelo, apesar de conseguir prever a morfologia de diversos sistemas ainda não contempla todos os aspectos para a determinação das morfologias estáveis de sistemas poliméricos multifásicos, como energia livre interfacial que representa a combinação da área e tensão interfacial, como mostra o estudo de Guo e colaboradores (GUO et al., 1997).

Neste trabalho, os autores desenvolveram uma teoria para prever a morfologia de sistemas poliméricos multicomponentes baseado no princípio básico da termodinâmica que postula que os sistemas tendem ao equilíbrio no estado de menor energia livre. Para um sistema multicomponente, a energia livre de Gibbs (G) entre as fases e a interface é dada pela equação 3.8:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_i \gamma_{ij} \quad 3.8$$

onde n_i é o número de moles, μ_i é o potencial químico, A_i é a área interfacial e γ_i é a energia interfacial do i componente (GUO et al., 1997).

Os autores mostram, através de uma análise matemática combinatória, que para um sistema ternário existem duas interfaces coexistentes e nove possibilidades de estruturas de fases, como mostra a Figura 3.18.

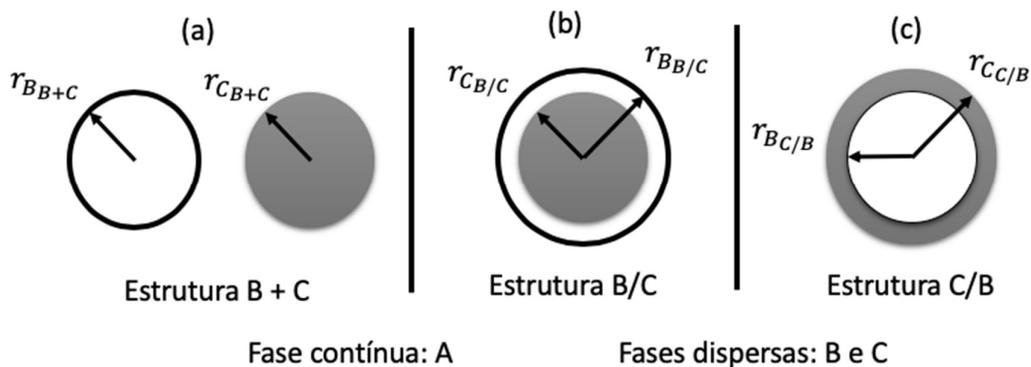


Figura 3.18. Representação esquemática das três possíveis estruturas de fases em uma blenda ternária em equilíbrio. Em (a) fases B e C separadas; (b) fase C é encapsulada pela fase B; (c) a fase B é encapsulada pela fase C. Adaptado de (GUO et al., 1997)

Para cada uma das estruturas da Figura 3.18, Guo e colaboradores, calcularam a energia livre de Gibbs, utilizando a equação 3.8, obtendo as seguintes relações a seguir, considerando que o primeiro termo $\sum n_i \mu_i$ é o mesmo para todas as possibilidades

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B+C} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[n_B^{\frac{1}{3}} x^{\frac{2}{3}} \gamma_{AB} + n_C^{\frac{1}{3}} \gamma_{AC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad 3.9$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B/C} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[n_B^{\frac{1}{3}} (1+x)^{\frac{2}{3}} \gamma_{AB} + n_C^{\frac{1}{3}} \gamma_{BC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad 3.10$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{C/B} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[n_B^{\frac{1}{3}} x^{\frac{2}{3}} \gamma_{BC} + n_C^{\frac{1}{3}} (1+x)^{2/3} \gamma_{AC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad 3.11$$

onde $x = V_B/V_C$, V sendo o volume de cada componente, n_B e n_C são os números de partículas das fases B e C no sistema. Os autores, para medida de simplificação, assumem que o número de partículas de B e C são iguais ($n_B = n_C$), o que em termos práticos pode não ocorrer devido a diferenças em tamanho de partículas que ocorrem durante o processamento, onde processos de coalescência e cominuição concorrem. Apesar desta simplificação, os resultados obtidos experimentalmente, quando confrontados com este modelo, apresentam boa congruência e os autores atribuem isso ao fato de que a área superficial total da fase dispersa depende somente da raiz cúbica do número de partículas desta fase, tornando esse número inexpressivo frente ao cálculo de energia livre. O modelo foi utilizado para prever a morfologia de blendas ternárias de PEAD/PP/PS e PEAD/PS/PMMA com excelentes resultados. Além disso, os autores relatam que ao se adicionar compatibilizantes de copolímeros em dibloco poli(estireno-b-etileno) e poli(etileno-b-metil metacrilato), levaram a uma mudança da energia interfacial entre as fases e o modelo foi capaz de prever as morfologias resultantes com exatidão. Esse modelo ficou conhecido como modelo da energia interfacial relativa (EIR) (GUO et al., 1997).

Pesquisas relacionadas à blendas ternárias vêm ganhando atenção nos últimos anos devido ao interesse tecnológico e científico no entendimento das diferentes morfologias e conseqüentemente, propriedades que tais sistemas podem apresentar (SAEB et al., 2012). Blendas de PE/PA/EVOH tem sido objeto

de pesquisa de diversos grupos pelo mundo (HASSANPOUR ASL et al., 2017; KHALILI et al., 2014; RASTIN et al., 2014b, 2015; SAEB et al., 2012, 2014b, 2015; TAVAKOLI ANARAKI et al., 2017; WANG; YANG; GUO, 2012).

Saeb e colaboradores (SAEB et al., 2012) estudaram as morfologias obtidas em um sistema ternário não compatibilizado de PEAD/PA-6/EVOH em função de variáveis como composição (razão entre PA-6 e EVOH) e temperatura de processamento. A fim de prever a morfologia final da blenda, os autores empregaram o modelo de coeficiente de espalhamento e o modelo de energia livre interfacial de Guo e colaboradores (GUO et al., 1997) e o resultado de ambos indicou a tendência a um molhamento completo, formando uma estrutura onde o EVOH encapsula partículas de PA-6. Esta morfologia também é conhecida como núcleo-casca (*core-shell*). Experimentalmente, os autores confirmaram essa tendência em uma blenda de composição 80/15/5, através de imagens obtidas a partir de MEV e é possível observar uma estrutura de molhamento parcial, com as partículas de PA-6 encapsuladas por finas camadas de EVOH e estão distribuídas na fase contínua de PEAD. Os autores ainda concluíram que a razão de elasticidade entre as fases dispersas são parâmetros mais importantes que as razões de viscosidade e tensão interfacial, na determinação do tamanho das partículas do encapsulado.

Rastin e colaboradores (RASTIN et al., 2014a) realizaram uma caracterização térmica, reológica e mecânica de blendas de PEAD/PA-6/EVOH e observaram que a morfologia de encapsulamento do PA-6 pelo EVOH, quando a fase contínua é o PEAD, ocorre devido a uma ação de compatibilização do EVOH no par de polímeros imiscível de PEAD/PA-6. Os autores explicam que essa morfologia se desenvolve devido às fortes ligações de hidrogênio entre a PA-6 e o EVOH e também a boa compatibilidade entre o PEAD e os segmentos etilênicos na cadeia do EVOH.

O efeito da temperatura de mistura na morfologia final da blenda ternária PEAD/PA-6/EVOH foi investigado por Saeb e colaboradores (SAEB et al., 2015). Mantendo-se a composição do sistema fixa, (80/5/15) e (80/10/10), os autores observaram um aumento no tamanho das partículas dispersas, com morfologia

núcleo-casca, quando há um acréscimo de 10°C na temperatura de processamento (240 para 250°C). Apesar de ser um comportamento não esperado, já que, ao se aumentar a temperatura, espera-se uma diminuição da tensão interfacial, os autores atribuem esse aumento a baixa razão entre as viscosidades do EVOH e o PEAD que não apresenta variação significativa com a variação da temperatura. Em contraste, a razão entre as viscosidades do PEAD e PA-6 são altamente afetadas pela temperatura e leva a um aumento da coalescência das partículas dispersas (SAEB et al., 2015).

Rastin e colaboradores (RASTIN et al., 2015) estudaram o efeito de um agente compatibilizante (PEAD-g-AM) na morfologia e propriedades em blendas ternárias de PEAD/PA-6/EVOH de composição 75/12,5/12,5. Através de microscopia eletrônica de varredura, pode-se confirmar a mesma morfologia das blendas não compatibilizadas, onde a fase contínua é o PEAD e o EVOH encapsulando a PA-6, como fases dispersas como mostra a Figura 3.19. A imagem mostra a morfologia resultante do ataque e extração do EVOH através de um tratamento uma solução de n-propanol e água destilada, evidenciando a morfologia de núcleo-casca.

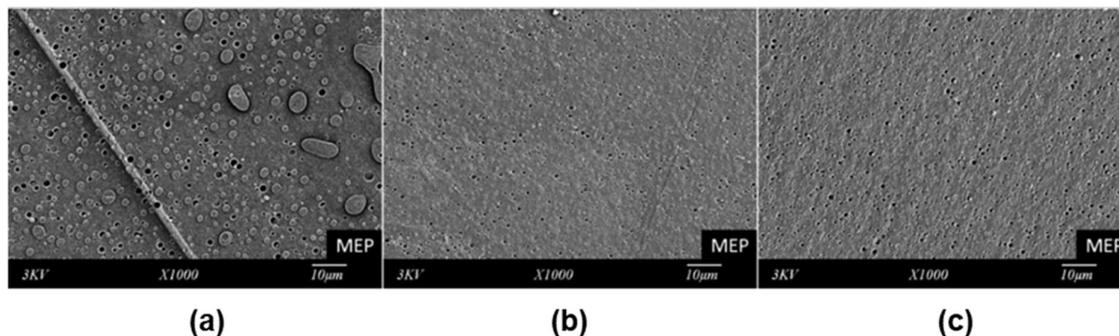


Figura 3.19. Micrografias de MEV da superfície de blendas ternárias PEAD/PA-6/EVOH (75/12.5/12.5) atacadas com n-propanol/água destilada SEM com (a) 0%, (b) 1.5% e (c) 6% de compatibilizante PEAD-g-AM. Adaptado de (RASTIN et al., 2015).

Os autores ainda reportam que a adição do compatibilizante resultou em uma drástica redução do tamanho de partícula da fase dispersa, como mostra a Figura 3.20.

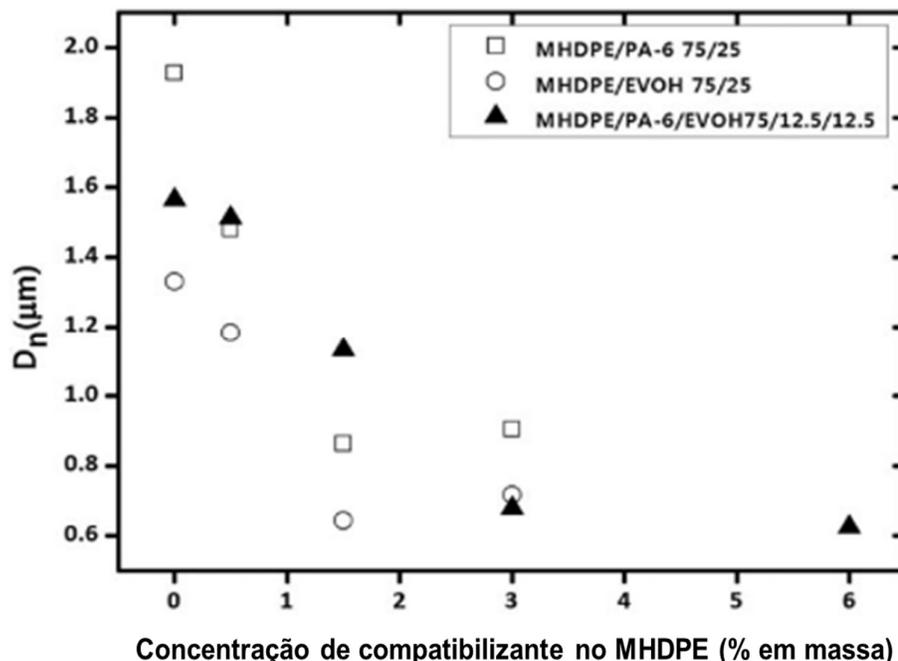


Figura 3.20. Efeito da concentração de compatibilizante no tamanho de partícula (D_n) da fase dispersa em blendas ternárias de PEAD/PA-6/EVOH (75/12,5/12,5). Adaptado de (RASTIN et al., 2015).

Além disso, ganhos consideráveis em propriedades mecânicas como resistência ao impacto e tração de blendas compatibilizadas foram obtidos e foi possível verificar uma saturação de moléculas de compatibilizante na interface com a adição de 6% de PEAD-g-AM, que causa uma diminuição de 45% do alongamento na ruptura em tração, quando comparado a blenda com 3% de compatibilizante.

O trabalho mais recente acerca da blenda ternária PE/PA/EVOH é de Anaraki e colaboradores (TAVAKOLI ANARAKI et al., 2017) que investigaram a localização do polímero funcionalizado (PEAD-g-AM) na morfologia deste sistema compatibilizado (90% PEAD; 5% PA-6 e 5% EVOH em massa) através de três diferentes protocolos de mistura. O primeiro protocolo estudado foi através da mistura de todos os componentes em um único passo em uma extrusora dupla-rosca co-rotante. No segundo protocolo, o PEAD foi misturado com o compatibilizante em uma extrusora dupla-rosca co-rotante e em seguida,

o EVOH e PA-6 foram misturados no produto obtido no primeiro passo. Finalmente, o terceiro protocolo proposto no estudo, o EVOH e a PA-6 foram processados na presença do PEAD-g-AM e o produto, foi então misturado com o PEAD. Os resultados obtidos pela análise da morfologia e propriedades mecânicas, térmicas e reológicas das blendas compatibilizadas mostraram que para todos os casos, a morfologia de núcleo-casca é mantida e que a terceira ordem de mistura apresentou um diâmetro médio da fase dispersa maior que os outros dois protocolos. Além disso, baseado nos resultados, os autores propõem que quando todos os componentes são misturados juntos, o compatibilizante se localiza em ambas as interfaces: matriz-casca e casca-núcleo. Por outro lado, a mistura em duas etapas, do compatibilizante com o PEAD ou com os componentes minoritários PA e EVOH, levam a localização do compatibilizante apenas em uma interface, entre a matriz-casca e casca-núcleo, respectivamente. Este último cenário confere as piores propriedades, comparativamente às outras propostas provavelmente devido à alta energia interfacial entre o EVOH e o PEAD.

3.4 Determinação da tensão interfacial a partir de medidas reológicas

Diversos modelos foram desenvolvidos para correlacionar a resposta reológica de uma blenda polimérica quando submetida a um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude com sua morfologia, composição e tensão interfacial. Os primeiros modelos (CHOI; SCHOWALTER, 1975; GRAEBLING; FROELICH; MULLER, 1989) consideravam as misturas poliméricas como emulsões diluídas compostas por fluídos Newtonianos e, devido à natureza viscoelástica dos polímeros, estes modelos frequentemente falhavam ao tentar descrever o comportamento reológico de misturas poliméricas. Para superar esta dificuldade, novos modelos foram propostos por (GRAMESPACHER; MEISSNER, 1992; PALIERNE, 1990) onde a viscoelasticidade dos materiais na mistura polimérica é considerada para descrever o comportamento reológico sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (YEE, 2008).

Considerando-se uma blenda polimérica de morfologia de uma matriz contínua e uma fase dispersa formada por gotas esféricas, o modelo generalizado de Palierne descreve o módulo complexo $G_b^*(\omega)$ da blenda através da equação 3.12:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + 3 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega)}{D_i(\omega)}}{1 - 2 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega)}{D_i(\omega)}} \right) \quad 3.12$$

$$\begin{aligned} E_i(\omega) = & 2(G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) \\ & + \frac{48\beta_d^*(\omega)\gamma}{R_i^2} + \frac{32\beta_s^*(\omega)(\gamma + \beta_d^*(\omega))}{R_i^2} + \frac{8\gamma}{R_i}(5G_d^*(\omega) \\ & + 2G_m^*(\omega)) + \frac{2\beta_d^*(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) - 16G_m^*(\omega)) \\ & + \frac{4\beta_s^*(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 8G_m^*(\omega)) \end{aligned} \quad 3.13$$

e

$$\begin{aligned} D_i(\omega) = & (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) \\ & + \frac{48\beta_d^*(\omega)\gamma}{R_i^2} + \frac{32\beta_s^*(\omega)(\gamma + \beta_d^*(\omega))}{R_i^2} + \frac{40\gamma}{R_i}(G_d^*(\omega) \\ & + G_m^*(\omega)) + \frac{2\beta_d^*(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) + 32G_m^*(\omega)) \\ & + \frac{4\beta_s^*(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 12G_m^*(\omega)) \end{aligned} \quad 3.14$$

onde, $G_m^*(\omega)$ e $G_d^*(\omega)$ são os módulos complexos da matriz e da fase dispersa, respectivamente; ω é a frequência angular, γ é a tensão interfacial, ϕ é a fração volumétrica e R_i é o raio das gotas da fase dispersa e $\beta_d^*(\omega)$ e $\beta_s^*(\omega)$ são os módulos de dilatação e de cisalhamento interfacial complexo e estão relacionados à variação da área interfacial e da tensão local na interface sem alteração da área, respectivamente (MARTÍN, 2006). Alguns autores reportam que a determinação experimental destes módulos é muito difícil de ser realizada (MARTÍN, 2006; YEE, 2008) porém, ao analisar blendas poliméricas

compatibilizadas, estas propriedades apresentam papel importante no comportamento reológico da mistura.

Em blendas não compatibilizadas, é possível considerar que os módulos de cisalhamento $\beta_d^*(\omega)$ e $\beta_s^*(\omega)$ são nulos e, portanto, uma simplificação da equação 3.12 pode ser obtida, conforme equação 3.15:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{40 \left(\frac{\gamma}{R_i}\right) [G_d^* + G_m^*] + [2G_d^* + 3G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*] + 3\phi \left[4 \left(\frac{\gamma}{R_i}\right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]\right]}{40 \left(\frac{\gamma}{R_i}\right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*] - 2\phi \left[4 \left(\frac{\gamma}{R_i}\right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]\right]} \quad 3.15$$

Onde, $G_m^*(\omega)$ e $G_d^*(\omega)$ são os módulos complexos da matriz e da fase dispersa, respectivamente; ω é a frequência angular, γ é a tensão interfacial, ϕ é a fração volumétrica e R_i é o raio das gotas da fase dispersa.

Graebing e colaboradores (GRAEBLING; MULLER; PALIERNE, 1993) ainda propuseram uma simplificação adicional à equação 3.15, que considera que R_i utilizado no modelo pode ser substituído pelo raio volumétrico médio R_v , desde que a razão entre o R_v e R_n não ultrapasse 2,3, garantindo assim uma morfologia de distribuição de tamanho da fase dispersa uniforme. O raio volumétrico médio é dado por:

$$R_v = \frac{\sum_i (R_i \phi_i)}{\sum_i \phi_i} = \frac{\sum_i (n R_i^4)}{\sum_i n R_i^3} \quad 3.16$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica e R_i é o raio das partículas esféricas da fase dispersa.

Um resultado prático da equação do modelo de Palierne é a possibilidade de determinar-se a tensão interfacial a partir do comportamento reológico e da morfologia da blenda. De maneira geral, misturas poliméricas não compatibilizadas apresentam uma maior elasticidade em baixas frequências durante um ensaio oscilatório de pequenas amplitudes, quando comparados aos materiais puros que compõem esta blenda e é consequência de um tempo de relaxação devido a relaxação da forma da fase dispersa quando é deformada durante o ensaio. Essa relaxação pode resultar em um platô secundário na curva

de módulo de armazenamento da blenda $G_b^*(\omega)$. O tempo de relaxação da forma da fase dispersa τ_F proposto por Palierne para uma blenda Newtoniana, assumindo que a fase dispersa possui forma esférica, é dado pela equação 3.17:

$$\tau_F = \frac{R_v \eta_m}{4\gamma} \left(\frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)} \right) \quad 3.17$$

onde K é a razão entre as viscosidades da fase dispersa e da matriz $K = \eta_d/\eta_m$ e ϕ a fração volumétrica da fase dispersa.

Gramespacher e Meissner (GRAMESPACHER; MEISSNER, 1992) desenvolveram uma equação alternativa para determinação da tensão interfacial, derivada a partir da teoria de mistura de dois líquidos Newtonianos desenvolvido por (CHOI; SCHOWALTER, 1975). Os autores consideraram que o desvio da linearidade do módulo complexo de uma blenda poderia ser atribuído ao componente da interface e, portanto, definido como mostra as equações 3.18 e 3.19 (JEON et al., 2000):

$$\begin{aligned} G_b'(\omega) &= G'_{componentes}(\omega) + G'_{interface}(\omega) \\ &= (\phi_m G_m'(\omega) + \phi_d G_d'(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}) \end{aligned} \quad 3.18$$

$$\begin{aligned} G_b''(\omega) &= G''_{componentes}(\omega) + G''_{interface}(\omega) \\ &= (\phi_m G_m''(\omega) + \phi_d G_d''(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}) \end{aligned} \quad 3.19$$

sendo $G_m'(\omega)$ e $G_d'(\omega)$ os módulos de armazenamento, $G_m''(\omega)$ e $G_d''(\omega)$ os módulos de perda e ϕ_m e ϕ_d as frações volumétricas da matriz e fase dispersa. E ainda, os parâmetros τ_1 e τ_2 são dados por:

$$\tau_1 = \tau_0 \left[1 + \phi_d \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right] \quad 3.20$$

$$\tau_2 = \tau_0 \left[1 + \phi_d \frac{3(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right] \quad 3.21$$

$$\tau_0 = \left[\frac{R_v \eta_m}{\gamma} \right] \left[\frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \right] \quad 3.22$$

Os autores ainda mostraram que o parâmetro τ_1 corresponde ao mesmo tempo de relaxação da forma da fase dispersa definido por Palierne, como mostra a equação 3.23 (SALEHIYAN et al., 2018):

$$\tau_F = \left[\frac{R_v \eta_m}{\gamma} \right] \left[\frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \right] \left[1 + \phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right] \quad 3.23$$

Um outro modelo foi proposto por Bousmina (BOUSMINA, 1999), derivado a partir do modelo de Palierne, porém com uma expressão para determinação do módulo complexo de cisalhamento mais simples que seu antecessor. A principal diferença entre os modelos é que Bousmina considera a circulação interna de material nas gotas da fase dispersa quando na presença de um campo de deformação e depende da orientação macromolecular e da tensão interfacial entre as fases (BOUSMINA, 1999; YEE, 2008). Segundo Yee (YEE, 2008), em um cenário de alta tensão interfacial, a gota mantém seu formato esférico e somente a superfície é submetida ao movimento. Entretanto, para valores médios de tensão interfacial, podem ocorrer movimentos radiais na parte interior das gotas, que se transformam em movimentos tangenciais quando uma orientação anisotrópica é alcançada. A equação constitutiva do módulo complexo da blenda $G_b^*(\omega)$ e o tempo de relaxação da fase dispersa τ_F , obtido através do platô do módulo de armazenamento $G_b'(\omega)$ são dados pelas equações 3.24 e 3.25:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{2 \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R} \right) + 3G_m^*(\omega) + 3\phi \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R} - G_m^*(\omega) \right)}{2 \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R} \right) + 3G_m^*(\omega) - 2\phi \left(G_d^*(\omega) + \frac{\gamma}{R} - G_m^*(\omega) \right)} \quad 3.24$$

$$\tau_F = \frac{R_v \eta_m}{\gamma} \left(\frac{(K + \frac{3}{2} - \phi(K - 1))}{(1 - \phi)} \right) \quad 3.25$$

De acordo com as equações 3.17, 3.23 e 3.25, a determinação experimental do tempo de relaxação da forma da fase dispersa é útil para inferir-se a tensão interfacial entre os materiais. Este tempo pode ser obtido a partir da

análise dos módulos dinâmicos obtidos no ensaio de reometria oscilatória de pequenas amplitudes. De maneira geral, um platô é observado no módulo de armazenamento G' da blenda, porém, devido a sua intensidade, que nem sempre permite que seja claramente verificado, o uso do espectro de relaxação $H(\tau)$ é comumente utilizado para essa determinação e está relacionado com os módulos dinâmicos como mostram as equações 3.26 e 3.27 (COSTA, 2012; GRAMESPACHER; MEISSNER, 1992; MARTÍN, 2006):

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \partial \ln \tau \quad 3.26$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \partial \ln \tau \quad 3.27$$

Logo, a aproximação proposta por Tschoegle permite a determinação do espectro de relaxação $H(\tau)$, conforme mostrado na equação 3.28 (COSTA, 2012):

$$H(\tau) = G' \left[\frac{\partial \log G'}{\partial \log \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log G'}{\partial \log \omega} \right)^2 - \left(\frac{1}{4,606} \right) \frac{\partial^2 \log G'}{\partial (\log \omega)^2} \right] \quad 3.28$$

A fim de se evidenciar as relaxações de fases que ocorrem em tempos mais longos, é adotado o uso do espectro de relaxação ponderado $\tau H(\tau)$ com o tempo de relaxação τ em segundos. Em uma blenda polimérica binária de morfologia de matriz contínua com uma fase dispersa em formato de gota, é esperado que o espectro de relaxação ponderado apresente três tempos de relaxação identificados, como picos no gráfico, dois correspondentes aos polímeros formadores da blenda, em tempos menores e um correspondente a relaxação da forma dispersa quando submetida ao cisalhamento (COSTA, 2012). Portanto, para o sistema ternário PE/EVOH/PA, é esperado, portanto, que seja obtido, no mínimo, quatro tempos de relaxação, três referentes aos polímeros individuais e um quarto tempo devido a relaxação da fase dispersa.

Os espectros de relaxação podem ser obtidos através do uso de um método de regressão não linear, normalmente disponível nos programas de reometria oscilatória.

3.5 Desafios da reciclagem mecânica

Um grande paradoxo foi criado no desenvolvimento de embalagens plásticas flexíveis para alimentos cada vez mais eficientes. Por um lado, o desperdício de comida é evitado através da utilização de embalagens multicamadas e multimateriais que possuem funcionalidades de barreiras a gases e aromas que aumentam a vida útil e conservam o produto até seu consumo, além de reduzir os custos de matéria prima e transporte, comparativamente a outros materiais, conforme já mencionado. Porém, ao mesmo tempo, a utilização desenfreada destas embalagens aliada a um descarte incorreto gera um enorme problema ambiental, a poluição plástica (NIAOUNAKIS, 2020).

Atualmente, existem três formas de endereçar a poluição plástica: através de reciclagem energética, reciclagem química ou mecânica e aterros sanitários. A reciclagem energética é um processo antigo que possui diversos impactos negativos ao meio ambiente como geração de gases poluentes e resíduos como cinzas. O aterro sanitário é uma solução pouco eficiente que utiliza um recurso finito, grandes extensões de áreas de terra inabitadas, as quais, como em muitos países europeus, são escassas. Frente a isso, a reciclagem mecânica desponta como um processo economicamente viável que consiste em diversas etapas, tais como coleta, separação, lavagem e processamento dos resíduos plásticos pós consumo a fim de obter-se um novo produto com características similares ao produto original (MARIS et al., 2018; SOTO et al., 2018).

É evidente que a qualidade do produto reciclado mecanicamente depende do insumo utilizado para sua produção. Em outras palavras, depende do grau de pureza do resíduo plástico. Existem algumas cadeias de reciclagem como a de garrafas onde, em sua grande maioria, apenas um tipo de polímero é utilizado que, aliado a adequada coleta e seleção do resíduo pós-consumo, possibilita alcançar patamares próximos a 100% do seu material base – a reciclagem de garrafas PET e garrafas de PEAD para leite nos EUA são exemplos destas cadeias (BARLOW; MORGAN, 2013; WELLE, 2005). Para filmes multicamadas e multimateriais, onde a coleta e seleção não são eficientes para separação

destas camadas de materiais distintos, rotas alternativas devem ser exploradas para possibilitar sua reciclagem mecânica.

Apesar de economicamente viável, é importante ressaltar que a reciclagem mecânica apresenta limitações já que as propriedades do produto reciclado são prejudicadas devido a degradação durante o reprocessamento e a presença de contaminantes. Jin e colaboradores estudaram o efeito da exposição de um PEBD a 100 ciclos de extrusão, para simular o reprocessamento durante a reciclagem. Os autores concluíram que durante o processo de reciclagem mecânica, reações de reticulação e cisão das cadeias poliméricas do PEBD ocorrem simultaneamente, porém, através das caracterizações reológicas do polímero em diversos ciclos de processamento, pode-se observar que um mecanismo é dominante frente ao outro. Ainda conclui que nos ciclos iniciais, o mecanismo dominante é da cisão de cadeias enquanto a reticulação é dominante com o crescente aumento dos ciclos de extrusão, evidenciado pelo aumento da viscosidade e diminuição do índice de fluidez medido a 190 °C e 2,16 kg do polímero, que é reduzido de 2,25 a 0,02 g/10 min, no centésimo processo de extrusão (JIN et al., 2012).

3.5.1 Reciclagem de filmes flexíveis

A reciclagem mecânica de filmes flexíveis mono materiais não apresenta dificuldades para ser realizada e pode gerar produtos reciclados com propriedades que possibilitam sua utilização em aplicações de alto valor agregado. Entretanto, embalagens flexíveis multicamadas e multimateriais introduzem desafios técnicos importantes para a reciclagem mecânica eficiente. A primeira dificuldade surge devido a utilização de materiais diferentes e quimicamente imiscíveis (PE e PP, PE e EVOH, PE e PA, PET, BOPP) e que possuem diferentes propriedades de processamento. Além disso, a separação dos diferentes tipos de multimateriais não é executada manualmente, o que leva, no seu processamento, a produção de complexas blendas poliméricas heterogênicas que dificultam a produção de novos produtos (TARTAKOWSKI, 2010).

Para endereçar este tipo de resíduo, algumas técnicas de processamento foram desenvolvidas: delaminação, onde através do uso de solventes específicos, é realizada a separação das diferentes camadas; dissolução-precipitação, onde um sistema de solventes ou não solventes são utilizados para separar os materiais imiscíveis; e compatibilização, onde um polímero é utilizado para aumentar a compatibilidade entre os componentes do sistema.

Jönkkäri e colaboradores investigaram as propriedades de filmes pós-consumo reciclados mecanicamente. De acordo com o estudo, o reciclado investigado era constituído de uma mistura majoritariamente de PE com presença de PP, PA, EVOH e PET. Esse material foi processado e posteriormente incorporado a um PEBD virgem. Os resultados mostraram que mesmo formando um sistema imiscível, o material reciclado, proveniente de filmes multicamadas, apresentou propriedades mecânicas e processabilidade equivalentes a um polietileno, permitindo sua utilização em blendas com um PEBD virgem, alcançando propriedades de filmes satisfatórias permitindo sua utilização em aplicações onde não seja necessária uma alta estabilidade térmica ou boa aparência visual. Os autores ainda observaram que a utilização de um compatibilizante PE-g-AM só apresenta melhora nas propriedades mecânicas em concentrações acima de 5% em massa (JÖNKKÄRI et al., 2020).

Uehara e colaboradores estudaram a viabilidade da reciclagem mecânica em embalagens flexíveis com PEBDL, PET e PA-6 proveniente de resíduo industrial. Neste estudo, foram utilizados dois tipos de compatibilizantes, um PE-g-AM e um copolímero aleatório de etileno-glicidil metacrilato (E-GMA) e os resultados mostraram ganhos consideráveis em propriedades mecânicas com a adição dos compatibilizantes e particularmente, o PE-g-AM mostrou-se mais efetivo para compatibilizar este resíduo devido à presença de PA-6, que de acordo com os autores, possui uma cinética de reação mais favorável com este compatibilizante. Portanto, afirmam os autores que as propriedades finais da blenda compatibilizadas, confirmam a viabilidade deste processo na reciclagem de estruturas multicamadas (UEHARA, 2013).

Um outro estudo de Moreno e colaboradores investigou a reciclagem mecânica de filmes de embalagens de PEBD e PA-6, também provenientes de uma indústria. Os filmes possuíam uma estrutura de 5 camadas, onde as camadas externas eram de PEBD e a camada central era constituída por PA-6. As camadas intermediárias entre PE e PA-6 eram de um adesivo de co-extrusão baseado em um PE-g-AM. A composição do filme era, em termos mássico, 78,42% de PEBD e 21,58% de PA. Segundo os autores, a adição de 2,5% de compatibilizante PE-g-AM no processo de reciclagem promove a alteração positiva nas propriedades mecânicas e morfologia da blenda imiscível e, portanto, viabiliza sua utilização como um material reciclado com alto valor agregado (MORENO; SARON, 2018).

Diante do exposto, é esperado que a reciclagem de uma embalagem flexível com multimateriais apresente a formação de uma blenda imiscível devido às diferenças químicas entre o PE, PA e EVOH. Além disso, fica evidente que a morfologia final desta blenda irá ditar suas propriedades físico mecânicas e que a utilização de agentes compatibilizantes pode promover melhorias nestas propriedades através da diminuição da tensão interfacial e supressão da coalescência, resultando em redução do tamanho das partículas da fase dispersa. Assim, a compreensão de como se dá o desenvolvimento da morfologia de uma blenda, formada a partir da reciclagem de uma embalagem multicamadas, e consequentemente explorar possíveis aplicações de alto valor agregado são motivações desse projeto de mestrado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados detalhes dos materiais que foram utilizados para o desenvolvimento do estudo bem como as técnicas de caracterizações e equipamentos utilizados.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram escolhidos por serem comumente utilizados na produção de embalagens flexíveis multicamadas.

4.1.1 Polietileno

Um polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com densidade $\rho = 0,920 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez medido a 190°C e $2,16\text{kg}$ de $1,0 \text{ g/10 min}$ foi escolhido como fase contínua neste estudo. Este material é comumente utilizado em aplicações de embalagens flexíveis produzidas pelo processo de extrusão de filmes tubulares.

Um polietileno de baixa densidade com (PEBD) densidade $0,921 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez medido a 190°C e $2,16\text{kg}$ de $0,25 \text{ g/10 min}$ foi utilizado para melhorar a processabilidade do PEBDL no processo de extrusão de filmes tubulares.

O adesivo, ad-PE-AM, utilizado entre as camadas de polímeros imiscíveis empregado neste estudo foi um PE funcionalizado com AM, indicado para adesão de PE a EVOH e/ou PA. Este material possui uma densidade $\rho = 0,921 \text{ g/cm}^3$, um índice de fluidez medido a 190°C e $2,16\text{kg}$ de 2 g/10 minutos e um nível de enxertia com AM menor que $0,2\%$ em massa, segundo informado pelo fabricante.

Os materiais listados foram produzidos pela The Dow Chemical Company e fornecidos na forma de pellets.

4.1.2 Compatibilizante

O compatibilizante utilizado neste estudo foi um PE funcionalizado com AM. O nível de enxertia, informado pelo fabricante, está entre $0,5$ e $1,0\%$ em

massa de AM. Este material é produzido pela The Dow Chemical Company e fornecido na forma de pellets. Neste estudo será nomeado como c-PE-AM.

4.1.3 Poli (etileno-co-álcool vinílico)

Foi utilizado o EVAL H171B produzido pela Kuraray, com densidade de $1,17 \text{ g/cm}^3$, MFR medido a 190°C e $2,16 \text{ kg}$ de $1,7 \text{ g/10 min}$ e $38 \text{ mol } \%$ de etileno, de acordo com o fabricante.

4.1.4 Copolímero de poliamida 6/6,6

A poliamida utilizada foi a Ultramid® C40 L 07 produzida pela BASF, de densidade $\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de aproximadamente 189°C . Este material é recomendado para a produção de filmes tubulares por co-extrusão com outros materiais como PE e EVOH, já que apresenta uma temperatura de fusão menor, em comparação ao homopolímero PA-6.

4.2 MÉTODOS

Um filme de 7 camadas foi produzido com uma composição usualmente utilizada em embalagens flexíveis de alta barreira à oxigênio: 40%PEBDL/10%PEBD/20%ad-PE-g-AM/20%PA-6/6,6/10%EVOH. O filme foi então submetido a um processo que simula sua reciclagem com a adição de compatibilizantes (c-PE-g-AM) com concentrações variáveis em 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%. Importante ressaltar que o filme sem adição de compatibilizante (c-PE-g-AM) possuía em sua composição o ad-PE-g-AM, porém, a princípio, foi assumido que os grupos funcionais não estavam disponíveis para compatibilização durante o reprocessamento. Além disso, para entendimento das propriedades microreológicas do processo de reciclagem, blendas compatibilizadas e não compatibilizadas, a partir dos mesmos componentes do filme multicamada e sem a presença do adesivo de coextrusão, foram processadas e analisadas.

4.2.1 Extrusão de filmes multicamadas com PE, PA e EVOH

O filme foi produzido em uma coextrusora de filmes tubulares de 7 camadas com uma espessura total de $100 \mu\text{m}$. A distribuição dos materiais em

cada camada e bem como sua espessura é mostrada na Figura 4.1. A coextrusora utilizada nessa produção está localizada na Dow Brasil em Jundiaí, São Paulo.

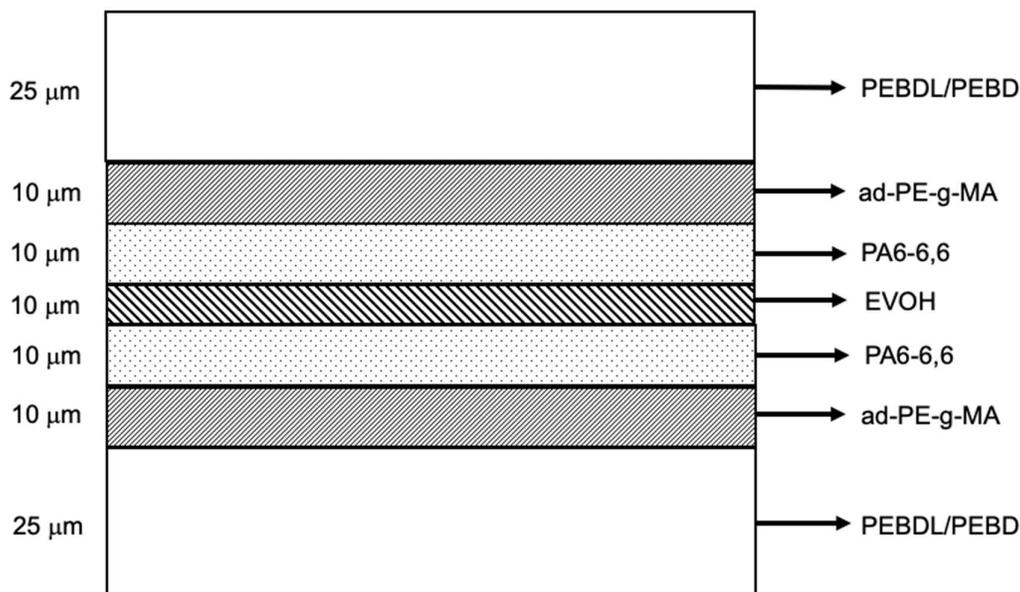


Figura 4.1. Distribuição de camadas individuais do filme utilizado neste estudo. A espessura total é de 100 μm

As condições de processamento foram: razão de sopro = 2,5, abertura da matriz = 1,8 mm, velocidade de puxamento = 4,1 m/min e vazão mássica = 15 kg/h.

Tabela 4.1. Composição em massa do filme multicamadas produzido por extrusão de filmes tubulares.

Amostra	Composição (% em massa)					
	PEBDL	PEBD	ad-PE-AM	c-PE-AM	PA6/6,6	EVOH
M-PE/PA/EVOH	40	10	20	0	20	10

4.2.2 Microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente

A microscopia óptica de luz polarizada foi empregada para a determinação da distribuição e espessura das camadas do filme produzido pelo processo de coextrusão de filmes tubulares. O estágio a quente foi utilizado para

determinar a temperatura de fusão de cada camada individual, possibilitando assim, a determinação dos materiais presentes na camada. Essa determinação foi realizada por observação visual pela perda da birrefringência dos polímeros semicristalinos quando submetidos ao aquecimento (HEMSLEY, 1989; KUMAR; SINGH; NANDA, 2020). O microscópio utilizado foi DM1000 LED, Leica acoplado o estágio a quente LTS420, Linkam. Uma seção transversal do filme multicamada foi cortada em um micrótomo CM1520, Leica à -20°C . O filme foi colocado entre duas lâminas de vidro e acondicionado no estágio a quente, submetido a um aquecimento a partir da temperatura ambiente até 290°C , à uma taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Uma câmera digital modelo UCMO5080 8MP, Tec View foi utilizada para obter as imagens.

4.2.3 Reciclagem do filme multicamadas e multimateriais

A reciclagem mecânica do filme foi feita partindo-se do material picotado utilizando-se um moinho de facas (marca Wortex). O filme cominuído foi seco por 12 h a 85°C antes de seu reprocessamento e então misturado ao compatibilizante em proporções variadas de 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em massa como apresentado na Tabela 4.2. A mistura foi processada em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional ($L/D=25$) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC com uma matriz de filmes planos uniaxial acoplada ao sistema de extrusão, localizada no DEMa/UFSCar. O perfil de roscas utilizado é apresentado na Figura 4.2.

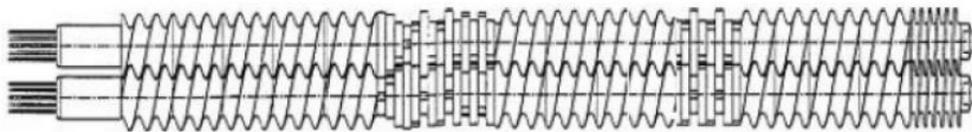


Figura 4.2. Perfil de extrusão para produção dos filmes planos contendo 4 blocos de condução de 28,5 mm e 1 de 19 mm, 4 blocos de malaxagem à 30° , 2 blocos de malaxagem à 60° e 12 blocos de malaxagem à 90° . Ainda, 4 blocos de condução de 19 mm, 8 blocos de malaxagem à 60° , 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido.

Tabela 4.2. Composições dos filmes planos produzidos a partir do filme multicamadas M-PE/PA/EVOH

Amostra	Composição (% em massa)					Composição (pcr ¹)
	PEBDL	PEBD	ad-PE-AM	PA6/6,6	EVOH	c-PE-AM
R-PE/PA/EVOH	40	10	20	20	10	0
R-PE/PA/EVOH/2,5C	40	10	20	20	10	2,5
R-PE/PA/EVOH/5C	40	10	20	20	10	5
R-PE/PA/EVOH/7,5C	40	10	20	20	10	7,5
R-PE/PA/EVOH/10C	40	10	20	20	10	10

¹ partes por resina (pcr) relativa à massa total do filme multicamadas na blenda.

Todos os materiais, filme picotado e pellets, foram secos em estufa a 85°C e 50°C, respectivamente, durante 12 horas antes de serem processados. Os materiais então, foram pesados e misturados por mistura mecânica a temperatura ambiente e então alimentados na extrusora. Em todos os processamentos, o perfil de temperatura utilizado foi de 200 / 210 / 220 °C e 220°C na matriz e rotação 70 rpm. A velocidade dos rolos puxadores foi ajustada para cada composição a fim de obter-se uma espessura de 100 µm.

Adicionalmente à reciclagem dos filmes, foram produzidos 2 filmes partindo-se dos materiais individuais (PE, PA, EVOH e c-PE-AM) e processados na mesma extrusora de rosca dupla co-rotacional, onde todos os componentes foram alimentados simultaneamente, com uma matriz de filmes planos acoplada ao sistema. A primeira formulação não possuía o adesivo de coextrusão, logo, não há presença de grupos funcionais para compatibilização. Por outro lado, foi adicionado 5% do compatibilizante c-PE-AM na segunda formulação. Além disso, estes dois filmes foram submetidos a um segundo processamento, similar ao filme multicamadas tubular, onde foram picotados em um moinho de facas Wittmann Battenfeld, localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM/UFSCar, São Carlos, secos em estufa a 85°C durante 12

horas e reprocessados em uma extrusora de rosca dupla com uma matriz de filmes planos uniaxial acoplada ao sistema, já descrita. Para estes processamentos, o perfil de temperatura utilizado foi de 200 / 210 / 220 °C e 220°C na matriz e rotação 70 rpm. A velocidade dos rolos puxadores foi ajustada para cada composição a fim de obter-se uma espessura de 100 µm. Desta maneira, espera-se avaliar as diferenças de morfológicas das blendas devido a diferença de misturas e processamentos.

Tabela 4.3. Composições dos filmes planos produzidos a partir dos materiais individuais, onde 1P corresponde ao primeiro processamento e 2P corresponde ao segundo processamento dos filmes planos.

Amostra	Composição (% em massa)					
	PEBDL	PEBD	ad-PE-AM	c-PE-AM	EVOH	PA6/6,6
1P-PE/PA/EVOH	60	10	0	0	10	20
2P-PE/PA/EVOH	60	10	0	0	10	20
1P-PE/PA/EVOH/5C	55	10	0	5	10	20
2P-PE/PA/EVOH/5C	55	10	0	5	10	20

4.3 Caracterização

Foram avaliadas as propriedades dos polímeros puros e das blendas obtidas através do processo de reciclagem. Os filmes planos foram caracterizados quanto suas propriedades mecânicas e a morfologia das blendas obtidas foi caracterizada via microscopia eletrônica de varredura.

4.3.1 Composição química

Espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) dos polímeros puros e das blendas produzidas foram analisados de modo a identificar as possíveis reações químicas entre os componentes do sistema ternário. Os corpos de prova utilizados foram filmes finos, obtidos através da prensagem dos materiais individuais e blendas compatibilizadas. As análises foram feitas em um equipamento Nexus 6700 da Thermo Electron Corporation, localizado na Dow Brasil em Jundiaí, São Paulo e o espectro resultante foi obtido pelo acúmulo de 64 espectros.

4.3.2 Propriedades Térmicas

A fim de investigar o comportamento térmico de cada componente e possíveis alterações destas propriedades em um sistema ternário compatibilizado, a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada. As amostras, em forma de pellets, foram preparadas através da prensagem a quente, para formação um filme de aproximadamente 500 μm e corpos de provas de 5 a 10 mg foram cortados e transferidos para um cadinho padrão de alumínio. Para as amostras em formato de filme, foram apenas retirados os corpos de provas, sem a prensagem a quente. A amostra foi aquecida até 250°C a uma taxa de 10°C min^{-1} em atmosfera inerte de N_2 . Esta temperatura foi mantida por 3 minutos e então, a amostra foi resfriada até -40°C a uma taxa de 10°C min^{-1} e uma isoterma foi realizada por 3 minutos. Finalmente, a amostra foi aquecida até 250°C a uma taxa de aquecimento constante de 10°C min^{-1} . Determinou-se então a temperatura de fusão cristalina (T_f) através do pico endotérmico e a entalpia de fusão (ΔH_f) obtida através da integração da área sob a curva dos picos endotérmicos.

O grau de cristalinidade ($\chi_c\%$) para cada componente foi determinado através da equação 4.1:

$$\chi_c\% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}} \times 100 \quad 4.1$$

onde $\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}$ é o calor de fusão para cada polímero puro hipoteticamente 100% cristalino. O valor de referência para cada polímero é apresentado na Tabela 4.4 abaixo.

Tabela 4.4. Entalpia de fusão para polímeros hipoteticamente 100% cristalinos.

Polímero	$\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}$ (J/g)	Referência
PE	293,0	(BARTCZAK et al., 1999)
EVOH	169,2	(NIR; NARKIS; SIEGMANN, 1998)
PA6/6,6	228,0	(RASHED et al., 2022)

Para os filmes planos produzidos, o grau de cristalinidade ($\chi_c\%$) para a PA6/6,6 e EVOH foi calculado de acordo com a equação 4.2, adaptada de (FU et al., 2020):

$$\chi_c\% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,PA6/6,6}^0 \times \omega_{PA6/6,6} + \Delta H_{f,EVOH}^0 \times \omega_{EVOH}} \times 100 \quad 4.2$$

Onde $\omega_{PA6/6,6}$ e ω_{EVOH} são, respectivamente, as frações mássicas da PA6/6,6 e EVOH na composição do filme plano.

O equipamento utilizado foi um DSC Q-1000 (TA Instruments) por fluxo de calor, localizado na Dow Brasil em Jundiaí, São Paulo.

4.3.3 Propriedades Reológicas

4.3.3.1 Reometria rotacional de placas paralelas

O comportamento reológico dos materiais puros, na forma de pellets, e dos filmes planos, foi avaliado através de medições de viscosidade em um reômetro rotativo de placas paralelas ARES-G2 (TA Instruments). O arranjo em placas paralelas com diâmetro de 25 mm e distância entre as placas de 2 mm foi utilizado para avaliar as propriedades no intervalo de frequência de oscilação de 0,01 a 100 rad/s com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear. Os ensaios foram realizados a 220°C. Obteve-se a viscosidade complexa (η^*) e os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'').

4.3.3.2 Análise Térmica-dinâmico-mecânica – DMTA

Os filmes planos foram submetidos a análise de DMTA em um reômetro oscilatório ARES-G2 (TA Instruments) no modo de torção na faixa de temperatura de -110°C a 150°C. Amostras de filme de dimensão de 45 mm de comprimento e 12,7 mm de largura foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 3°C/min e a frequência foi de 1 rad/s e amplitude de 1%. Obteve-se os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e a tangente de perda $\tan(\delta)$.

4.3.4 Propriedades Mecânicas

4.3.4.1 Ensaio sob tração

As propriedades de tração dos filmes monocamada foram determinadas utilizando um equipamento Instron modelo 5982 de acordo com a norma ASTM D 882. Cinco corpos de provas de dimensões 25,4 mm de largura e 50 mm de comprimento foram estampados para cada direção: DM e DT. Os corpos de provas foram ensaiados após acondicionamento de 40 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, utilizando uma distância inicial das garras de 50 mm com velocidade de puxamento constante de 500 mm/min e célula de carga de 500 N. Através das curvas de tensão x deformação foi obtido os valores de tensão na ruptura e alongamento na ruptura.

4.3.4.2 Resistência a propagação de rasgo Elmendorf

O ensaio de resistência à propagação de rasgo Elmendorf foi realizado de acordo com a ASTM D1922 nas direções de máquina (DM) e transversal (DT). Este ensaio mede a energia necessária para propagar um rasgo em um filme fino. Mais especificamente, é medida a energia absorvida pelo corpo de prova na propagação de um rasgo que já foi iniciado através da produção de um pequeno corte. O resultado é expresso em função da massa do pêndulo necessária para propagar o rasgo no corpo de prova. O equipamento utilizado foi um pêndulo Ceast modelo 8320 que atua por gravidade, oscilando ao longo de um arco e propagando o rasgo. Quinze corpos de prova, com formato mostrado na Figura 4.3, foram preparados utilizando uma máquina para estampagem e foram acondicionados por 40 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ umidade relativa antes de serem ensaiados.

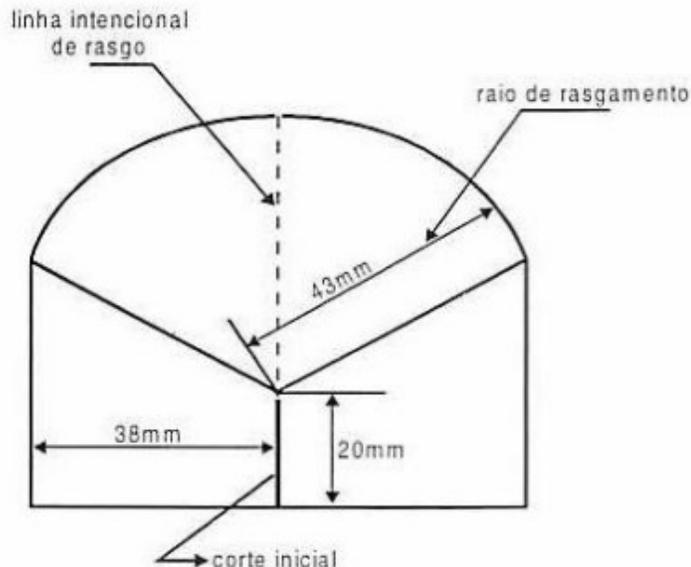


Figura 4.3. Representação esquemática do corpo de prova utilizado para o ensaio de resistência à propagação de rasgo Elmendorf

4.3.4.3 Resistência a queda livre de dardo

A resistência ao impacto dos materiais poliméricos está diretamente relacionada com a capacidade do polímero em absorver uma energia aplicada, característica conhecida como tenacidade. A área sob a curva de tensão-deformação é diretamente proporcional à tenacidade do material. Em filmes poliméricos, a resistência ao impacto é medida pela habilidade deste suportar um impacto repentino. Um método utilizado para esta medida é o de queda de dardo. O ensaio de impacto com queda de dardo é um método comum para determinação da resistência ao impacto de filmes.

Os ensaios foram realizados de acordo com a ASTM D 1709 no método A. O equipamento utilizado foi CEAST modelo 6054, cujo procedimento se baseia na queda de um dardo de cabeça arredondada com diâmetro de 38 mm com pesos de 50 a 900 gramas a uma altura de 0,66 metros para o método A. Diversas quedas com vários pesos são realizadas para determinar o peso em gramas necessário para falha de 50% dos filmes testados.

A resistência a queda livre do dardo (W_f), dada em gramas, é determinada pela equação 4.3 (SAID; CHALLITA; SEIF, 2020):

$$W_f = W_o + \Delta W \left(\frac{A}{N} - 0.5 \right) \quad 4.3$$

onde W_o é o menor peso no qual o filme rompeu, ΔW é o peso diferencial adicionado e subtraído (peso do dardo), A é dado por $\sum i * n$; i é um inteiro ($i = 0$ para o W_o até o maior peso utilizado) e n é o número de falhas para determinado peso, e N é o número total de falhas.

4.3.4.4 Resistência à perfuração

A resistência a perfuração do filme multicamadas e filmes planos foi determinada, usando como referência a norma ASTM F5748, em um equipamento Instron modelo 5982 com uma célula de carga de 500 N. As amostras tinham dimensões de 29,7 x 21 cm e foram acondicionadas por no mínimo 40 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa.

4.3.5 Propriedades ópticas

A aparência dos filmes para embalagens é um fator importante na determinação de sua aplicação final. Propriedades como opacidade e transparência do filme são diretamente influenciadas pela dispersão e morfologia de fases.

A opacidade é definida como sendo o percentual de luz transmitida que é espalhado em uma direção que desvia mais que $2,5^\circ$ do ângulo incidente da luz. O espalhamento de luz em um filme leva a redução na definição de objetos visto através deste filme.

Clareza é definida como o grau de distorção de um objeto quando visto através de um filme. A clareza de polímeros pode ser melhorada através do resfriamento rápido ou por copolimerização randômica.

Os filmes planos obtidos neste estudo foram avaliados através de um espectrofotômetro de luz visível HazeGard Plus – 4725 da BYK Gardener e a opacidade e transmitância dos filmes foram determinadas acordo com a ASTM

D 1003 e ASTM D 1746, respectivamente. O brilho à 45° dos filmes foi determinado de acordo com a ASTM D 2457.

4.3.6 Morfologia

A análise da morfologia das blendas obtidas para os filmes planos produzidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A preparação das amostras para observação no microscópio foi feita através de uma superfície de fratura obtida através de um corte criogênico com N₂ realizado no sentido perpendicular à direção de puxamento do filme (direção transversal). As amostras foram então submetidas a um ataque químico para solubilização seletiva das fases dispersas. Para solubilização da fase de poliamida, foi utilizado uma solução de 100% de ácido fórmico. Para solubilização da fase de EVOH, foi utilizado uma mistura de volumes iguais (50/50) de n-propanol e água destilada. Cada superfície de fratura criogênica foi submersa na solução correspondente por 12 horas. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI modelo Quanta 400 localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM/UFSCar, São Carlos.

As imagens obtidas foram avaliadas quantitativamente através do software ImageJ, onde ao menos 250 partículas da fase dispersa foram contadas para determinação de suas dimensões. Dado que as partículas dispersas não possuíam um formato de esferas perfeitas, foi aplicado o método de contagem de diâmetro de Feret, onde foi possível obter-se os diâmetros médios mínimo e máximo das partículas (como mostrado na Figura 4.4) e a área da partícula e a partir desta área, os raios médios, considerando que a partícula é uma esfera.

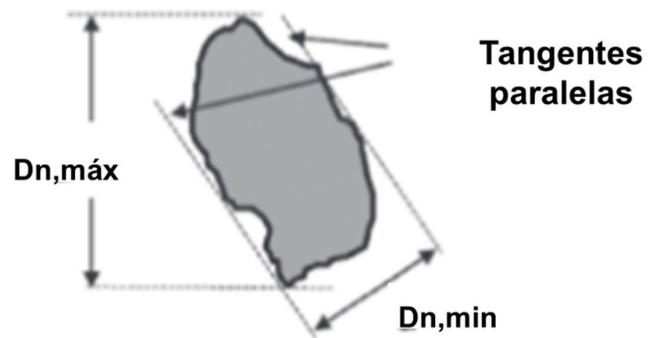


Figura 4.4. Conceito de diâmetros de Feret, diâmetros equivalentes mínimo ($D_{n,\min}$) e máximo ($D_{n,\max}$)

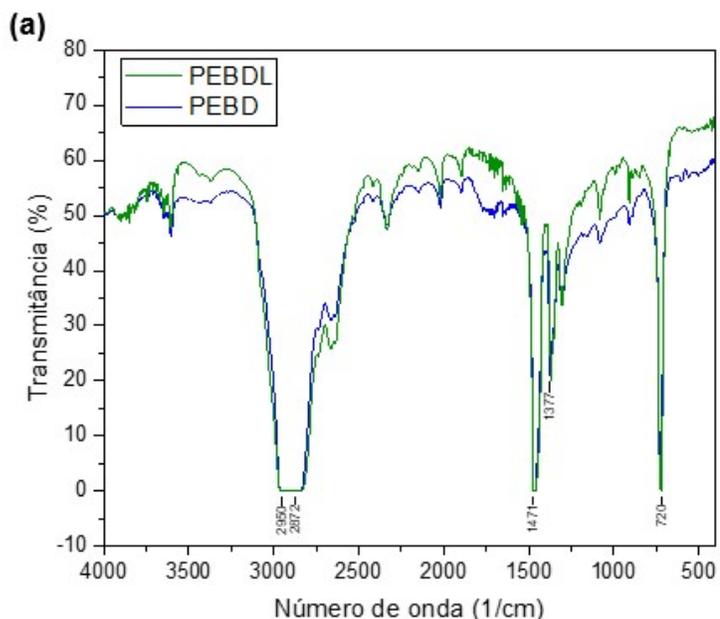
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das matérias primas

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização das matérias prima utilizadas na produção do filme multicamadas.

5.1.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho do PEBD e PEBDL são apresentados na Figura 5.1 (a). As principais absorções do polietileno na região do infravermelho se dão em 2950, 2872, 1471, 1377 e 720 cm^{-1} (GULMINE et al., 2002). Segundo o trabalho de Gulmine e colaboradores (GULMINE et al., 2002), é possível realizar a diferenciação entre o PEBD e PEBDL, cuja principal diferença é o nível de ramificações, através da análise da região de 1300 a 1400 cm^{-1} , dado que os grupos CH_2 e CH_3 possuem absorções características nesta região. O autor divide a região em 3 bandas: banda I a 1377 cm^{-1} , banda II a 1366 cm^{-1} e banda III a 1351 cm^{-1} . De acordo com o autor, quando a banda I possui menor absorção que a banda II, trata-se de um PEBDL. Caso contrário, trata-se de um PEBD. Esse resultado pode ser confirmado pelos espectros dos dois polímeros utilizados neste trabalho, como mostrado na Figura 5.1 (b).



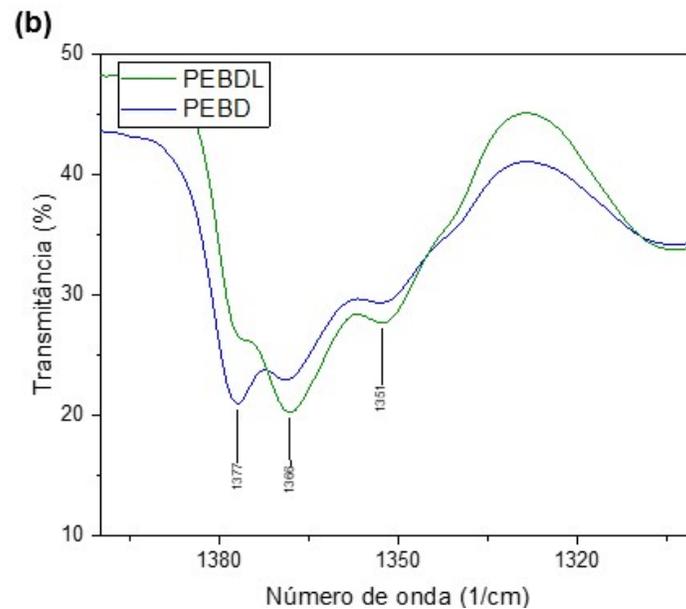


Figura 5.1. Em (a) espectro de infravermelho do PEBD e PEBDL e (b) aumento na região de 1300 a 1400 cm^{-1}

O espectro de infravermelho para o copolímero de poliamida 6 e 6,6 é apresentado na Figura 5.2. As bandas de absorção característica para esse copolímero são 3297 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação N-H; 3081, 2932 e 860 cm^{-1} correspondentes a vibração de estiramento da ligação C-H e 1635 cm^{-1} correspondente a vibração de dobramento da ligação N-H (MA et al., 2016).

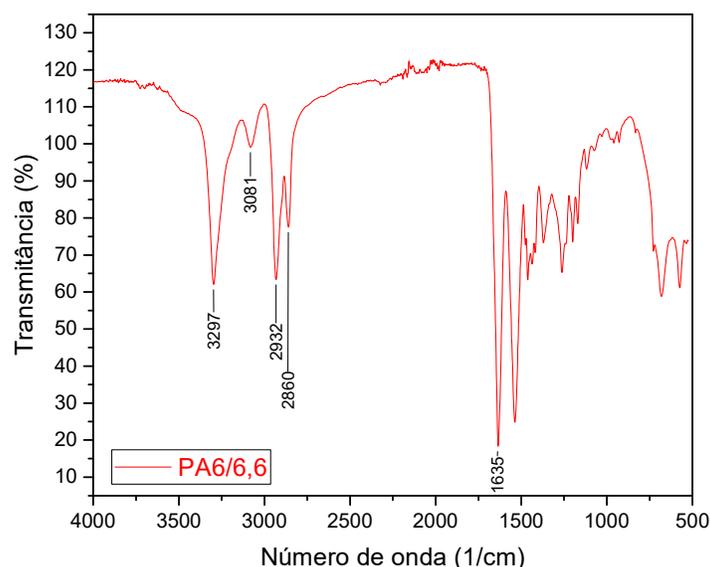


Figura 5.2. Espectro de infravermelho do copolímero de poliamida 6 e 6,6.

O espectro de infravermelho para o copolímero aleatório de etileno e álcool vinílico é apresentado na Figura 5.3. A presença de grupos OH é evidenciada por uma larga banda de absorção entre 3100 e 3600 cm^{-1} . Segundo o trabalho de Földes e colaboradores, essa banda larga surge devido a superposição de duas bandas de absorção do grupamento OH em altas e baixas frequências. Os autores explicam que a banda larga surge devido as limitações das equações matemáticas, utilizadas em espectroscopia de infravermelho, que não são capazes de ajustá-las em uma única banda. Além disso, o estudo indica que a banda de altas frequências pode ser atribuído aos grupos OH localizados na fase amorfa enquanto a absorção em baixas frequências pode ser associada a fortes ligações de hidrogênio, vibração dos grupos O-H localizados na fase cristalina (FÖLDES; PUKÁNSZKY, 2005). Além disso, as absorções em 2800 – 3000 cm^{-1} , correspondentes ao alongamento das cadeias simétricas CH_2 e em 1300 – 1500 cm^{-1} , correspondente às bandas de deformação CH_3 , são características deste material (SANTANA, 2019).

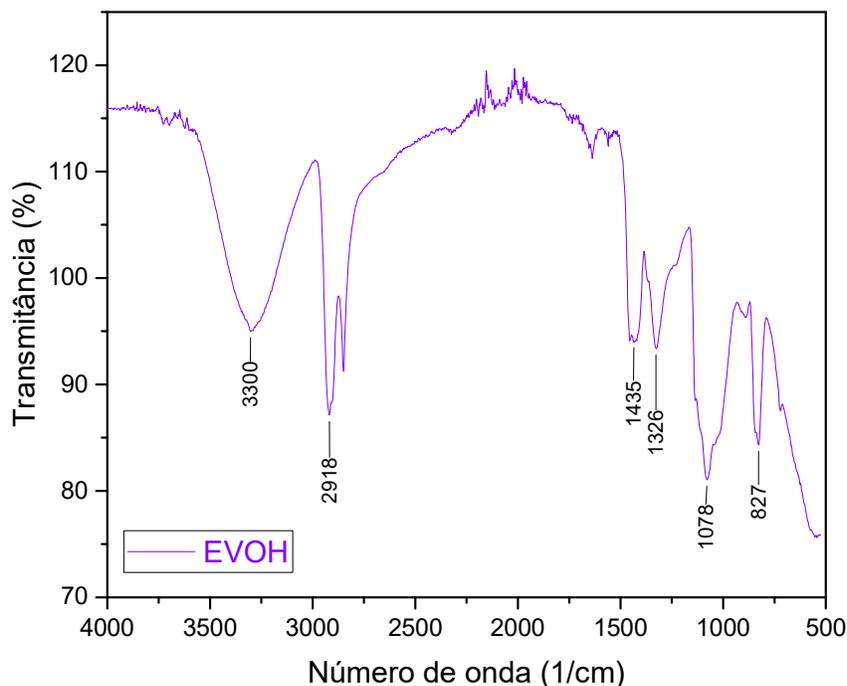


Figura 5.3. Espectro de infravermelho do EVOH.

A Figura 5.4 apresenta os espectros de infravermelho dos polietilenos modificados com anidrido maleico. Ambos apresentam bandas de absorção características em $1864 - 1860 \text{ cm}^{-1}$ devido ao alongamento assimétrico da ligação $\text{C}=\text{O}$, em $1790 - 1784 \text{ cm}^{-1}$ devido ao alongamento simétrico da ligação carbonila e 1076 cm^{-1} devido ao alongamento assimétrico da ligação $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{}$, característica de éteres cíclicos. Além disso, a absorção a 919 cm^{-1} confirma a enxertia do monômero de AM no polietileno (YANG et al., 2003). Em termos qualitativos, segundo aponta um estudo de Yang e colaboradores (YANG et al., 2003), a absorção característica pelo alongamento simétrico da ligação carbonila entre $1790 - 1784 \text{ cm}^{-1}$ é deslocada para número de ondas menores com o aumento da concentração de AM no polímero enxertado. Esse resultado pode ser observado para os materiais utilizados neste trabalho, onde o ad-PE-AM, que possui menor concentração de MA, apresenta essa banda de absorção em 1789 cm^{-1} enquanto o c-PE-AM possui a banda em 1783 cm^{-1} , em acordo com sua alta quantidade de AM.

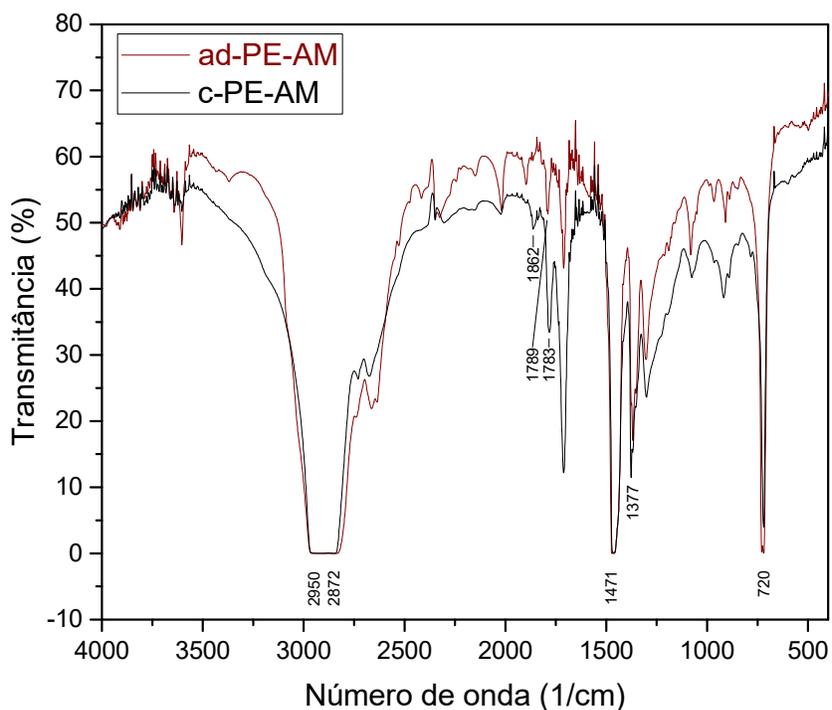


Figura 5.4. Espectro de infravermelho do ad-PE-AM e c-PE-AM.

A Figura 5.5 apresenta um interessante resultado obtido através da comparação das bandas de absorção em $731 - 710 \text{ cm}^{-1}$ dos diferentes tipos de polietileno. Nesta faixa de comprimento de onda, a absorção ocorre devido a deformação em $(-\text{CH}_2)_n$, onde $n \geq 4$ e diminui com o aumento da quantidade de comonômero e conseqüentemente diminuição do grau de cristalinidade do polietileno (NDIRIPO, 2015). Portanto, que o c-PE-AM deve apresentar uma maior quantidade de comonômero quando comparado aos outros polietilenos.

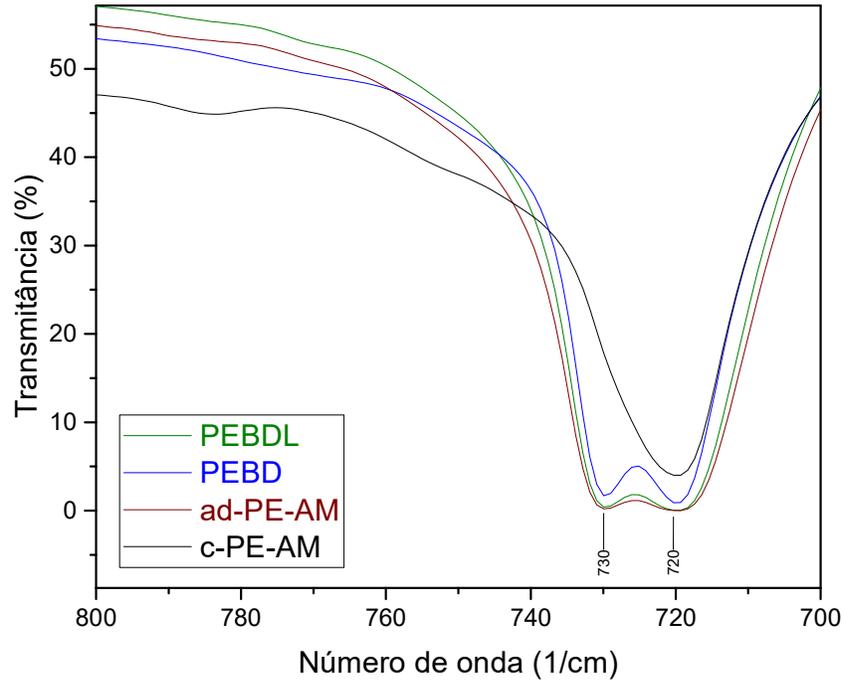


Figura 5.5. Sobreposição dos espectros de infravermelho do PEBDL, PEBD, ad-PE-AM e c-PE-AM.

5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As características térmicas dos polímeros utilizados na produção do filme multicamadas foram determinadas através da técnica de DSC. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento para cada componente individual utilizado para a produção do filme multicamadas são apresentadas na Figura 5.6 e Figura 5.7. A Tabela 5.1 apresenta as temperaturas de cristalização e de fusão cristalina e o grau de cristalinidade calculado para cada componente.

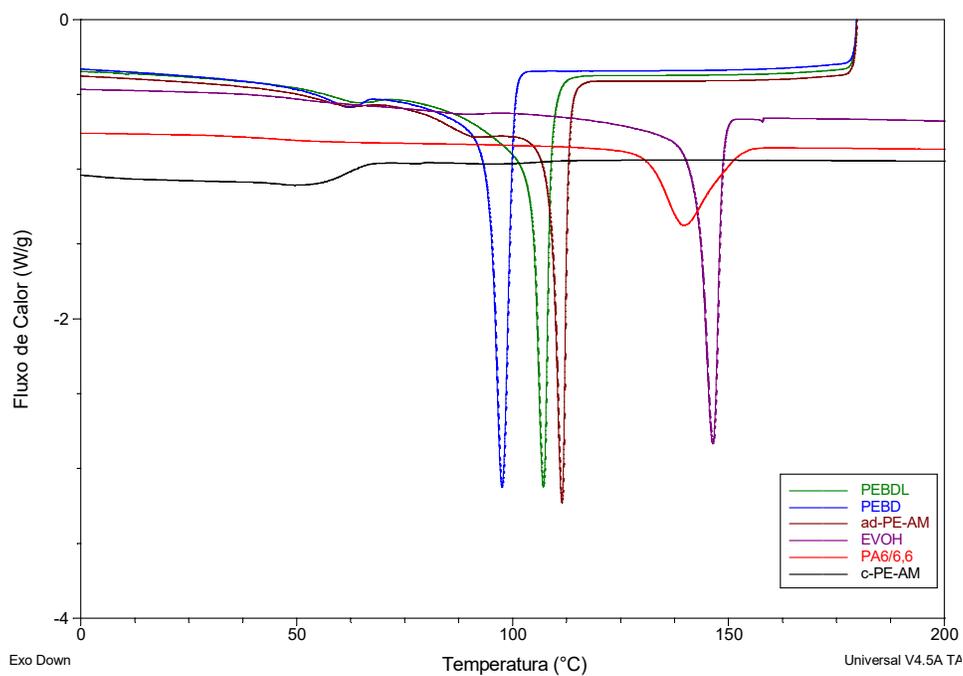


Figura 5.6. Curvas de DSC (resfriamento) dos materiais utilizados na produção do filme multicamadas.

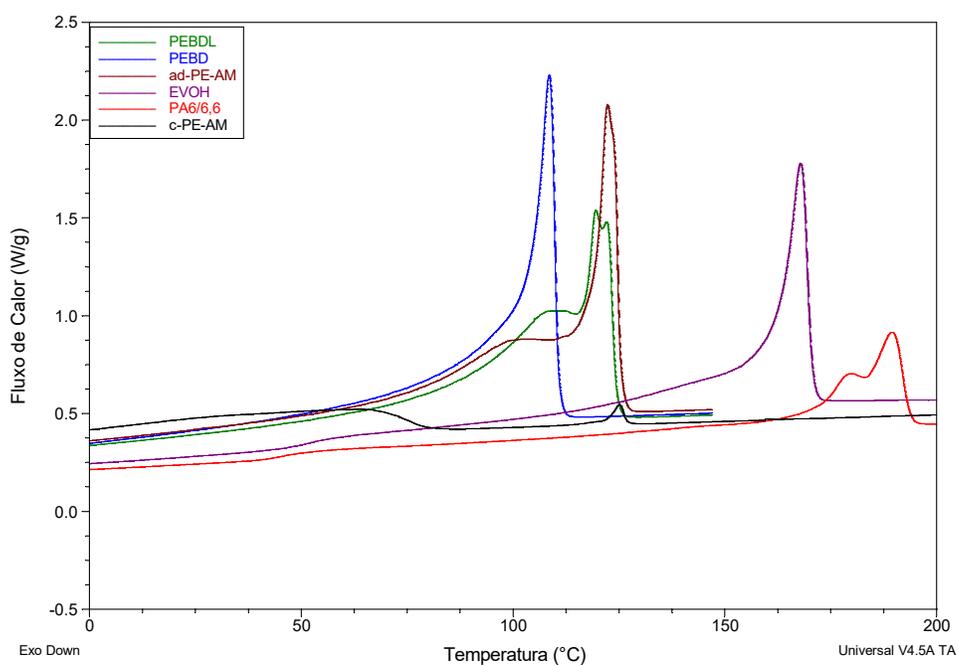


Figura 5.7. Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos materiais utilizados na produção do filme multicamadas.

É possível observar um comportamento térmico diferente entre as amostras de polietileno. Durante o resfriamento, o PEBD e o PEBDL apresentam um pico exotérmico de cristalização, a 97,5 e a 107,1°C, respectivamente. Observa-se ainda, que os dois materiais apresentam uma transição exotérmica menos pronunciada entre 55 e 70°C. Essa cristalização em duas etapas já foi reportada para outros tipos de polietileno e ocorrem devido as diferentes estruturas cristalinas formadas a partir dos diferentes níveis de ramificações presente nas cadeias do polietileno (RUN; GAO; LI, 2005). Por outro lado, durante o aquecimento, o PEBD possui um único e largo pico de fusão em 108,5°C, devido a sua estrutura altamente ramificada com ramificações longas, enquanto o PEBDL apresenta três picos de fusão a 108,6, 119,5°C, atribuídos a cristalitos menores formados pelas cadeias com alto grau de ramificações e a 122,1°C, atribuídos aos cristais maiores que são formados por cadeias mais lineares. Os polietilenos enxertados com anidrido maleico, ad-PE-AM e c-PE-AM apresentam significativas diferenças em transições térmicas, o que pode indicar que diferentes tipos polietilenos foram utilizados como precursores para produção desses materiais funcionalizados. A amostra de ad-PE-AM apresenta uma curva de resfriamento e aquecimento e um grau de cristalinidade muito similar ao PEBDL enquanto o c-PE-AM não apresenta transições bem definidas durante o resfriamento. Entretanto, durante o segundo aquecimento é possível observar uma transição endotérmica de baixa intensidade à 125,1°C, o que indica um alto nível de incorporação de comonômero, confirmando o resultado da análise do espectro de infravermelho na faixa de 731 – 720 cm^{-1} . Um comportamento térmico similar pode ser observado em alguns trabalhos na literatura como por exemplo o de Hölzer e colaboradores (HÖLZER et al., 2013) e Becker e colaboradores (BECKER; FORTE; BAUMHARDT NETO, 2002) ao caracterizarem termicamente um copolímero aleatório de etileno e 1-octeno, contendo 12% e 24% de 1-octeno, respectivamente.

O copolímero de poliamida 6 e 6,6 apresenta a transição vítrea a 46°C, uma transição endotérmica larga com pico cristalização a 139,8°C e dois picos de fusão bem definidos a 179,3 e 189,6°C. O grau de cristalinidade calculado foi de 20%. De acordo com um estudo de Tang e colaboradores, a presença de dois

picos de fusão para esse copolímero deve-se a fusão de dois tipos distintos de estruturas cristalinas presente nesse material, a forma α e a forma γ , correspondente à T_{m1} e T_{m2} , respectivamente (TANG et al., 2018).

Um importante resultado pode ser obtido através da caracterização térmica deste copolímero já que é possível estimar a sua composição de PA 6 e PA 6,6 pela diminuição do seu ponto de fusão utilizando da equação a seguir que prevê a diminuição da temperatura de fusão do homopolímero devido a copolimerização (FÖLDES; PUKÁNSZKY, 2005):

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln X_A = \frac{R}{\Delta H_m} X_B \quad 5.1$$

onde, assumindo-se um copolímero AB onde o componente A é majoritário, portanto: T_m é a temperatura de fusão do copolímero AB, T_m^0 é a temperatura de fusão do homopolímero A, R é a constante universal dos gases, ΔH_m é o calor latente de fusão do homopolímero A, X_A é a fração molar do comonômero majoritário A, X_B fração molar do comonômero minoritário B. Logo, tomando-se como referência o homopolímero de PA 6 e, portanto, ΔH_m de 230 J/g e T_m^0 de 231°C (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 2003), obtém-se que X_B é 0.49 e portanto, o copolímero de PA 6/6,6 pode ser considerado como uma composição aproximada de 50 mol% de PA-6 e 50 mol% de PA-6,6.

O EVOH, por sua vez, apresenta uma temperatura de transição vítrea a 52°C, um pico de cristalização a 146,4°C e um único pico de fusão a 167,8°C. O grau de cristalinidade calculado a partir da área sob o pico de fusão foi de 40%.

Tabela 5.1. Temperaturas de fusão cristalina e grau de cristalinidade ($\chi_c\%$) dos componentes do filme multicamadas.

Material	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	Grau de cristalinidade ($\chi_c\%$)
PEBDL	-	107,1	108,6	119,5	122,1	46
PEBD	-	97,5	108,5	-	-	41
ad-PE-AM	-	111,4	100	122,3	-	44
EVOH	52	146,4	167,8	-	-	40
PA-6/6,6	46	139,8	179,3	189,6	-	20
c-PE-AM	-	-	125,1	-	-	0,7

5.1.3 Reometria rotacional de placas paralelas

A variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento medida através de reometria rotacional para os componentes individuais do filme multicamadas é apresentada na Figura 5.8. Observa-se um platô newtoniano durante todo o intervalo de frequência angular até 10 s^{-1} para o EVOH e para o copolímero de PA-6/6,6. Com relação aos polietilenos, o PEBD apresenta maior viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0) e um comportamento essencialmente pseudoplástico e mais pronunciado quando comparado ao PEBDL. Essa diferença surge devido à presença de ramificações longas no PEBD (WOOD-ADAMS, 2000). Reforçando o comportamento distinto entre os dois polietilenos enxertados com anidrido maleico observado na caracterização térmica, o ad-PE-AM apresenta uma curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento muito similar ao PEBDL, porém com menor viscosidade, devido a enxertia dos grupos funcionais de AM, enquanto o c-PE-AM apresenta baixa sensibilidade ao aumento da taxa de cisalhamento e uma viscosidade de três ordens de magnitude menor que o ad-PE-AM.

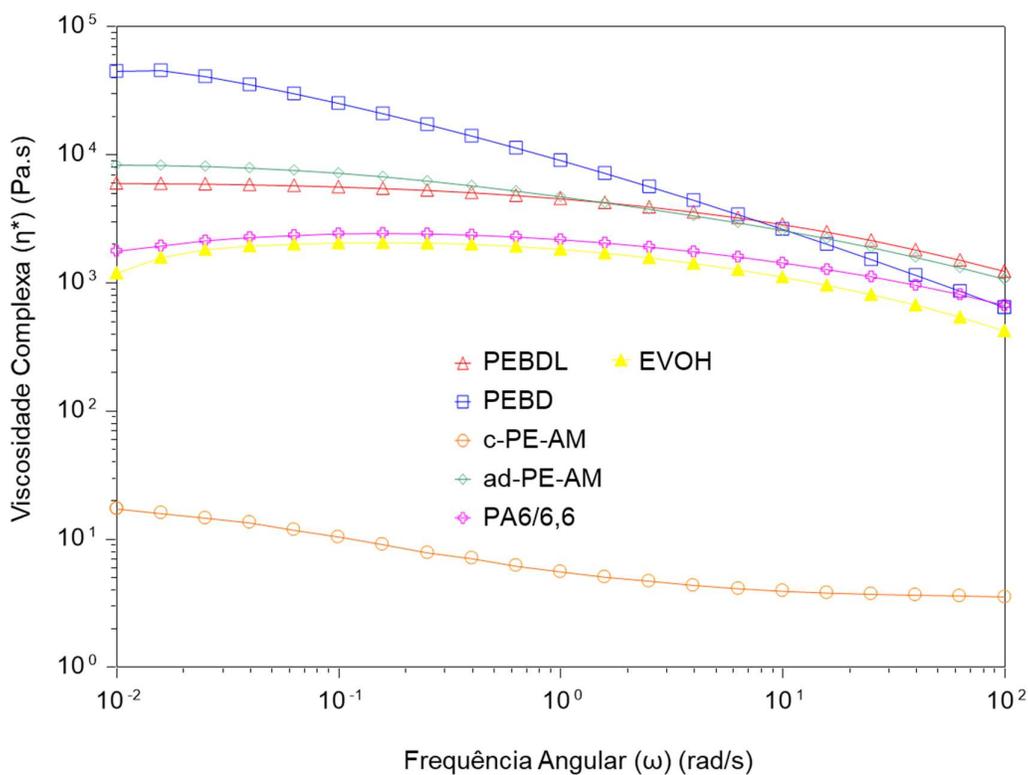


Figura 5.8. Viscosidade complexa em função da frequência angular obtida a 220°C.

Através destas curvas, foi calculado a razão de viscosidades entre os polímeros da matriz (PEBDL e PEBD) e as fases dispersas (PA6/6,6 e EVOH) em função da taxa de cisalhamento. Para esse cálculo, foi utilizado a regra de mistura, assumindo que as propriedades dos materiais seguem essa regra aditiva, considerando que a matriz é composta por blenda de 80/20 de PEBDL e PEBD. A Tabela 5.2 apresenta os resultados de razão de viscosidades. É possível observar que independente da taxa de cisalhamento, a razão de viscosidades entre a PA/6,66 e o polietileno é sempre maior que a razão entre o EVOH e PE. Além disso, para esta temperatura de ensaio, todas as razões de viscosidade são menores que 1, o que, segundo a equação 3.6, favorece a cominuição das partículas da fase dispersa.

Tabela 5.2. Razão de viscosidade dos componentes da matriz e fase dispersas em função da taxa de cisalhamento a 220°C.

Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	$\frac{\eta_{PA6/6,6}}{\eta_{PE}}$	$\frac{\eta_{EVOH}}{\eta_{PE}}$
0,01	0,129	0,087
0,1	0,254	0,216
1	0,401	0,337
10	0,511	0,396
100	0,600	0,379

5.2 Caracterização do filme multicamadas PE/PA/EVOH

A seguir serão apresentados os resultados da caracterização óptica, térmica e da composição do filme de 7 camadas M-PE/PA/EVOH produzido a partir do processo de coextrusão de filmes tubulares.

5.2.1 Microscopia óptica de luz polarizada com estágio a quente

A Figura 5.9 apresenta uma imagem obtida da seção transversal do filme multicamadas utilizando-se a microscopia óptica de luz polarizada com um estágio a quente. A partir dessa análise, é possível confirmar a distribuição e espessuras das camadas dos diferentes materiais que compõem filme. A Tabela 5.3 apresenta a identificação de cada camada, bem como a sua espessura e temperatura de fusão cristalina observada através do aquecimento da amostra no estágio a quente.

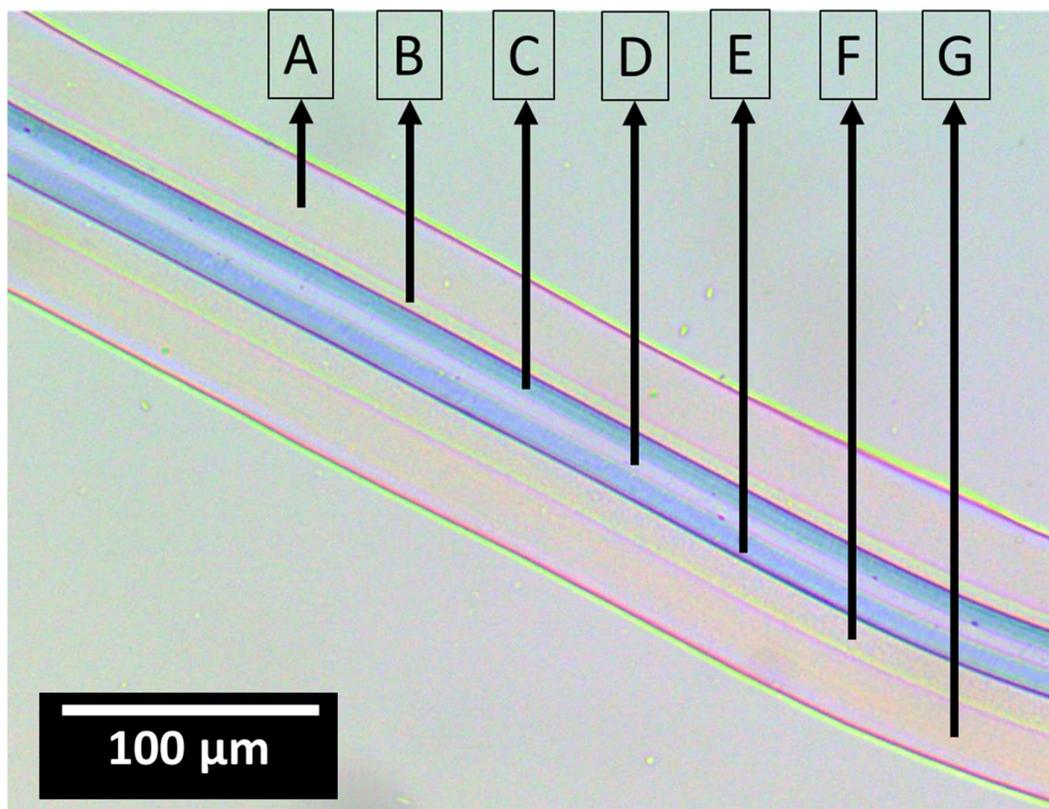


Figura 5.9. Imagem da seção transversal do filme multicamada obtida através de microscópio óptico de luz polarizada com estágio a quente.

Tabela 5.3. Espessuras e temperaturas de fusão cristalina observadas para as camadas do filme de espessura total de 100 μm .

Camada	Espessura (μm)	T_m – Estágio à quente ($^{\circ}\text{C}$)	Composição da camada
A	28	122	PEBDL + PEBD
B	6	124	ad-PE-AM
C	8	182	PA
D	6	167	EVOH
E	10	182	PA
F	15	124	ad-PE-AM
G	27	122	PEBDL + PEBD

As temperaturas de fusão de cada camada, determinadas através da perda da birrefringência do polímero durante seu aquecimento, mostrou-se uma interessante ferramenta para determinar o tipo de material presente na respectiva camada. As temperaturas de fusão obtidas pela microscopia estão em acordo com as temperaturas de fusão cristalina obtidas pela caracterização térmica dos componentes individuais, discutidos na seção anterior, permitindo assim, a identificação de cada componente nas diferentes camadas discretas do filme.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi empregada para determinar as transições endotérmicas e exotérmicas do filme multicamadas sob taxa de resfriamento e aquecimento constante. A Figura 5.10 apresenta as curvas de DSC durante o resfriamento a partir do estado fundido e o segundo aquecimento do filme multicamada. Observa-se que durante a cristalização, o EVOH e PA6/6,6 apresentam um pico endotérmico a 129,1°C. Esse comportamento já foi observado em um estudo de De Petris e colaboradores que, ao estudarem blendas de PA-6 e EVOH, notaram uma diminuição da temperatura de cristalização da poliamida na presença do EVOH, em blendas onde a PA é a matriz e indica que os dois polímeros cristalizam quase coincidentemente a partir do fundido e possivelmente há efeitos de co-cristalização entre os materiais (DE PETRIS et al., 1998). Importante ressaltar que, como mostram os resultados de caracterização dos materiais puros, o EVOH apresenta um pico de cristalização a 146,4°C e, portanto, este evento pode encontrar-se sobreposto com o evento de cristalização do copolímero PA6/6,6.

Adicionalmente, durante o aquecimento, é possível observar dois picos endotérmicos a 163,3 e 182,6°C que podem ser atribuídos à fusão do EVOH e PA6/6,6, respectivamente. Esse resultado indica que há uma diminuição da temperatura de fusão em relação aos componentes individuais. Segundo Artzi e colaboradores (ARTZI et al., 2004) em um estudo de compatibilização de blendas de PA-6 e EVOH, essa redução de temperatura de fusão indica um elevado nível de interação intermolecular entre os dois polímeros que leva, na

fase amorfa, uma condição de miscibilidade parcial. Os autores ainda sugerem que em um sistema binário onde a poliamida é a fase contínua e o EVOH a fase dispersa, há a formação de um copolímero com blocos de EVOH e PA-6 dado que haverá uma alta concentração de grupamentos amida que formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do EVOH. A formação deste copolímero diminui a cristalinidade dos componentes individuais e, portanto, levando a diminuição da temperatura de fusão (ARTZI et al., 2004).

Em relação aos polietilenos, a curva de DSC de resfriamento a partir do fundido (Figura 5.10) mostra uma única e larga transição exotérmica com pico a 109,2°C e em acordo com as temperaturas observadas para os componentes individuais. Durante o aquecimento, dois picos de fusão a 110,7 e 120,7°C podem ser atribuídos aos PE presente no filme multicamadas e estão em acordo com o observado para os componentes individuais.

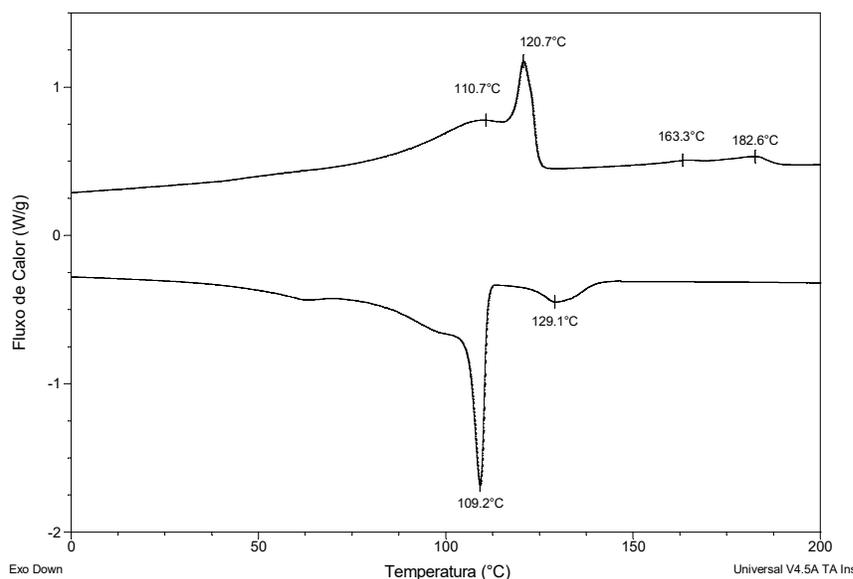


Figura 5.10. Curvas de DSC (resfriamento e segundo aquecimento) do filme multicamadas.

5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho obtido pelo modo transmitância para as faces externas do filme multicamada é apresentado na Figura 5.11 e indica a presença de um polietileno. Isso pode ser concluído através das bandas intensas de

absorção a 2920 e 2851 cm^{-1} correspondentes à vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , das bandas de absorção em 1470 cm^{-1} características à deformação angular simétrica do metileno e à banda de absorção a 720 cm^{-1} atribuída à vibração “rocking” da longa sequência de grupos metileno $(-\text{CH}_2)_n$ (GULMINE et al., 2002). As bandas observadas nesse espectrograma estão levemente deslocadas em relação aos valores reportados na literatura. Além disso, bandas de absorção características do EVOH podem ser observadas em 3350 cm^{-1} , indicando a presença da ligação O-H (SANTANA, 2019). A presença da PA pode ser observada pelas bandas de absorção característica em 3297 cm^{-1} , 3081, 2932, 2860 e 1660 cm^{-1} (MA et al., 2016). Importante ressaltar que algumas das bandas estão sobrepostas com absorções características dos outros polímeros.

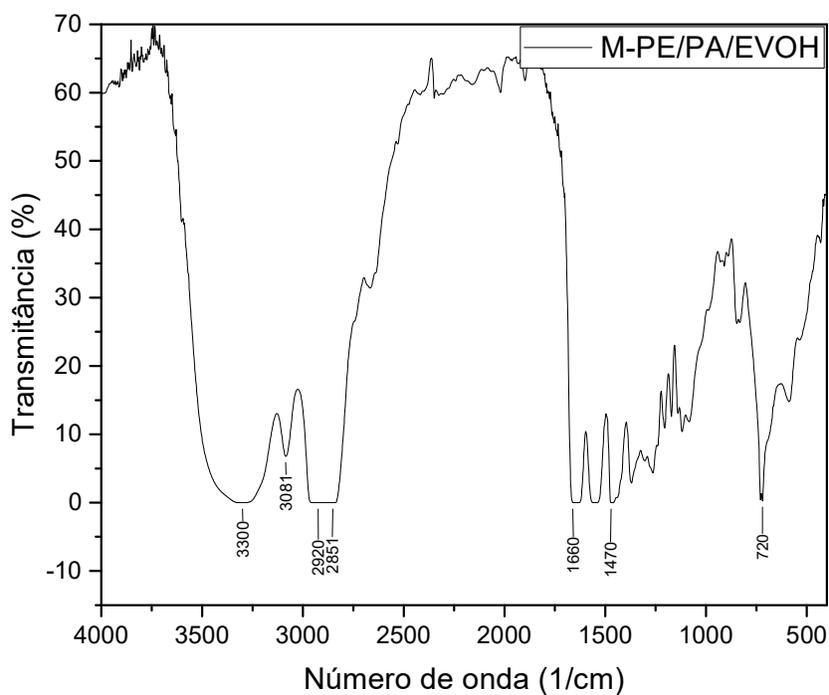


Figura 5.11. Espectro de infravermelho obtido no modo de transmitância do filme multicamadas.

5.3 Modelos teóricos para previsão da morfologia ao sistema ternário PE/EVOH/PA

Nesta seção, serão empregados os diferentes modelos teóricos encontrados na literatura para prever a morfologia esperada para o sistema de blendas ternárias imiscíveis de PE/EVOH/PA estudadas.

A maioria dos modelos teóricos que serão utilizados nesta análise, baseiam-se na tensão superficial entre os pares dos componentes individuais da blenda ternária. A tensão superficial entre componentes pode ser estimada através de diferentes métodos experimentais utilizando os polímeros no estado fundido (GARMABI; DEMARQUETTE; KAMAL, 1998) ou ainda ser teoricamente calculada a partir de propriedades intrínsecas dos componentes, a qual será empregada e discutida nesta seção.

A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos na literatura de tensão superficial (γ), coeficiente de temperatura da tensão superficial ($-\frac{d\gamma}{dT}$) e a polaridade superficial (x^p) para os componentes individuais.

Tabela 5.4. Valores obtidos na literatura para γ , $-\frac{d\gamma}{dT}$ e x^p para os componentes individuais da blenda ternária.

Componente	γ ($\frac{mN}{m}$)	$-\frac{d\gamma}{dT}$ ($\frac{mN}{m \cdot ^\circ C}$)	x^p
PEBDL ⁽¹⁾	35,7	0,057	0
PEBD ⁽¹⁾	35,3	0,067	0
EVOH ⁽²⁾	36,6	0,049	0,155
PA-6 ⁽¹⁾	38,4	0,143	0,154
PA-6,6 ⁽¹⁾	46,5	0,065	0,344

(1) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 2003); (2) (SAEB et al., 2012);

Através destes dados, foi possível calcular tensão superficial e suas componentes polares (γ^p) e dispersivas (γ^d) a 220°C, apresentados na Tabela 5.5. Para esses cálculos, dado que os componentes individuais utilizados na

produção dos filmes multicamadas são blendas miscíveis (80%p. PEBDL/ 20%p. PEBD e copolímero 50/50 de PA-6 e 6,6), assumiu-se que estas propriedades seguem a regra da mistura, permitindo assim o cálculo destes parâmetros.

Tabela 5.5. Tensões superficiais e componentes polares e dispersivas dos componentes individuais do filme multicamadas, calculadas a 220°C

Componente	$\gamma \left(\frac{mN}{m}\right)$	$\gamma^p \left(\frac{mN}{m}\right)$	$\gamma^d \left(\frac{mN}{m}\right)$
80%PEBDL/20%PEBD	24,3	0	24,3
EVOH	36,6	5,7	30,9
PA-6/6,6	36,3	12,5	23,8

Para estimar a tensão superficial entre os pares dos componentes individuais foi utilizado a seguinte equação de média harmônica, que é utilizada em diversos trabalhos na literatura para diferentes sistemas ternários:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left[\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right] \quad 5.2$$

onde γ_1 e γ_2 é a tensão superficial dos componentes 1 e 2, respectivamente e γ_{12} é a tensão interfacial entre os componentes 1 e 2.

Logo, utilizando os valores da Tabela 5.5 foi possível estimar a tensão interfacial entre os pares dos componentes individuais do filme multicamadas PE/PA/EVOH. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Tensão interfacial entre os polímeros utilizados no filme multicamadas a 220°C

Componentes	Tensão interfacial $\left(\frac{mN}{m}\right)$
PE/EVOH	6,49
PE/PA-6/6,6	12,47
PA-6/6,6/EVOH	3,43

O primeiro modelo teórico é o do coeficiente de espalhamento, que leva em consideração as tensões interfaciais entre pares dos componentes individuais da blenda ternária. Utilizando-se a equação 3.7, obtemos os seguintes valores de coeficiente de espalhamento (λ), considerando A: PE; B: PA6/6,6 e C: EVOH

$$\lambda_{BC} = \gamma_{CA} - \gamma_{BA} - \gamma_{BC} = -9,41$$

$$\lambda_{CB} = \gamma_{BA} - \gamma_{CA} - \gamma_{BC} = 2,54$$

Portanto, como $\lambda_{BC} < 0$ e $\lambda_{CB} > 0$, o modelo de coeficiente de espalhamento prevê para este sistema ternário uma morfologia de matriz com fase dispersa tipo núcleo-casca, onde a fase de EVOH encapsula a fase dispersa de PA6/6,6. Um resultado similar foi obtido por Saeb e colaboradores ao estudarem a morfologia de um sistema ternário de PEAD/PA-6/EVOH utilizando o modelo de coeficiente de espalhamento (SAEB et al., 2012).

Uma das limitações do modelo de coeficiente de espalhamento é não considerar aspectos importantes na formação de morfologia de blendas poliméricas como a energia livre interfacial que representa a combinação da área e tensão interfacial e razão volumétrica entre os componentes. Para isso, o modelo desenvolvido por Guo e colaboradores (GUO et al., 1997), modelo da energia interfacial relativa (EIR), foi empregado para determinar a morfologia mais estável para esse sistema ternário através da determinação da energia livre da blenda calculada a partir da tensão superficial e área interfacial entre os pares de polímeros. Dessa forma, utilizou-se as seguintes equações para prever a morfologia resultante (RASTIN et al., 2014b):

$$\text{Fase B encapsula C} - (EIR)_{B/C} = (1 + x)^{2/3} \gamma_{AB} + \gamma_{BC} = 19,61 \text{ mN/m}$$

$$\text{Fase C encapsula B} - (EIR)_{C/B} = x^{2/3} \gamma_{BC} + (1 + x)^{2/3} \gamma_{AC} = \mathbf{10,52 \text{ mN/m}}$$

$$\text{Duas fases dispersas} - (EIR)_{B+C} = x^{2/3} \gamma_{AB} + \gamma_{AC} = 14,11 \text{ mN/m}$$

onde $x = \frac{V_c}{V_B} = 0.48$ e V_i é a fração volumétrica de cada componente i no sistema polimérico ternário.

O resultado indica que o sistema de menor energia livre, e, portanto, o mais estável é quando a fase de EVOH encapsula a fase de PA6/6,6 dispersos na matriz de PEBDL/PEBD, em acordo com o previsto pelo coeficiente de espalhamento. A Figura 5.12 apresenta uma representação esquemática da morfologia prevista para este sistema ternário.

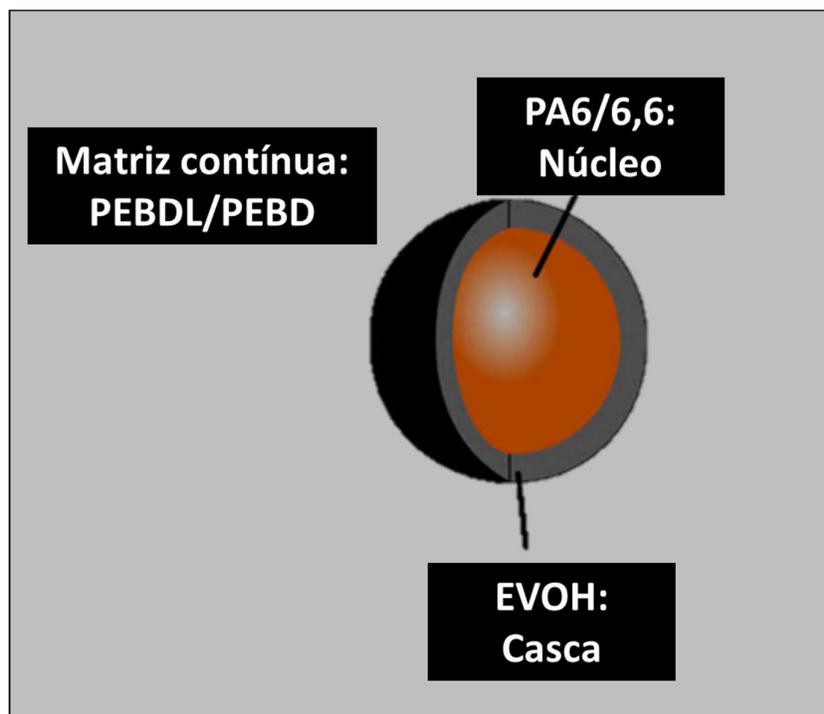


Figura 5.12. Representação esquemática da morfologia núcleo-casca prevista pelos modelos de coeficiente de espalhamento e de energia interfacial relativa. Adaptado de (KHOSHNOOD; BABAEI, 2018)

É possível observar que mesmo considerando as frações volumétricas dos componentes e energias interfaciais, a tensão interfacial entre os componentes segue como fator predominante para determinação da morfologia da blenda ternária. Um trabalho de Rastin e colaboradores (RASTIN et al., 2014b) que estudou o desenvolvimento da morfologia de uma blenda ternária de PEAD/PA-6/EVOH reporta que para uma fração volumétrica de 0,5 para os

componentes da fase dispersa, o modelo de EIR também aponta para o encapsulamento da PA-6 pelo EVOH com a matriz de PEAD. Os autores ainda calcularam que mesmo alterando a razão entre os volumes do componente disperso de 20/80 a 80/20 de PA-6 e EVOH, respectivamente, o modelo de EIR segue predizendo a mesma morfologia de encapsulamento.

5.4 Caracterização dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais e reciclagem do filme multicamadas PE/PA/EVOH

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização da morfológica, térmica, reológica, termomecânica-dinâmica e mecânica dos filmes planos produzidos a partir da reciclagem do filme multicamadas e dos polímeros puros. O processo e obtenção de filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais do filme multicamadas foi realizado para avaliar o efeito da presença do agente compatibilizante na morfologia desta blenda de PE, PA6/6,6 e EVOH, através da incorporação de 5% de c-PE-g-AM. Além disso, estas formulações não possuem em sua composição o ad-PE-g-AM, necessário para a produção do filme multicamadas, dessa forma, ao comparar-se as morfologias obtidas, estima-se que seja possível avaliar se este componente apresenta grupos funcionais disponíveis para atuar na compatibilização durante o reprocessamento do filme.

5.4.1 Morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.13 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura criogênica dos filmes produzidos a partir dos componentes puros. Conforme apresentado na Tabela 4.3, os prefixos 1P e 2P se referem às amostras do primeiro e segundo processamento. Para melhor observação da morfologia obtida, foi realizado um ataque químico nas imagens da Figura 5.13 (a - d) com ácido fórmico para remoção da fase de poliamida. Similarmente, as imagens da Figura 5.13 (e - h) apresentam as morfologias das blendas quando submetidas a uma solubilização da fase de EVOH por uma mistura de volumes iguais de n-propanol e água destilada. A Figura 5.14 apresenta a distribuição do

diâmetro médio das partículas da fase dispersa obtidas através da análise das imagens com ataque químico à fase de poliamida.

Observando as micrografias onde a fase de poliamida foi extraída (Figura 5.13 a - d) nota-se que, em todos os filmes, há a formação de uma morfologia com matriz contínua e uma fase dispersa, que devido ao ataque químico foi extraída e aparecem como regiões escuras nas imagens, confirmando que a matriz é de polietileno e a fase dispersa é formada pela poliamida e EVOH. Esse resultado está de acordo com o esperado para este sistema devido as proporções volumétricas e temperaturas de fusão entre os componentes. Conforme resultado de DSC, o polietileno possui a menor temperatura de fusão entre os materiais, e, portanto, assume desde o início o papel de fase contínua e devido a sua maior proporção volumétrica na blenda, assim se mantém. Esse resultado também corrobora com a morfologia prevista pelos modelos teóricos já discutidos na seção 5.3. As partículas possuem um formato elíptico e não esférico, podendo ser atribuído à deformação da fase dispersa resultante das forças cisalhantes e elongacionais impostas pelo fluxo, assim como, à orientação dada pelo puxamento durante a produção dos filmes planos alongando as partículas na direção do fluxo. Neste caso, o rápido resfriamento do filme faz com que não haja tempo suficiente para relaxação das partículas da fase dispersa. Quando se compara as formulações sem (Figura 5.13 - a e b) e com 5% em massa de compatibilizante (Figura 5.13 - d e f), é possível observar que não há uma redução drástica no diâmetro das partículas da fase dispersa de poliamida, apesar de ser observado uma tendência de redução do tamanho médio da partícula com o reprocessamento e acréscimo de compatibilizante (Tabela 5.7). Porém, o reprocessamento do filme sem compatibilizante não levou a grandes modificações na morfologia final (Figura 5.13 - a e b). Entretanto, para a amostra com 5% de compatibilizante (Figura 5.13 - c e d), o segundo reprocessamento levou a um aumento inesperado no diâmetro médio das partículas da fase de poliamida. Estes resultados são confirmados pela distribuição do diâmetro médio máximo das partículas de PA6/6,6 apresentado na Figura 5.14 e valores médios dos diâmetros mínimo e máximo e da área das partículas PA6/6,6 apresentados na Tabela 5.7.

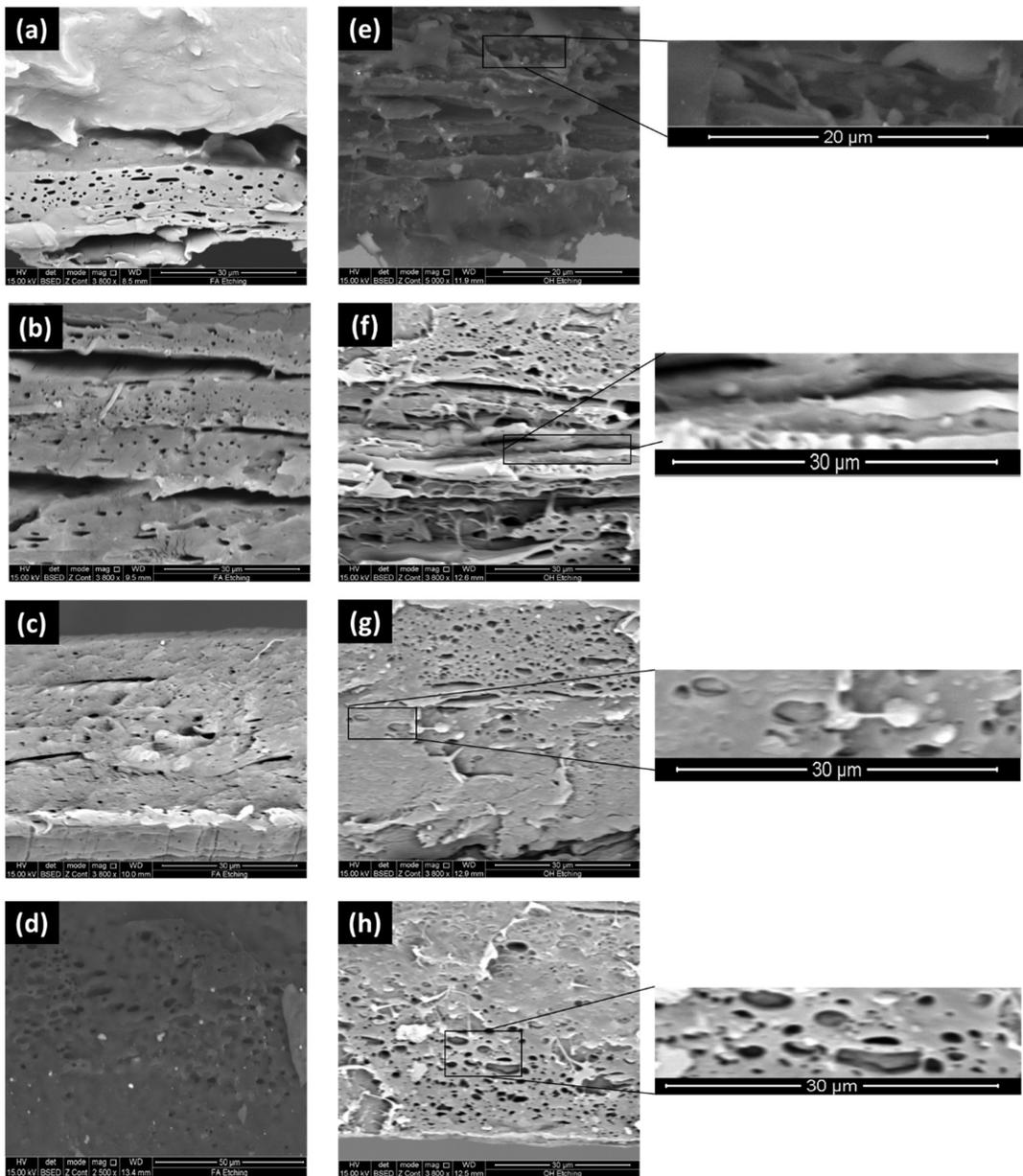


Figura 5.13. Micrografias de MEV obtidas através da fratura criogênica e ataque químico utilizando ácido fórmico em (a) 1P-PE/PA/EVOH; (b) 2P-PE/PA/EVOH; (c) 1P-PE/PA/EVOH/5C; (d) 2P-PE/PA/EVOH/5C e ataque com mistura de água destilada e n-propanol em (e) 1P-PE/PA/EVOH; (f) 2P-PE/PA/EVOH; (g) 1P-PE/PA/EVOH/5C; (h) 2P-PE/PA/EVOH/5C. Aumento nas micrografias a direita para evidenciar a formação da estrutura de núcleo-casca.

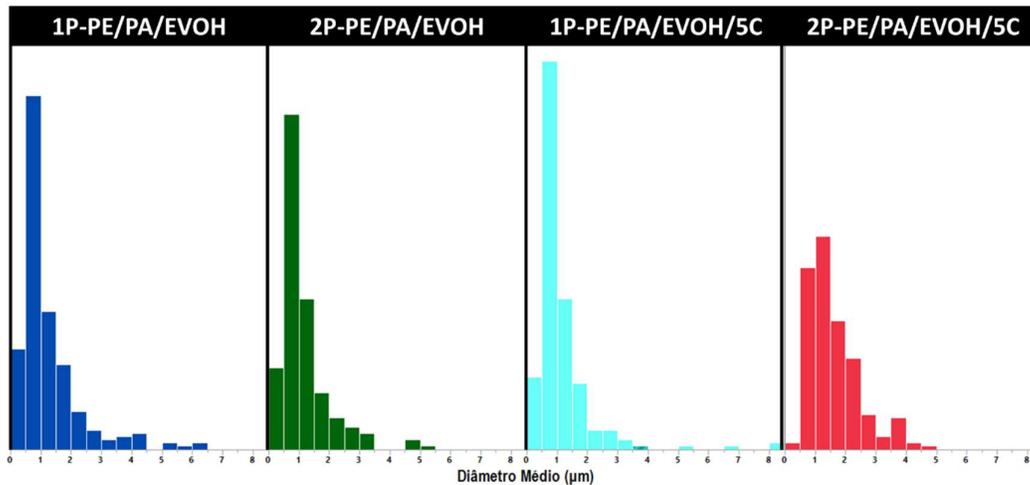


Figura 5.14. Distribuição do diâmetro médio (D_n) das partículas de fases dispersas das blendas PE/PA/EVOH e PE/PA/EVOH/5C resultantes do primeiro e segundo processamento.

Uma interpretação similar pode ser inferida para as imagens obtidas através da extração da fase de EVOH (Figura 5.13 e – h) onde observa-se regiões escuras na matriz de polietileno, indicando que a fase dispersa foi removida durante o ataque químico, gerando uma morfologia similar a um sistema de blenda binária.

Diversos trabalhos na literatura reportam que a morfologia tipo núcleo-casca é comumente encontrada para a blenda ternária de PE/PA-6/EVOH onde o EVOH se encontra na interface entre o PE e a PA-6 (RASTIN et al., 2014a, 2014b; SAEB et al., 2014b; TAVAKOLI ANARAKI et al., 2017). Através do aumento das imagens da Figura 5.13 (e – h) onde a fase de EVOH foi solubilizada, é possível verificar a existência de um espaço vazio ao redor da partícula mais clara, notavelmente de PA-6/6,6, na matriz de polietileno indicando que o EVOH foi solubilizado e estava encapsulando as partículas de poliamida, como previsto pelos modelos de coeficiente de espalhamento e de EIR. Os buracos observados na matriz de polietileno podem indicar que a extração do EVOH levou ao desprendimento das partículas de poliamida da matriz devido ao alto grau de interação entre os grupos funcionais formando ligações de hidrogênio entre o EVOH e a PA-6/6,6 (RASTIN et al., 2014b; SAEB

et al., 2014b) ou ainda que há a presença de partículas dispersas de EVOH na matriz de PE.

As micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 5.15 foram obtidas a partir da superfície de fratura criogênica dos filmes planos produzidos a partir da reciclagem do filme multicamadas M-PE/PA/EVOH com diferentes concentrações do agente compatibilizante c-PE-AM, nomeadas como R-PE/PA/EVOH seguida da quantidade em massa do compatibilizante 2,5C, 5C, 7,5C, 10C. Similarmente aos resultados anteriores, o ataque químico com ácido fórmico foi realizado para remoção da fase de poliamida (Figura 5.15 a - e) e com uma mistura de volumes iguais de n-propanol e água destilada para remoção da fase de EVOH (Figura 5.15 f - j). A distribuição de diâmetro médio das partículas da fase dispersa de poliamida é apresentada na Figura 5.16.

As imagens obtidas da superfície de fratura criogênica dos filmes planos mostram, conforme já observado, que a morfologia dominante é a de uma matriz contínua (PEBDL/PEBD) com uma fase de partículas dispersas dos componentes minoritários do filme (PA6/6,6 e EVOH). Quando a fase de poliamida é extraída da matriz pelo ataque químico com ácido fórmico (Figura 5.15 (a – e)) é possível observar a presença de regiões escuras na matriz de polietileno, representando a extração dessa fase e se assemelha a uma morfologia obtida em um sistema binário. Uma morfologia similar também foi reportada na literatura utilizando um procedimento similar de extração da fase de poliamida (RASTIN et al., 2014a; SAEB et al., 2012, 2014a).

Por outro lado, quando se extrai seletivamente a fase de EVOH (Figura 5.15 (f – j)), a quantidade de partículas extraídas é bem pequena quando comparado com a extração da fase de poliamida, sugerindo que há uma boa adesão interfacial entre o EVOH e os outros componentes do filme. O efeito de solubilização do EVOH é reduzido com o aumento na concentração do agente compatibilizante c-PE-AM.

Analisando ainda o efeito da compatibilização na morfologia final do filme plano, observa-se que ao aumentar gradativamente a concentração do c-PE-AM fica evidente a diminuição no diâmetro médio das partículas da fase dispersa quando a partícula de poliamida é extraída (Figura 5.15 (a – e)). Esse resultado

é confirmado pelos resultados da Tabela 5.7. Ocorre ainda um estreitamento da distribuição de diâmetro das partículas com o aumento da concentração do agente compatibilizante, conforme a Figura 5.16.

Finalmente, é possível observar diferenças significativas entre os diâmetros médio de partículas obtidos ao comparar-se os filmes produzidos a partir dos componentes individuais (Figura 5.13 (a – d)) e a partir do reprocessamento do filme multicamadas (Figura 5.15 (a e c)) com e sem a presença de 5% de c-PE-AM. Fica evidente que as partículas de poliamida possuem um maior diâmetro para os filmes produzidos a partir dos componentes individuais. Esse resultado sugere que, para as amostras obtidas a partir do reprocessamento do filme multicamadas, pode haver a presença dos grupos funcionais ad-PE-AM não reagidos, responsável pela adesão entre as camadas discretas de PE e PA6/6,6 e estes também pode atuar como um agente compatibilizante durante o processo de reciclagem, diminuindo a tensão interfacial entre os componentes, facilitando a cominuição e reduzindo a coalescência entre as partículas da fase dispersa.

Uma interpretação importante a partir dos valores apresentados na Tabela 5.7 é a de razão de aspecto (RA), que considera a razão entre os $D_{n,máx}$ e $D_{n,min}$ das partículas obtidos a partir das imagens de MEV, pois indica o grau de alongamento das partículas. Por definição, uma partícula esférica possui $RA = 1$. Quanto maior a RA, mais alongada e elíptica é a partícula analisada. Observa-se que para todos os filmes, RA é maior que 1 e, portanto, todas as amostras possuem uma forma elíptica e esse resultado era esperado, dado a orientação que as fases são submetidas durante a produção dos filmes planos. A maior RA é obtida para os filmes produzidos a partir dos materiais individuais e tem sua magnitude reduzida ao comparar-se com as mesmas formulações produzidas a partir da reciclagem do filme M-PE/PA/EVOH. Ressalta-se ainda que a adição do compatibilizante a 2,5% resultou na menor RA entre todas as amostras, sugerindo que nessa concentração, as partículas estão bem mais próximas a um formato esférico. Como já discutido, os grupos funcionais reativos presentes no compatibilizante e adesivo de coextrusão atuam na redução da tensão interfacial e supressão da coalescência, resultando em partículas

menores. Com a redução do tamanho de partículas, é esperado que seja cada vez mais difícil deformá-las, considerando que as forças viscosas e mecânicas imposta ao sistema são mantidas constante. Portanto, quanto menor o tamanho da partícula, mais difícil é sua quebra e deformação, o que leva a uma menor razão de aspecto, como observado neste trabalho. A razão de aspecto é uma propriedade importante já que pode influenciar nas propriedades mecânicas e ópticas dos filmes como será discutido nas próximas seções.

Tabela 5.7. Diâmetro médio mínimo ($D_{n,min}$), Diâmetro médio máximo ($D_{n,máx}$), a razão de aspecto ($D_{n,máx}/D_{n,min}$) e área média das partículas de PA6/6,6 dos filmes planos.

Amostra	$D_{n,máx}$ (μm)	$D_{n,min}$ (μm)	Razão de aspecto	Área (μm^2)
1P-PE/PA/EVOH	1,25 \pm 1,0	0,57 \pm 0,3	2,2	0,67 \pm 1,0
2P-PE/PA/EVOH	1,14 \pm 0,8	0,53 \pm 0,2	2,2	0,51 \pm 0,7
1P-PE/PA/EVOH/5C	1,11 \pm 1,0	0,47 \pm 0,2	2,4	0,44 \pm 0,7
2P-PE/PA/EVOH/5C	1,60 \pm 0,8	0,91 \pm 0,4	1,8	1,12 \pm 1,1
R-PE/PA/EVOH	0,96 \pm 0,6	0,61 \pm 0,3	1,6	0,48 \pm 0,5
R-PE/PA/EVOH/2,5C	0,63 \pm 0,3	0,45 \pm 0,2	1,4	0,23 \pm 0,2
R-PE/PA/EVOH/5C	0,65 \pm 0,4	0,39 \pm 0,2	1,7	0,21 \pm 0,2
R-PE/PA/EVOH/7,5C	0,54 \pm 0,4	0,28 \pm 0,1	1,9	0,13 \pm 0,2
R-PE/PA/EVOH/10C	0,55 \pm 0,3	0,32 \pm 0,1	1,7	0,14 \pm 0,1

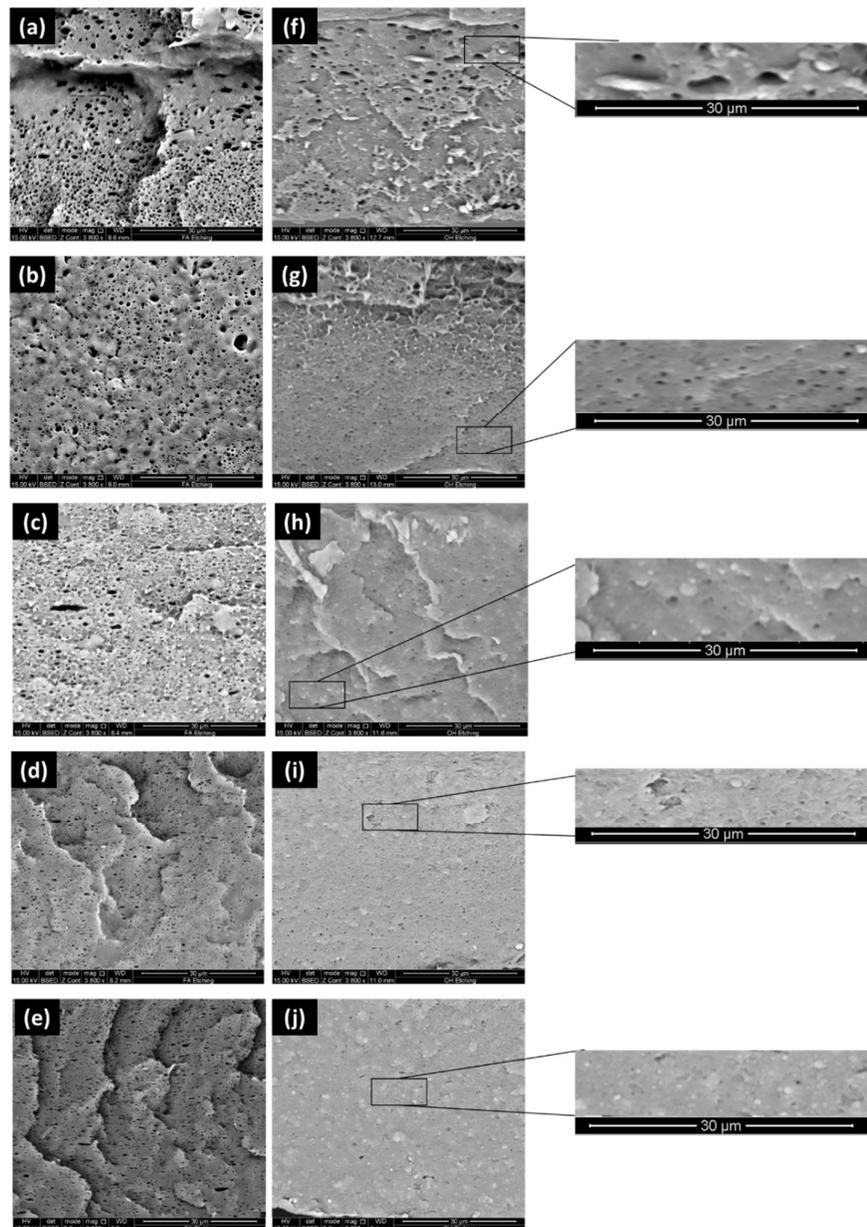


Figura 5.15. Micrografias de MEV obtidas através da fratura criogênica e ataque químico utilizando ácido fórmico em (a) R-PE/PA/EVOH; (b) R-PE/PA/EVOH/2,5C; (c) R-PE/PA/EVOH/5C; (d) R-PE/PA/EVOH/7,5C (e) R-PE/PA/EVOH/10C e ataque com mistura de água destilada e n-propanol em (f) R-PE/PA/EVOH; (g) R-PE/PA/EVOH/2,5C; (h) R-PE/PA/EVOH/5C; (i) R-PE/PA/EVOH/7,5C (j) R-PE/PA/EVOH/10C. Aumento nas

micrografias a direita para evidenciar a formação da estrutura de núcleo-casca.

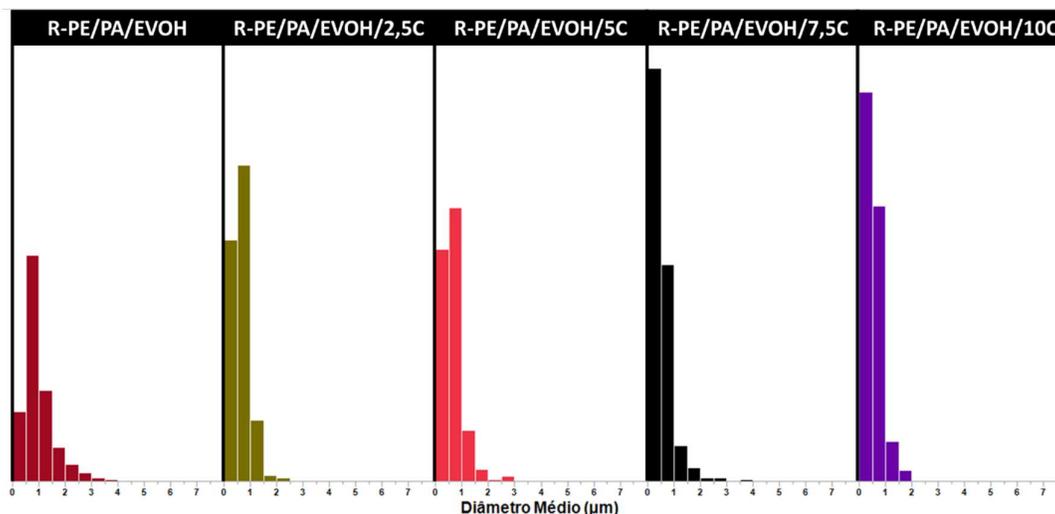


Figura 5.16. Distribuição do diâmetro médio (D_n) das partículas de fases dispersas dos filmes planos de PE/PA/EVOH com diferentes concentrações de c-PE-AM.

A Figura 5.17 apresenta a média da área da partícula da fase dispersa PA6/6,6 em função da quantidade de compatibilizante. Importante ressaltar que para o filme 2P-PE/PA/EVOH foi utilizado como a referência sem compatibilizante. Ao analisar o gráfico obtido, é possível observar um decaimento exponencial da área da partícula com a adição de compatibilizante. Essa redução da área é pronunciada quando se compara o filme sem compatibilizante e 2,5% de c-PE-AM. O aumento da concentração do compatibilizante, entretanto, não resulta em reduções significativas da área das partículas o que pode significar que uma quantidade de até 2,5% já é suficiente para que o sistema alcance um equilíbrio entre os tamanhos de partícula. Esse resultado indica que ao se considerar as propriedades de interesse, faz-se importante entender qual o tamanho de partícula ótimo para atingir o máximo desempenho e então, pode-se determinar qual a concentração de compatibilizante pode ser utilizada para alcançar o tamanho médio de partículas desejado.

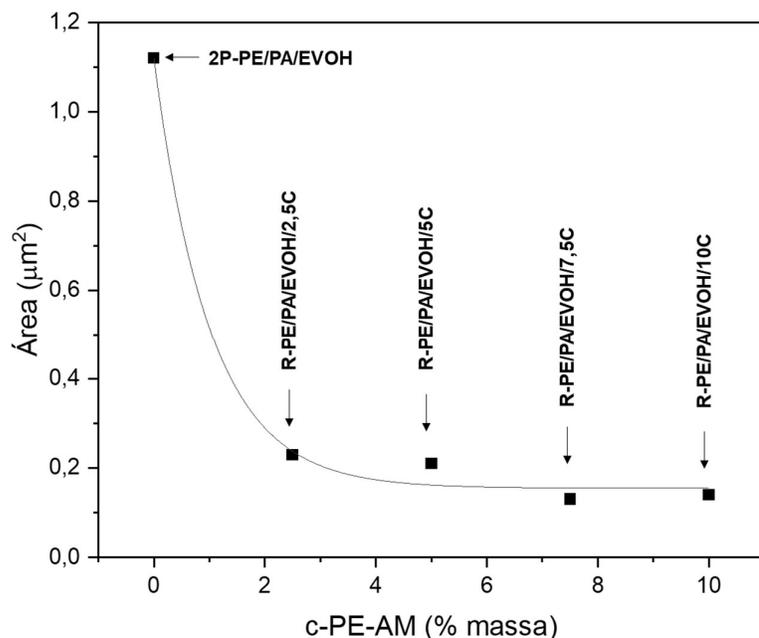


Figura 5.17. Área da partícula da fase dispersa de PA6/6,6 em função da concentração de agente compatibilizante c-PE-AM.

5.4.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A Figura 5.18 apresenta os espectros de FT-IR obtidos no modo ATR dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais em (a) e do processo de reciclagem em (b) do filme multicamadas. As bandas de absorção características do EVOH a 3300 cm^{-1} e a 1080 cm^{-1} não podem ser claramente identificadas nos espectros de nenhuma das composições nem condições de processamento, indicando que os grupos reativos do material podem ter reagido com os grupos amina da PA6/6,6 e/ou compatibilizante. Adicionalmente, nota-se que a banda característica da PA6/6,6 a 3296 cm^{-1} apresenta maior intensidade nas composições sem o compatibilizante. Essa mudança na intensidade dos picos de PA e EVOH também é reportado na literatura (TAVAKOLI ANARAKI et al., 2017). Observa-se ainda, para a mesma composição, esse pico tem sua intensidade diminuída quando se compara o primeiro ao segundo processamento, indicando que uma reação que consome esse grupamento amida esteja ocorrendo durante o processamento. Finalmente, não foi

observado mudança de intensidades entre os processamentos da formulação contendo 5% de c-PE-AM, para os filmes produzidos a partir dos materiais puros e nem com o aumento do compatibilizante. Importante ressaltar que não há alterações das bandas que caracterizam processos de degradação, o que subsidia as suposições realizadas para a análise das morfologias dos filmes.

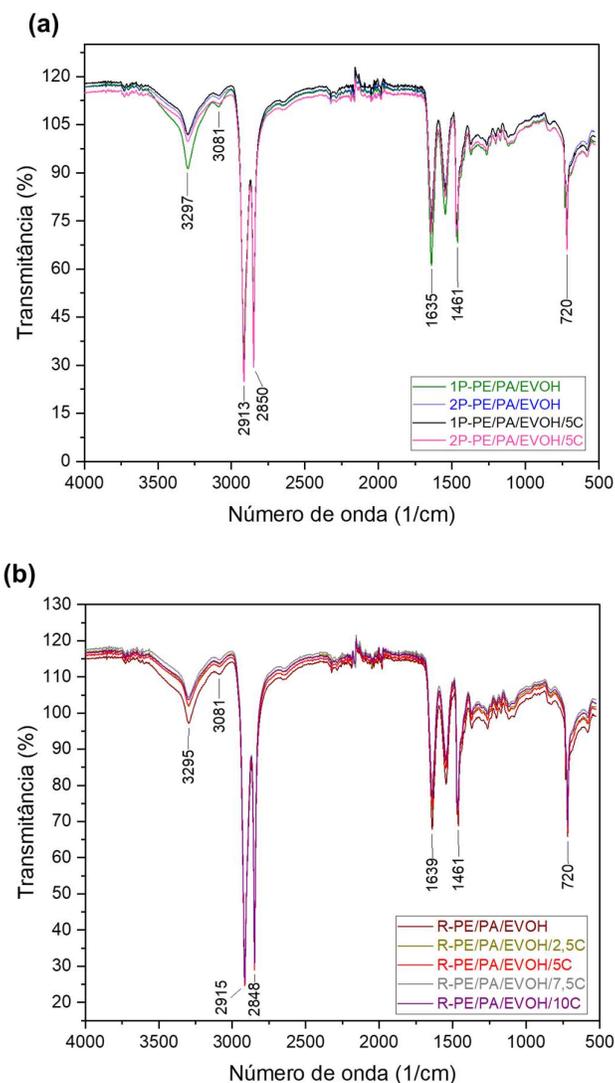


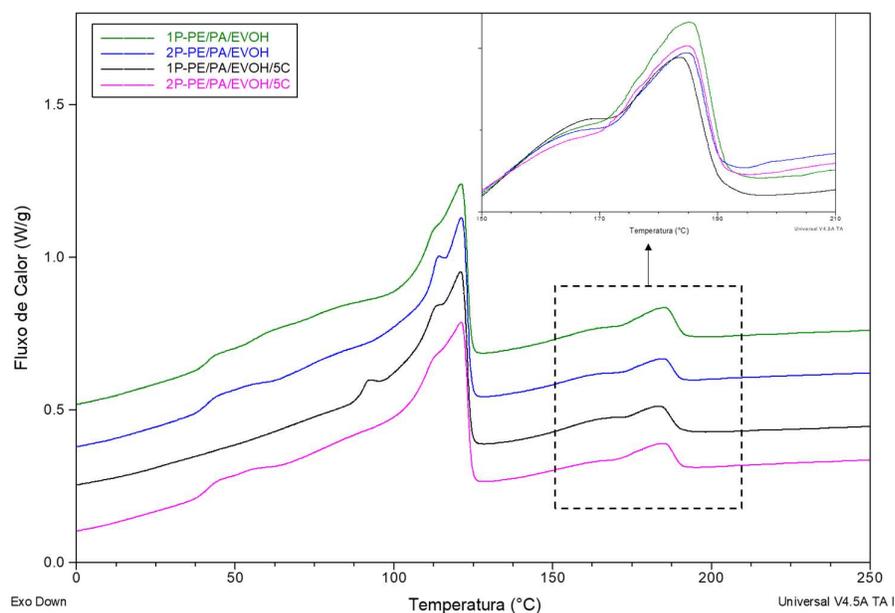
Figura 5.18. Espectros de FT-IR no modo ATR dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais em (a) e do processo de reciclagem em (b) do filme multicamadas.

5.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização térmica dos filmes planos no primeiro aquecimento e resfriamento e segundo aquecimento é apresentada nas Figura 5.19 a Figura 5.21, respectivamente. A Tabela 5.8 apresenta as transições térmicas obtidas para os filmes planos e o grau de cristalinidade calculado para os filmes planos durante o primeiro aquecimento. É possível observar para todas as amostras, durante o primeiro aquecimento (Figura 5.19), a presença de um pico de fusão principal, atribuído ao PEBDL e PEBD a aproximadamente 121°C e um segundo pico a 183°C atribuído a fusão do copolímero de PA6 e 6,6, indicando a imiscibilidade entre estes componentes, conforme as morfologias apresentadas. Observa-se, no aumento do gráfico da Figura 5.19, que há uma transição de baixa intensidade próximo a 167°C que pode ser atribuída ao EVOH e está sobreposta com a fusão do copolímero de PA6/6,6. A adição do compatibilizante ou o reprocessamento não levaram a alterações significativas nas temperaturas de transições das amostras durante o primeiro aquecimento. Com relação ao grau de cristalinidade, é importante ressaltar que o grau de cristalinidade obtido para a mistura PEBDL/PEBD é maior que os obtidos para os componentes individuais (Tabela 5.1), podendo ser atribuída à orientação dos filmes planos e/ou a um efeito de co-cristalização entre estes materiais, já reportado em diversos trabalhos da literatura (DELGADILLO-VELÁZQUEZ; HATZIKIRIAKOS; SENTMANAT, 2004; HÖLZER et al., 2013; SUN et al., 2013), e que o reprocessamento e a adição do agente de compatibilização levam a uma diminuição do grau de cristalinidade obtido para o copolímero de PA6/6,6.

Durante o resfriamento a partir do fundido (Figura 5.20), é possível notar a presença de um pico de exotérmico de alta intensidade próximo a 110°C, que é coerente ao observado para os polietilenos utilizados para a produção do filme plano. Tal qual observado no filme multicamadas durante o resfriamento, um único pico de exotérmico é observado para a cristalização do EVOH e PA6/6,6 e indica certo grau de miscibilidade entre os polímeros, como discutido anteriormente e reportado na literatura (KOULOURI; KALLITSIS, 1998). Um estudo de Rastin e colaboradores sobre a morfologia de blendas ternárias de

PEAD/PA-6/EVOH reportou uma diminuição na temperatura de cristalização da PA-6 e EVOH, e segundo os autores, indicam a formação de uma estrutura de morfologia núcleo-casca onde o EVOH encapsula as partículas de PA-6 dispersas na matriz de PEAD (RASTIN et al., 2015), o que estaria de acordo com o resultado dos filmes planos produzidos neste trabalho. Nota-se ainda que a adição do agente compatibilizante promoveu a alteração na cristalização dos componentes EVOH e PA6/6,6, evidenciado pela diminuição da intensidade do pico de cristalização exotérmico, como é possível observar no detalhe da Figura 5.20.



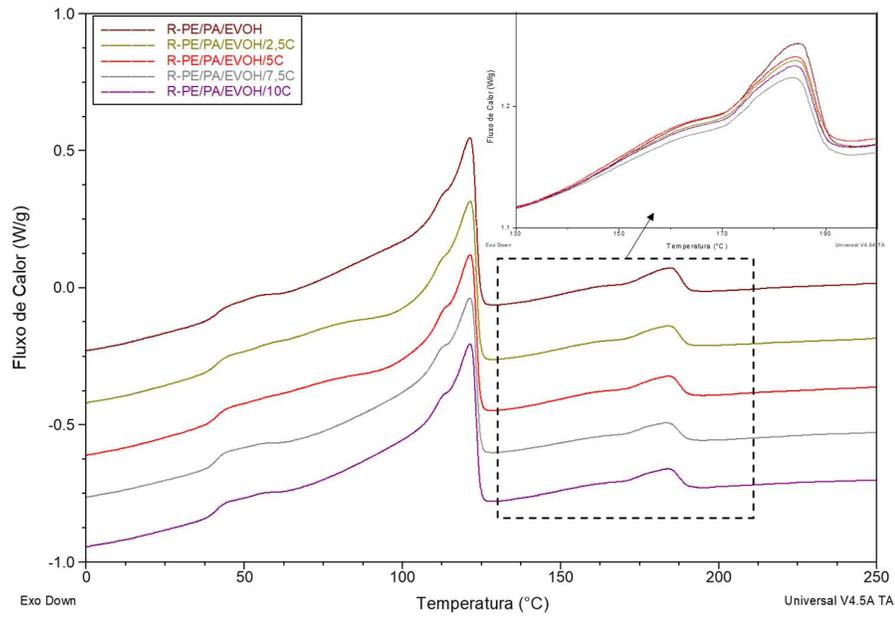
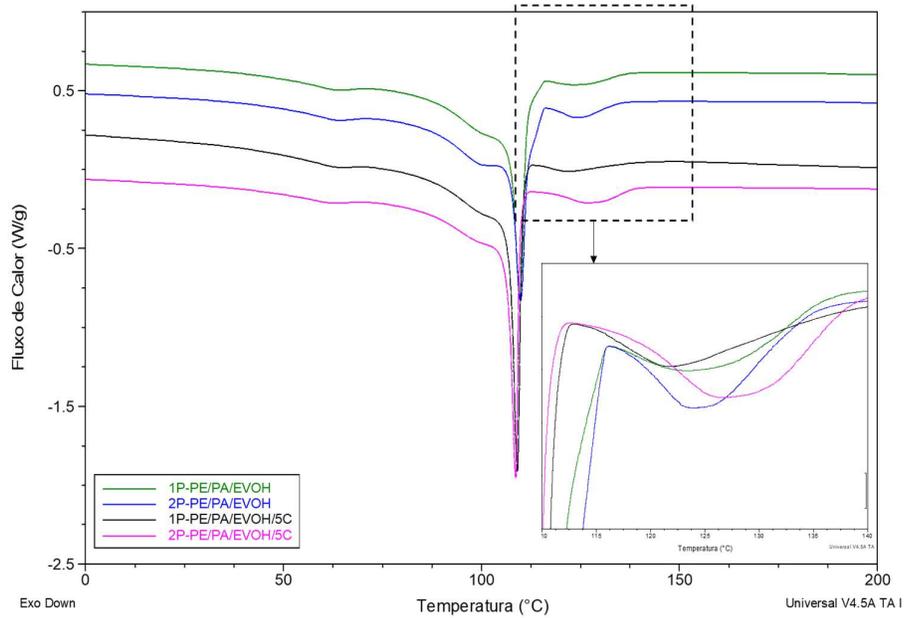


Figura 5.19. Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b).



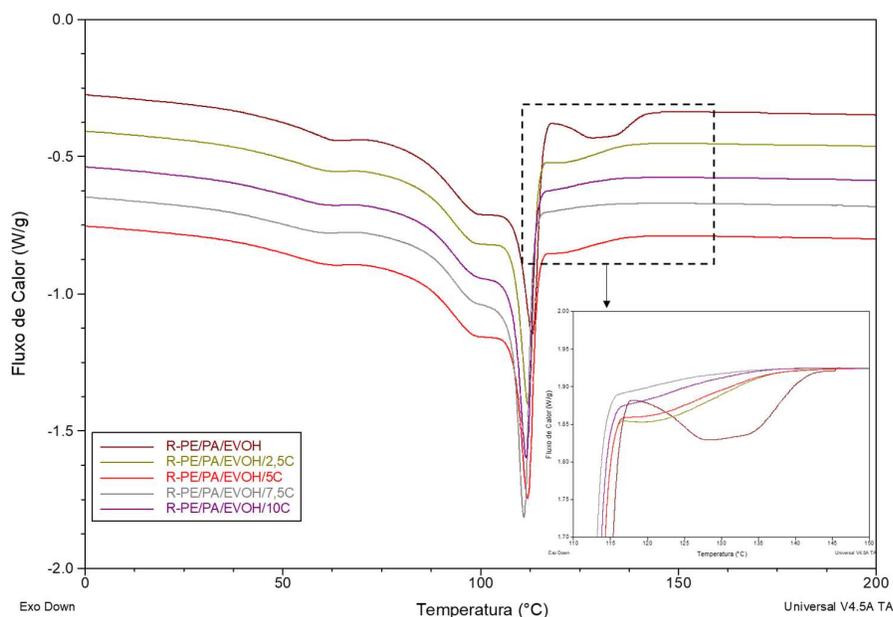


Figura 5.20. Curvas de DSC (resfriamento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b).

As curvas de DSC correspondentes ao segundo aquecimento são apresentadas na Figura 5.21 onde é possível observar os picos de endotérmicos de fusão correspondentes ao polietileno a aproximadamente 108°C e 120°C. Um fato interessante é que as amostras produzidas a partir dos componentes individuais (1P-PE/PA/EVOH/5C e 2P-PE/PA/EVOH/5C) que contêm 5% do compatibilizante apresentaram um terceiro pico de cristalização do polietileno a 122°C, como observado para o material individual e pode indicar diferentes condições de cristalização das frações cristalinas do PE na presença do agente compatibilizante.

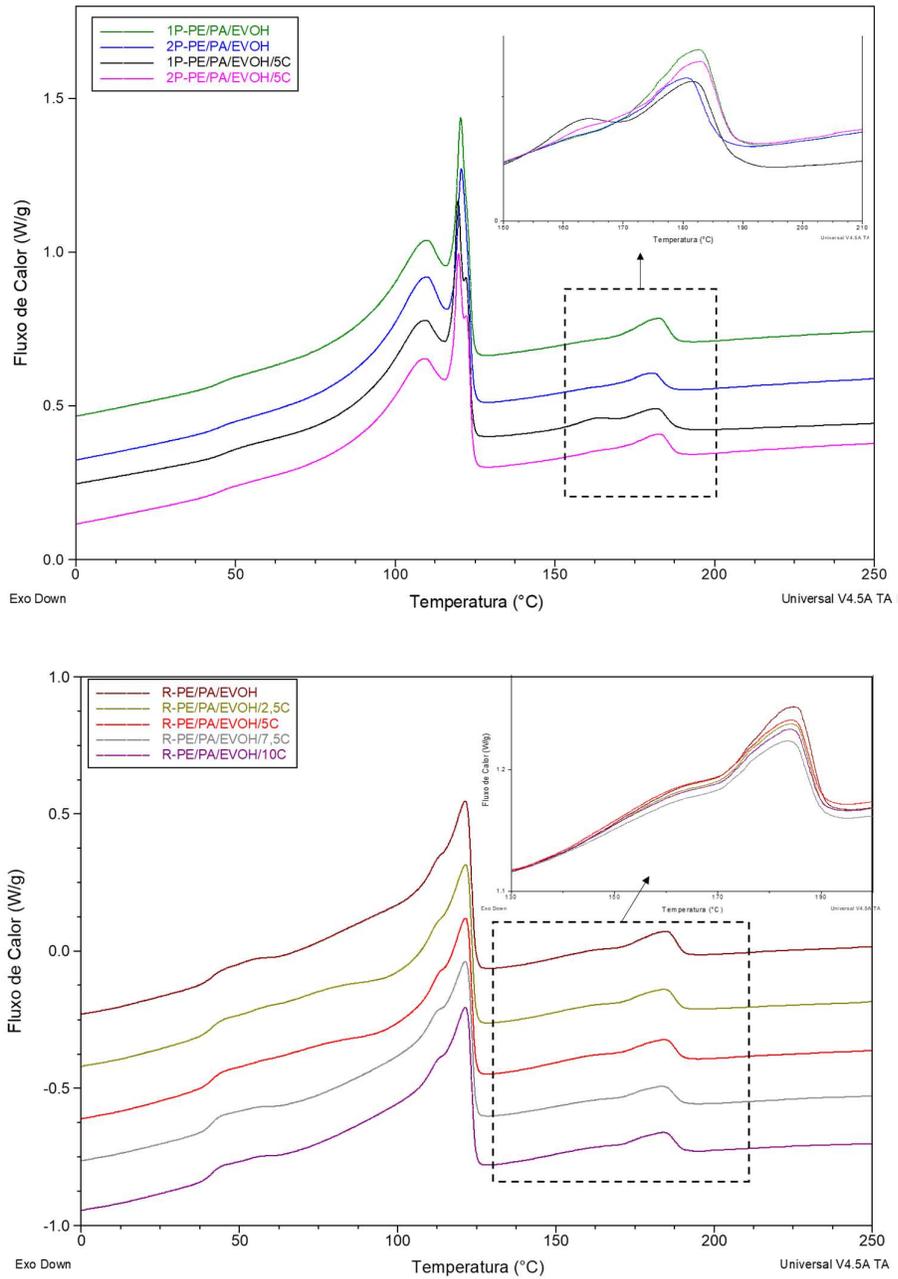


Figura 5.21 Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais (a) e da reciclagem do filme multicamadas (b).

Tabela 5.8 Transições térmicas obtidas através de DSC para os filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais

Amostra	Primeiro aquecimento				Resfriamento		Segundo aquecimento			
	T _m (°C)		X _c (%)		T _c (°C)		T _m (°C)			
	<i>PEBDL</i> + <i>PEBD</i>	<i>PA6/6,6</i> + <i>EVOH</i>	<i>PEBDL</i> + <i>PEBD</i>	<i>PA6/6,6</i> + <i>EVOH</i>	<i>PEBDL</i> + <i>PEBD</i>	<i>PA6/6,6</i> + <i>EVOH</i>	<i>PEBDL + PEBD</i>		<i>PA6/6,6</i> + <i>EVOH</i>	
1P-PE/PA/EVOH	121,2	183,9	50	29	109,7	128,2	109,1	120,5	-	182,5
2P-PE/PA/EVOH	121,0	183,5	50	23	109,9	125,8	108,8	120,7	-	180,2
1P- PE/PA/EVOH/5C	120,0	182,8	46	27	109,0	122,6	107,9	119,7	122,1	181,4
2P- PE/PA/EVOH/5C	121,0	183,4	48	24	108,6	129,0	107,8	119,8	122,4	182,6
R-PE/PA/EVOH	121,3	184,1	50	25	113,0	130,0	107,4	-	122,2	182,3
R- PE/PA/EVOH/2,5C	121,5	183,7	48	23	112,0	-	106,8	-	121,9	181,9
R- PE/PA/EVOH/5C	121,3	183,6	47	24	111,5	-	106,9	-	121,8	181,9
R- PE/PA/EVOH/7,5C	121,4	183,0	47	20	111,0	-	106,4	-	121,3	181,5
R- PE/PA/EVOH/10C	121,4	183,3	48	21	111,9	-	106,9	-	121,6	181,4

5.4.4 Caracterização reológica

O efeito da compatibilização e reprocessamento também foi avaliado pelas propriedades reológicas dos filmes. A Figura 5.22 apresenta a viscosidade complexa dos filmes planos medida a 220°C em função da frequência angular. Para os filmes produzidos a partir dos materiais puros, observa-se que a diferenciação entre as amostras é mais significativa em baixas frequências e que a presença do compatibilizante aumenta significativamente a viscosidade complexa do sistema ternário PE/PA/EVOH. Comparando-se quantitativamente as amostras de 1P-PE/PA/EVOH e 1P-PE/PA/EVOH/5C, tomando como referência a frequência angular de 10⁻² rad/s, tem-se a viscosidade complexa da blenda é aumenta em uma ordem de grandeza quando há a presença de 5% de c-PE-AM. Diversos trabalhos da literatura apontam que um aumento da

viscosidade está diretamente relacionado com um aumento da interação interfacial entre os componentes. Esse aumento de interação é atribuído pelas reações que ocorrem entre os grupos hidroxilas do EVOH com os grupos carbonilas do c-PE-AM ou grupos aminas terminais da PA6/6,6 com o anidrido presente no c-PE-AM (HASSANPOUR ASL et al., 2018).

Um resultado interessante é observado ao comparar-se as viscosidades das blendas obtidas após o primeiro e segundo reprocessamento. Há uma clara diminuição da viscosidade complexa após o segundo processamento, sugerindo que pode haver degradação do material.

Por outro lado, para os filmes produzidos a partir da reciclagem do filme multicamadas, apresentado na Figura 5.22 (b), o efeito da adição do c-PE-AM foi menos pronunciado, mesmo quando analisado em baixas frequências, corroborando com a hipótese de que há ação dos grupos funcionais do adesivo para compatibilização entre as fases imiscíveis.

Adicionalmente, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular também podem fornecer evidências dos efeitos de compatibilização no sistema PE/PA/EVOH. A Figura 5.23 apresenta os resultados obtidos para os filmes planos. De maneira geral, G' está associado à contribuição elástica e G'' à contribuição viscosa. Para os filmes planos obtidos a partir dos materiais puros, similarmente à viscosidade complexa, os módulos de armazenamento e perda aumentam, em todo o intervalo de frequência, na presença de 5% de compatibilizante, indicando um aumento nas componentes elásticas e viscosas do material e sugerindo um aumento das interações interfaciais. Além disso, o reprocessamento leva a uma diminuição de ambos os módulos, também sugerindo que há uma diminuição nas interações devido ao reprocessamento.

Adicionalmente, a mesma tendência da viscosidade complexa também é observada para os filmes planos obtidos da reciclagem do filme multicamadas onde o gradual incremento do agente compatibilizante pouco influenciou no módulo de armazenamento e perda.

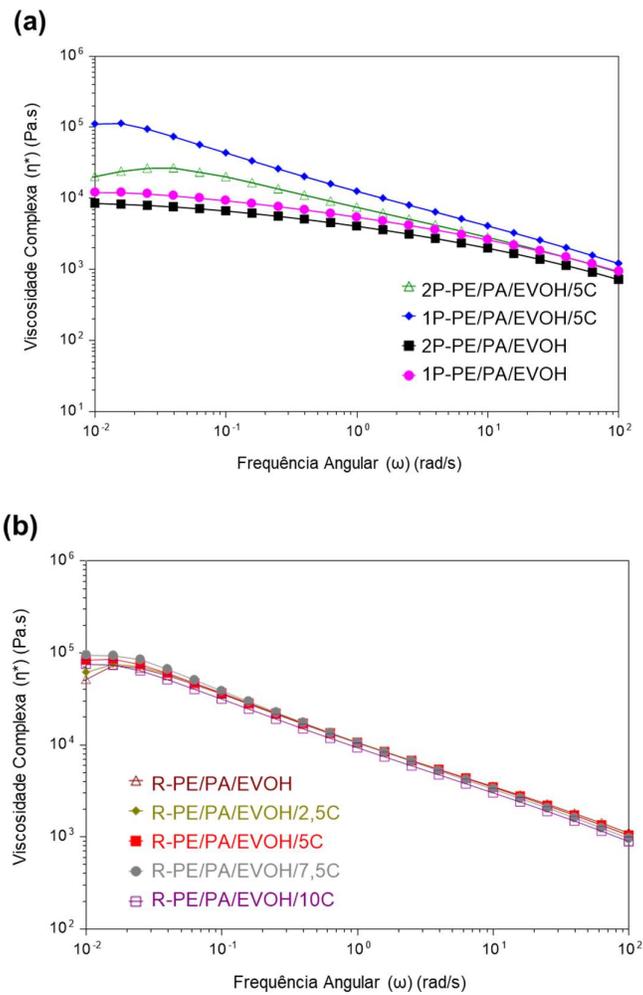


Figura 5.22. Viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular dos filmes planos produzidos dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b) da reciclagem do filme multicamadas na temperatura de 220°C.

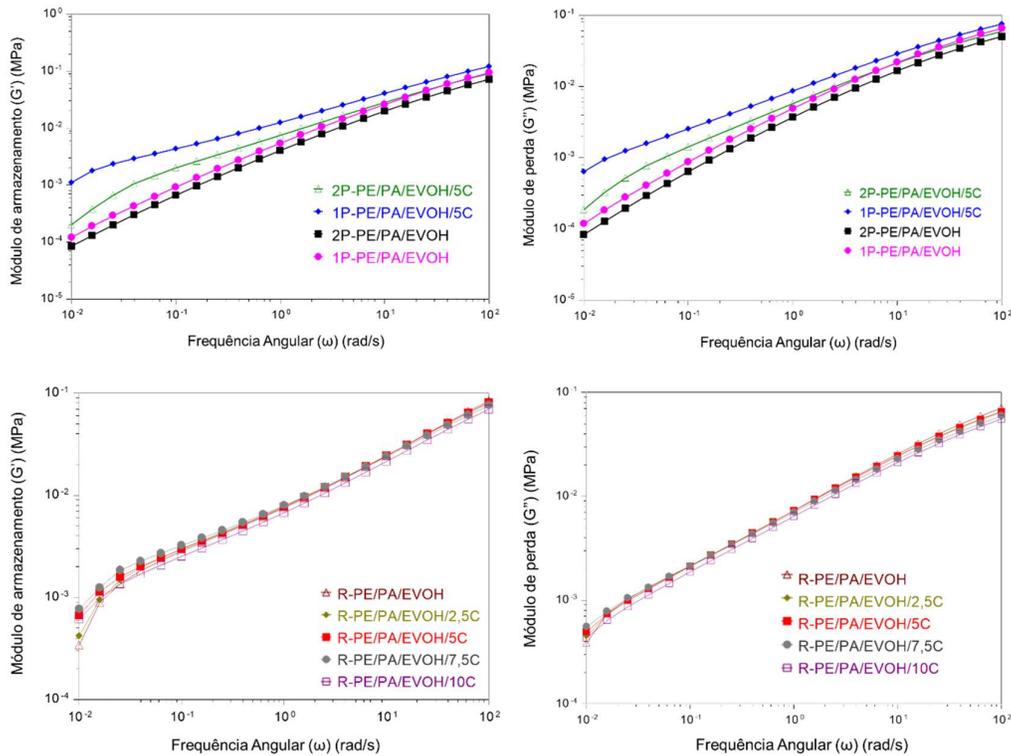


Figura 5.23. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular (ω) dos filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais e da reciclagem do filme multicamadas na temperatura de 220°C

5.4.5 Determinação da tensão interfacial

A seguir, será discutido um método para avaliar como a tensão interfacial entre os componentes da blenda polimérica é afetada pela presença do agente compatibilizante e permite ainda, obter conclusões da miscibilidade das blends. Essa análise será realizada a partir do uso do modelo de emulsão discutidos, utilizando os resultados experimentais dos módulos dinâmico de armazenamento e perda ($G'(\omega)$ e $G''(\omega)$) obtidos no ensaio de reometria rotacional de placas paralelas para criar os espectros de relaxação, através de seu ajuste por um método de regressão não linear, disponível no programa de análise do reômetro.

De maneira geral, quando se plota o espectro de relaxação contínuo ($H(\tau)$), não é possível obter um grau de sensibilidade suficiente para observar a

relaxação das interfaces da blenda polimérica através de picos bem definidos. Desta maneira, é usualmente adotado na literatura o uso do espectro de relaxação contínuo ponderado ($\tau H(\tau)$), através do produto do espectro de relaxação contínuo e do tempo, para que seja possível observar claramente a separação dos tempos de relaxação das interfaces e dos componentes individuais já que o uso do primeiro momento do espectro permite a magnificação dos processos mais lentos tais como as relaxações da interface. Para blendas com uma morfologia de fases dispersas, através do espectro de relaxação ponderado é possível correlacionar a magnitude do pico com a quantidade de área interfacial e o tempo do pico que depende do tamanho das fases dispersas (AFSARI; RAZAVI AGHJEH; HASANPOUR, 2020; LÓPEZ-BARRÓN; MACOSKO, 2012).

Para permitir a distinção entre os momentos de relaxação das interfaces e dos componentes individuais, é apresentado na Figura 5.24 os espectros de relaxação dos componentes individuais. Verifica-se que o PEBD apresenta um único pico de relaxação característico em um tempo relativamente longo, que segundo a literatura (ZOU et al., 2015), pode ser atribuído às cadeias de PEBD lineares. Por outro lado, o PEBDL apresenta um espectro de relaxação largo, com um ombro em tempos maiores, devido a sua complexa estrutura advinda da distribuição não uniforme de ramificações, como verificado pela curva de DSC. Um resultado similar também é reportado na literatura (DELGADILLO-VELÁZQUEZ; HATZIKIRIAKOS; SENTMANAT, 2008). O EVOH, por sua vez, apresenta apenas um pico de relaxação característico em um tempo bastante curto (0,25 s) e o copolímero de PA6/6,6 apresenta dois picos de relaxação em 0,05 e 0,39 s. Finalmente, os polietilenos modificados com anidrido maleico apresentaram relaxações bastante distintas entre si. O ad-PE-AM apresentou 3 picos de relaxação bem definidos a 0,39; 1,79 e 6,41 segundos, enquanto o c-PE-AM apresentou apenas 2 picos de relaxação distintos em 1,63 e 13,85 segundos. Notavelmente, a magnitude de relaxação do c-PE-AM foi consideravelmente menor que para os demais componentes e pode ser atribuído à sua baixa viscosidade medida através da reometria rotacional. Poliolefinas altamente ramificadas, como indicam os resultados de caracterização do c-PE-

AM, apresentam tempos de relaxação mais longos devido à sua maior resposta elástica e alguns trabalhos na literatura apontam que estão relacionados a mudanças no mecanismo de relaxação das ramificações longas (TARASHI et al., 2019). Além disso, as diferenças observadas entre os dois materiais podem estar relacionadas à presença e quantidade de anidrido maleico nos dois materiais, que como já confirmado pelas análises de caracterização, possuem diferenças significativas. Os valores de tempo de relaxação para os componentes puros são apresentados na Tabela 5.10.

A Figura 5.26 apresenta os espectros de relaxação ponderado dos filmes planos produzidos neste trabalho. Em Figura 5.26 (a) é possível observar o comportamento de relaxação do filme multicamadas e dos filmes produzidos a partir dos materiais puros, sem a presença do ad-PE-AM. Como extensivamente reportado na literatura (COSTA, 2012; DELGADILLO-VELÁZQUEZ; HATZIKIRIAKOS; SENTMANAT, 2008; JAVIDI; MOHAMADI; NAZOCKDAST, 2020; RIEMANN; CANTOW; FRIEDRICH, 1997; TARASHI et al., 2019), para um sistema de blendas poliméricas onde há uma morfologia de dispersão de gotas, o espectro de relaxação apresenta três tempos de relaxação onde dois estão relacionados aos processos de relaxação dos polímeros puros e aparecem em tempos menores e um pico, em tempos mais longos, que é atribuído a relaxação da forma da fase dispersa quando deformada, esse tempo é chamado de τ_F . Em sistemas poliméricos compatibilizados, pode haver um quarto pico de relaxação, atribuído a relaxação do compatibilizante (τ_β) porém a detecção deste pico é dificultada devido a seus longos tempos de relaxação (baixas frequências experimentais) e ainda por poder estar superposto ao tempo de relaxação da fase dispersa (MARTÍN, 2006; YEE, 2008). Logo, a Tabela 5.10 apresenta os tempos de relaxação para os filmes e o último pico de relaxação foi considerado como a relaxação da forma da fase dispersa (τ_F).

Apesar de ser um sistema composto por cinco materiais distintos, o filme multicamadas M-PE/PA/EVOH apresentou apenas 3 picos bem definidos. Dois picos de relaxação em tempos curtos, onde o primeiro, a 0,069 segundos, é próximo ao tempo de relaxação determinado para a poliamida (0,059 s). Há

ainda a presença de um pico a 0,55 s que pode ser resultado da sobreposição dos picos de outros componentes como o EVOH e o PEBDL. A relaxação dos outros materiais pode estar sobreposta no espectro de relaxação ponderada e por isso, não podem facilmente ser detectadas. Além disso, nota-se que há um pico de relaxação em longos tempos, que não foi observado para os componentes puros, a 4,27 segundos e pode indicar que há a relaxação da fase dispersa.

De modo a verificar se esse tempo pode ser atribuído a relaxação da forma da fase dispersa (τ_F), foi aplicado o modelo de emulsões de Palierne, uma no sistema ternário 1P-PE/PA/EVOH para determinar o τ_F teórico para essa amostra. Porém, de maneira geral, modelos de emulsões, consideram um sistema binário de matriz-fase dispersa e, como observado pelas imagens de MEV, os filmes planos produzidos possuem 3 componentes, cuja morfologia é de matriz e fase dispersa núcleo-casca. Assim, uma abordagem similar à de Javidi e colaboradores (JAVIDI; MOHAMADI; NAZOCKDAST, 2020) foi utilizada para definir corretamente o conceito de fase dispersa em um sistema ternário PE/PA/EVOH. Para descrever o comportamento viscoelástico das partículas dispersas de núcleo casca, é possível considerar as seguintes hipóteses: (i) as propriedades viscoelásticas da fase dispersa núcleo-casca é controlada pela casca de EVOH; (ii) é definida pelo núcleo de PA6/6,6; (iii) é uma média entre as propriedades do EVOH e PA6/6,6 e pode ser estimada através da lei da mistura e (iv) as partículas de núcleo-casca são consideradas como uma blenda binária e o modelo de emulsão de Palierne é aplicado para determinar suas propriedades viscoelásticas.

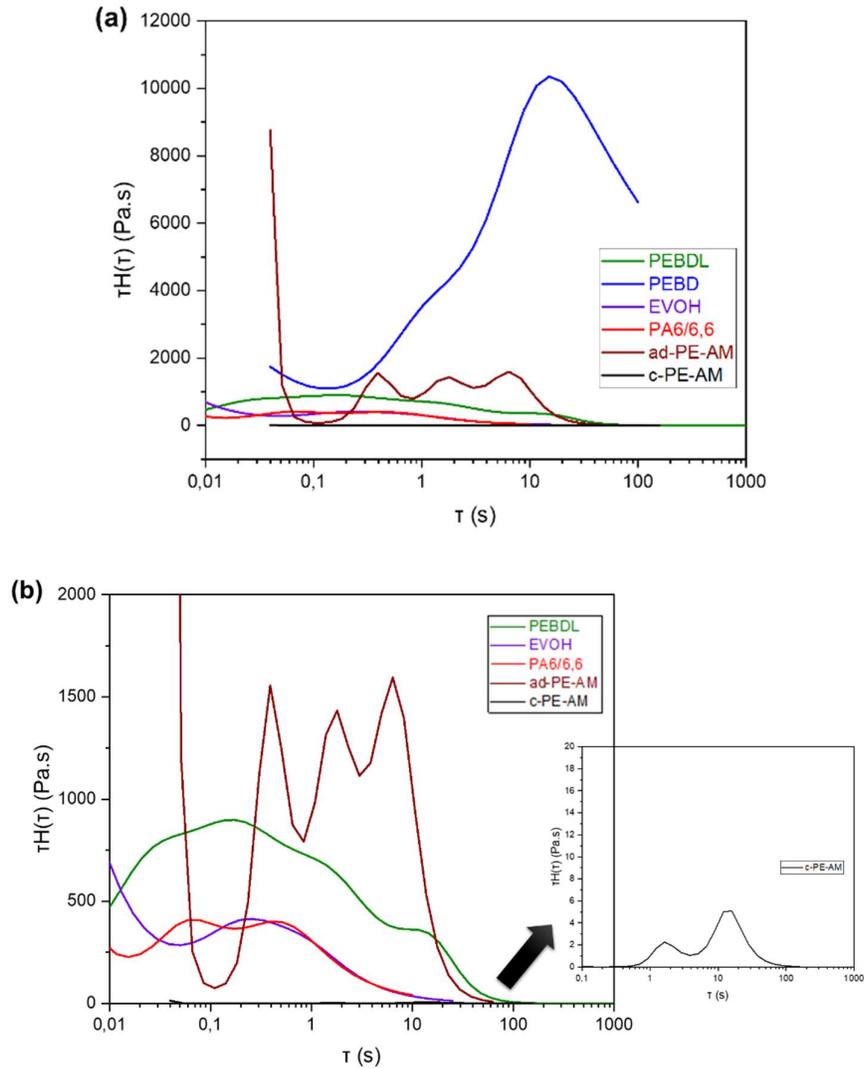


Figura 5.24. Espectros de relaxação ponderado dos polímeros puros presentes no filme multicamadas a 220°C. Em (a) todos os componentes e em (b) um aumento para melhor visualização das relaxações de menor magnitude.

Algumas considerações tomadas para essa análise foram: para esse cálculo, foi utilizado a tensão interfacial do PE/EVOH a 220°C de 6,49 mN/m já que é o material da casca na estrutura da fase dispersa de núcleo-casca, de acordo com os modelos de espalhamento e EIR bem como as observações realizadas no MEV. Como blenda não compatibilizada nessa avaliação foram utilizadas as propriedades viscoelásticas do filme 1P-PE/PA/EVOH e, portanto,

$R_v = 0,96 \mu\text{m}$. Dado a pequena espessura da casca de EVOH, o raio das inclusões foi considerado como o raio das partículas de PA extraídas nas imagens de MEV. A concentração da fase dispersa foi tomada como a soma das concentrações das fases de EVOH e PA6/6,6. Para a quarta hipótese, o modelo de Palierne foi considerado duas vezes, onde a primeira vez foi utilizado para estimar o módulo complexo, G^* , da fase dispersa PA/EVOH e em seguida para avaliar essas propriedades no sistema binário PE-(PA/EVOH). A Figura 5.25 apresenta o módulo complexo (G^*) em função da frequência angular obtidos a partir dos diferentes cenários considerados. Observa-se que a hipótese que mais se aproxima dos dados experimentais do filme 1P-PE/PA/EVOH é quando se considera que o G^* é controlado pela casca de EVOH, hipótese (i).

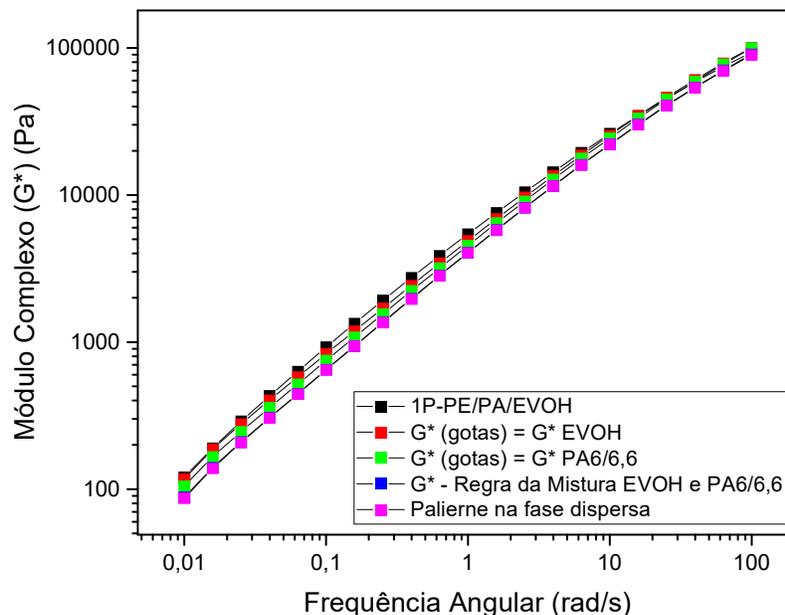


Figura 5.25. Módulo complexo (G^*) em função da frequência angular estimado a partir do modelo de Palierne para os diferentes cenários de fase dispersa (gotas).

Esse resultado é distinto ao encontrado por Javidi e colaboradores (JAVIDI; MOHAMADI; NAZOCKDAST, 2020), que ao estudarem um sistema ternário de PEAD/PS/PMMA onde o PEAD é a fase contínua e o PS e PMMA formam uma fase dispersa com morfologia de núcleo-casca com PS

encapsulando o PMMA. Os autores concluíram que a melhor aproximação aos resultados experimentais é obtida quando se considera que as propriedades viscoelásticas da fase dispersa segue a lei das misturas.

Logo, para o presente estudo, este resultado sugere que a maioria das tensões da fase contínua é transferida para a casca de EVOH, o componente de menor viscosidade e a deformação dessa fase irá determinar a deformação das gotas de núcleo-casca.

O modelo de Palierne foi utilizado para determinar o τ_F teórico para o filme 1P-PE/PA/EVOH, considerando que a tensão interfacial entre PE/EVOH é dominante, mesmo com a morfologia núcleo casca. Esse modelo prevê o maior tempo de relaxação para uma emulsão de gotas dispersas de tamanho uniforme ($R_v/R_n < 2,3$) com comportamento Newtoniano em uma fase contínua também Newtoniana. Estas considerações podem ser assumidas para esse trabalho dado que os experimentos foram realizados dentro do regime viscoelástico linear. Logo, utilizando os dados apresentados na Tabela 5.9 e aplicando a equação 3.17, encontra-se um valor de τ_F de 4,7 segundos, o que mostra estar em acordo com o tempo obtido experimentalmente para esse sistema não compatibilizado 1P-PE/PA/EVOH de 5,2 segundos. Portanto, pode-se concluir que o último pico observado nos espectros de relaxação dos filmes planos está relacionado com a relaxação da forma das fases dispersas.

Tabela 5.9. Propriedades físicas e viscoelásticas utilizadas para o cálculo do tempo de relaxação da fase dispersa τ_F para o filme 1P-PE/PA/EVOH

Propriedade	1P-PE/PA/EVOH
η_m (Pa.s)	10204
η_d (Pa.s)	7023
K	0,181
ϕ	0,341
$\overline{R_v}$	0,957

De maneira geral, ao analisar os espectros de relaxação ponderado dos filmes produzidos a partir dos componentes individuais do M-PE/PA/EVOH Figura 5.26 (a), é observado a presença do pico de relaxação da fase dispersa (τ_F) em longos tempos. Quando não há a presença do c-PE-AM, o espectro de relaxação ponderado apresenta 3 picos em tempos distintos e observa-se que o reprocessamento do filme leva a uma diminuição dos tempos de relaxação nestes três picos. Dado que redução de tempos de relaxação significam maior mobilidade das cadeias poliméricas, pode sugerir que um processo de degradação possa estar ocorrendo com o reprocessamento, mesmo que não seja em níveis significativos. Esse resultado corrobora com as diminuições observadas entre o primeiro e segundo processamento em propriedades reológicas de viscosidade complexa e módulos de armazenamento e de perda. Por outro lado, a adição de 5% de compatibilizante promoveu um aumento significativo na magnitude do pico de relaxação e o deslocou para tempos de relaxação maiores, quando comparado aos filmes sem o agente compatibilizante. Esse resultado já foi observado na literatura (MACAÚBAS; DEMARQUETTE, 2001; SOUZA; DEMARQUETTE, 2002) e é atribuído ao mecanismo de relaxação da fase dispersa que ocorre devido ao balanço entre duas forças: força de cisalhamento que leva a deformação das gotas da fase dispersa e é proporcional a $\eta\dot{\gamma}$, onde η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento; e a força coesiva que contribui para a retração da forma esférica da fase dispersa e é proporcional a γ/d , onde γ é a tensão interfacial e d é o diâmetro da partícula de fase dispersa. Portanto, ao adicionar-se o c-PE-AM, espera-se que ocorra a uma diminuição da tensão interfacial entre os componentes e diminuição do tamanho de partícula, como de fato ocorreu (Tabela 5.7), e, portanto, aumente o tempo de relaxação.

Analisando os espectros de relaxação ponderados para os filmes planos obtidos pela reciclagem do filme multicamadas, Figura 5.26 (b), tem-se uma curva de relaxação muito similar às obtidas para 1P-PE/PA/EVOH/5C e 2P-PE/PA/EVOH/5C, inclusive para a amostra R-PE/PA/EVOH que não possui o c-PE-AM, apenas o ad-PE-AM, mas apresenta uma magnitude do pico de relaxação 70% maior que o filme 1P-PE/PA/EVOH, o que sugere que os grupos

funcionais presentes no ad-PE-AM atuam na compatibilização da blenda imiscível, como já observado em outros resultados de caracterização. Com relação aos tempos de relaxação da fase dispersa (τ_F), há um notável aumento de τ_F com o aumento na concentração de c-PE-AM atingindo o máximo em 7,5%. Observou-se uma pequena diminuição de τ_F a 10% de c-PE-AM. Com relação à magnitude do pico de relaxação das fases dispersas, nota-se um aumento em $\tau H(\tau)$ com o aumento na concentração de compatibilizante e novamente, é observado que quando é adicionado 10%, há uma diminuição de $\tau H(\tau)$ em comparação aos filmes com 5% e 7,5% de c-PE-AM, o que pode sugerir a saturação da interface a 10%. Um resultado similar de aumento da magnitude do pico de relaxação da forma da fase dispersa e tempos de relaxação mais longos com o aumento na concentração de agente compatibilizante já foram reportados na literatura (CARO et al., 2017; YEE, 2008).

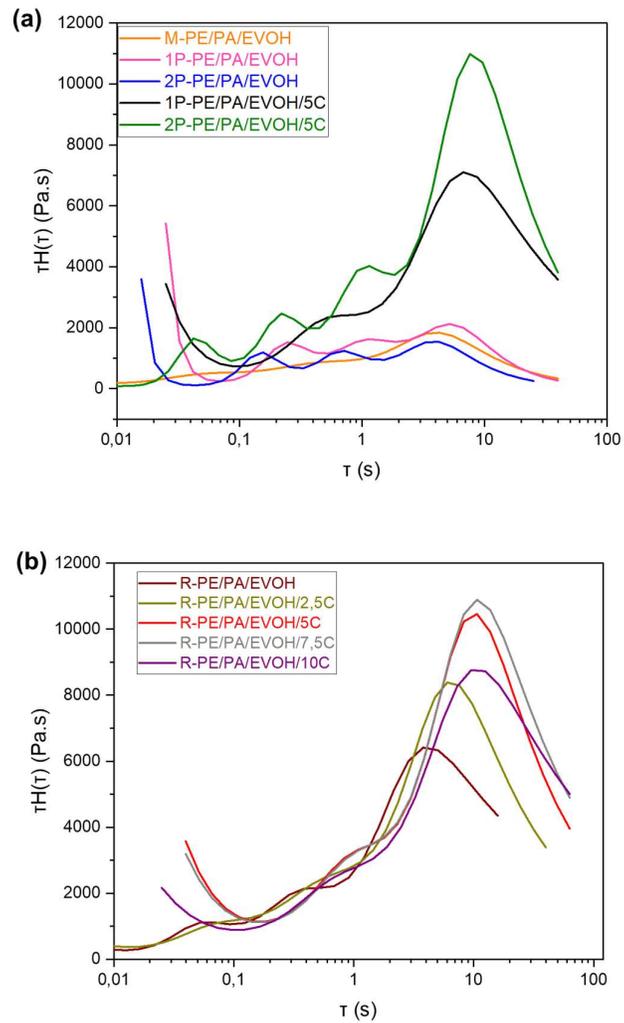


Figura 5.26. Espectros de relaxação ponderado dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais (b) da reciclagem do filme multicamadas a 220°C.

Tabela 5.10. Tempos de relaxação auxiliares obtidos a partir do espectro de relaxação para os componentes puros, filme multicamadas e filmes planos produzidos e raios volumétricos R_v , numérico R_n e a distribuição de partículas $D = R_v/R_n$ obtidos para os filmes planos.

Amostra	$\tau_1(s)$	$\tau_2(s)$	$\tau_3(s)$	$\tau_F(s)$	$R_v(\mu m)$	$R_n(\mu m)$	D
PEBDL	0,17	-	-	-	-	-	-
PEBD	15,12	-	-	-	-	-	-
ad-PE-AM	0,39	1,79	6,41	-	-	-	-
c-PE-AM	1,64	13,85	-	-	-	-	-
PA6/6,6	0,059	0,39	-	-	-	-	-
EVOH	0,25	-	-	-	-	-	-
M-PE/PA/EVOH	0,069	0,55	-	4,27	-	-	-
1P-PE/PA/EVOH	0,25	1,13	-	5,21	0,96	0,46	2,1
2P-PE/PA/EVOH	0,15	0,71	-	4,24	0,77	0,40	1,9
1P-PE/PA/EVOH/5C	0,54	-	-	6,72	0,76	0,38	2,0
2P-PE/PA/EVOH/5C	0,042	0,22	1,15	7,62	0,91	0,60	1,5
R-PE/PA/EVOH	0,056	0,37	-	3,79	0,62	0,39	1,6
R-PE/PA/EVOH/2,5C	0,086	0,57	-	6,01	0,45	0,27	1,6
R-PE/PA/EVOH/5C	1,08	-	-	10,65	0,44	0,26	1,7
R-PE/PA/EVOH/7,5C	1,01	-	-	10,65	0,28	0,20	1,4
R-PE/PA/EVOH/10C	0,73	-	-	9,53	0,30	0,21	1,4

Portanto, com entendimento do comportamento das fases quando submetidas ao cisalhamento oscilatório de pequena amplitude, dos tempos de relaxação experimentais τ_F e os raios volumétricos R_v (Tabela 5.10) obtido a partir das imagens de MEV e utilizando a equação 3.16, é possível estimar-se as tensões interfaciais (γ) das blendas através dos modelos propostos por Palierne (equação 3.17), Gramespacher e Meissner (G-M) (equação 3.23) e Bousmina (equação 3.25), apresentadas na Tabela 5.11.

De fato, observa-se que todos os modelos preveem uma diminuição da tensão interfacial da blenda com a adição do agente compatibilizante c-PE-AM. Uma comparação entre os modelos pode ser realizada ao comparar-se com o filme não compatibilizado 1P-PE/PA/EVOH, já que a tensão interfacial estimada para o PE/EVOH a 220°C foi de que a partir dos cálculos realizados 6,5 mN/m (Tabela 5.6) e o modelo mais próximo desse valor foi o de Bousmina e reforça a eficiência desse modelo em prever o comportamento de estruturas complexas e alta tensão interfacial (BOUSMINA, 1999). Ademais, o modelo de G-M superestimou e o modelo de Paliarne subestimou o valor de tensão interfacial deste sistema não compatibilizado 1P-PE/PA/EVOH.

Interessante notar também que o valor de tensão interfacial observado entre os diferentes modelos tem sua diferença diminuída consideravelmente com o aumento da concentração de c-PE-AM. Isso sugere que para sistemas altamente compatibilizados, seja possível estimar a tensão interfacial utilizando qualquer um desses três modelos.

Com relação aos filmes produzidos a partir dos materiais puros e o filme sem compatibilizante produzido a partir da reciclagem do filme multicamadas, é possível observar que os modelos indicam que há uma diferença entre as tensões interfaciais, sendo esta, menor para o filme R-PE/PA/EVOH e sugerindo que o ad-PE-AM presente neste filme plano atue como um compatibilizante durante o processo de reciclagem, conforme já observado. Nota-se ainda, que a tensão interfacial do filme R-PE/PA/EVOH/5C é consideravelmente menor que a obtida para o filme 1P-PE/PA/EVOH/5C e 2P-PE/PA/EVOH/5C, podendo indicar diferenças significativas devido à presença do ad-PE-AM no filme reciclado com 5% em massa de c-PE-AM.

Este é um interessante resultado pois evidencia, ao comparar os filmes produzidos a partir da reciclagem do filme multicamadas, que a redução mais significativa na tensão interfacial entre os componentes se dá em 5% de c-PE-AM, o que pode indicar que esta pode ser a concentração mais eficiente para obter-se a compatibilização dos materiais presente no filme M-PE/PA/EVOH.

Além disso, essa diminuição da tensão interfacial com o aumento na concentração do agente compatibilizante está diretamente relacionada com o tamanho médio de partículas medidas no MEV e auxiliará na deformação da gota, tendo influência em ambos os parâmetros: área da partícula e sua razão de aspecto, como já discutidos. Essas previsões são importantes pois influenciarão diretamente nas propriedades mecânicas e ópticas dos filmes reciclados, como será apresentado nas próximas seções.

Tabela 5.11 Tensão interfacial dos filmes planos obtidos a partir dos dados de módulo de armazenamento G' utilizando diferentes modelos de emulsões e a área das partículas de PA6/6,6 obtidas através das imagens de MEV

Amostra	$\gamma_{Palierne} \left(\frac{mN}{m} \right)$	$\gamma_{G-M} \left(\frac{mN}{m} \right)$	$\gamma_{Bousmina} \left(\frac{mN}{m} \right)$	Área (μm^2)
1P-PE/PA/EVOH	3,6	8,0	5,6	$0,67 \pm 1,0$
2P-PE/PA/EVOH	3,6	7,9	5,5	$0,51 \pm 0,7$
1P-PE/PA/EVOH/5C	2,2	4,9	3,4	$0,44 \pm 0,7$
2P-PE/PA/EVOH/5C	2,4	5,2	3,6	$1,12 \pm 1,1$
R-PE/PA/EVOH	3,3	7,2	5,0	$0,48 \pm 0,5$
R-PE/PA/EVOH/2,5C	1,5	3,2	2,3	$0,23 \pm 0,2$
R-PE/PA/EVOH/5C	0,8	1,8	1,3	$0,21 \pm 0,2$
R-PE/PA/EVOH/7,5C	0,5	1,1	0,8	$0,13 \pm 0,2$
R-PE/PA/EVOH/10C	0,6	1,4	1,0	$0,14 \pm 0,1$

5.4.6 Caracterização térmica-dinâmico-mecânica

A miscibilidade, transição vítrea (T_g) e morfologia de fases de sistemas poliméricos podem ser avaliadas através de análise térmica, mecânico e dinâmica (DTMA). A Figura 5.27 apresenta o módulo de armazenamento dinâmico (E') obtido para as amostras de filmes planos. Esta propriedade está diretamente relacionada à rigidez do material polimérico (STARCK, 1997). Em todas as curvas é possível observar a presença de três regiões distintas. A

primeira é a região vítrea, onde a mobilidade das cadeias poliméricas é restrita; uma região de transição, onde há uma diminuição substancial do E' com o aumento da temperatura; e a região de fluxo borrachoso onde há uma redução drástica do módulo com a temperatura (KOMALAN et al., 2007).

É reportado na literatura (ROCHA; LEYVA; DE OLIVEIRA, 2014; STARCK, 1997) que o PEBDL apresenta três picos de relaxação antes de sua completa fusão. Estas relaxações são chamadas de transições: α , observada entre 20°C e 70°C e é atribuído a fase cristalina; β , observada entre 20°C e -40°C e é atribuída ao movimento das unidades de cadeia polimérica nas regiões de interface; e γ , que ocorre entre -110°C e -125°C e sua origem é atribuída a movimentos segmentados de pequenos grupos de três ou quatro grupos metileno localizados na cadeia principal do polímero (PENAVA; REK; HOURA, 2013). Para os filmes produzidos a partir dos materiais puros, observa-se que as blendas com a presença de 5% de compatibilizante apresentam maior módulo de armazenamento em temperaturas menores que a relaxação β , em comparação as amostras sem o agente compatibilizante. Este efeito pode indicar que há uma restrição no movimento dos segmentos de cadeia na interface devido a presença do compatibilizante. Um resultado similar foi observado na literatura (ROCHA; LEYVA; DE OLIVEIRA, 2014). Quantitativamente, a temperatura *onset* da transição β para as amostras com compatibilizante foi de -45,3 e -46,1°C no primeiro e segundo reprocessamento, respectivamente; enquanto para as blendas sem o compatibilizante foi de -41,1 e -40,9°C no primeiro e segundo reprocessamento, respectivamente. Já os filmes produzidos a partir dos filmes reciclados possuem curvas de módulo de armazenamento muito similares, não sendo possível observar grandes diferenciações mesmo com o aumento da quantidade de compatibilizante no filme.

Entretanto, à medida que aumenta a temperatura, o módulo de armazenamento dos filmes contendo o c-PE-AM é menor que os filmes sem o agente compatibilizante, indicando que menor rigidez, induzida pela fração cristalina, no filme quando se adiciona o c-PE-AM, o que está em acordo com o observado através da análise de DSC. Um resultado similar foi encontrado na literatura (SIMANKE, 2001). Ao analisar quantitativamente, a temperatura da

transição α é de 117,1 e 116,9°C no primeiro e segundo reprocessamento, respectivamente para os filmes sem o c-PE-AM e de 116,2 e 116°C para os filmes do primeiro e segundo reprocessamento contendo 5% de c-PE-AM, respectivamente. Os filmes planos obtidos pela reciclagem do filme multicamadas não apresentaram diferenças na temperatura de transição α mesmo com o aumento da quantidade de compatibilizante.

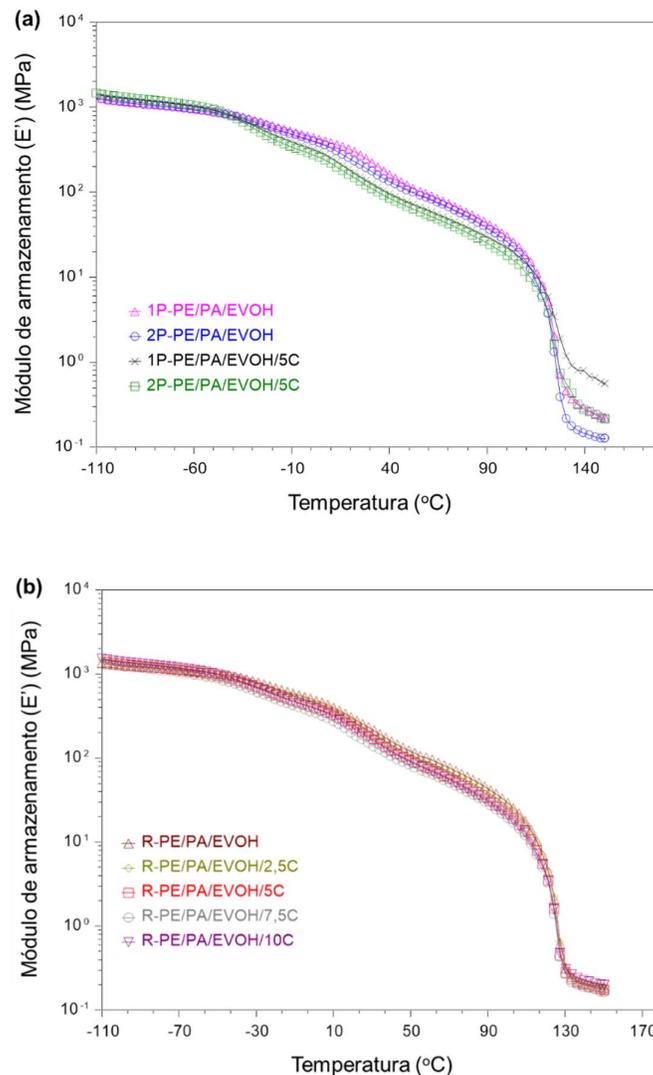


Figura 5.27. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b) da reciclagem do filme multicamadas.

O módulo de perda (E'') é a medida da energia absorvida durante o processo de relaxação e permite entender os mecanismos de movimentos moleculares que ocorrem durante o gradual aumento da temperatura. Picos observados no módulo de perda representam as temperaturas nas quais o material é submetido ao máximo de mudanças na mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas, a transição vítrea (STARCK, 1997). A Figura 5.28 apresenta o E'' para os filmes planos obtidos a partir dos componentes individuais. De acordo com os resultados, as blendas com 5% de c-PE-AM apresentam uma transição β de maior intensidade quando comparadas às blendas sem o agente compatibilizante. Além disso, essa relaxação é deslocada para menores temperaturas com a presença do compatibilizante, de $-28,8$ e $-28,7^\circ\text{C}$ para as blendas sem c-PE-AM no primeiro e segundo processamento, respectivamente, para $-31,8$ e $-34,7^\circ\text{C}$ quando 5% de c-PE-AM está presente para as blendas durante o primeiro e segundo processamento, respectivamente.

Outra propriedade obtida a partir da análise de DMTA é a tangente de perda $\tan(\delta)$ que é a razão entre os módulos de perda e de armazenamento e pode ser utilizado para avaliar a miscibilidade de sistemas poliméricos. De maneira geral, quando o sistema é imiscível, é observado picos de relaxação relativos aos componentes individuais. Porém, quando há certo nível de compatibilidade entre os materiais, pode haver um deslocamento dos picos para temperaturas maiores ou menores ou ainda uma ampliação no intervalo de temperatura para a transição. A Figura 5.29 apresenta as curvas de tangente de perda para os filmes produzidos a partir dos componentes individuais. É possível observar o surgimento de dois picos de relaxação atribuídos às transições α , acima de 0°C e β , entre -75 e 0°C do polietileno. Com relação a transição α , observa-se um largo intervalo de relação, podendo ainda identificar a sobreposição com uma segunda transição, chamada de transição α_1 e é atribuída a movimentos de segmentos de cadeia presente em estruturas cristalinas de tamanhos distintos (SIMANKE, 2001). Neste estudo, observa-se que a transição α_1 é deslocada para temperaturas menores e tem sua intensidade diminuída na presença do c-PE-AM para os filmes produzidos a partir dos materiais puros porém, não é notável ao comparar-se os filmes obtidos

a partir do processo de reciclagem, mesmo com o aumento da concentração de c-PE-AM. Nota-se ainda, ao comparar-se o filme de PE/PA/EVOH no primeiro e segundo processamento, que o segundo processamento também influencia na diminuição da temperatura e intensidade deste processo de relaxação. Importante ressaltar que alguns trabalhos na literatura (TANG et al., 2018) reportam que o copolímero de poliamida 6/6,6 apresenta dois picos de relaxação no intervalo de -100 a 100°C, sendo a -50 o pico de relaxação β relacionado ao movimento de grupos carbonilas conectadas a moléculas de água a través de ligações de hidrogênio na fase amorfa e a 45°C a relaxação α atribuída à mobilidade dos grupos amidas ligados por ligações de hidrogênio entre os segmentos de cadeia na fase amorfa, caracterizando a transição vítrea. Logo, esses picos estão sobrepostos com os picos do polietileno.

No intervalo de -75 e 0°C, é observado a transição β do polietileno para os todos os filmes planos. Entretanto, a presença de 5% do c-PE-AM torna essa transição muito mais evidente, apresentando um pico intenso e estreito e sugerindo aumento nas interações interfaciais. Esse processo de relaxação nessa faixa de temperatura também foi reportado na literatura para copolímeros de etileno e 1-octeno, sendo atribuído à os movimentos de segmentos de cadeia situados na região interfacial (ROCHA; LEYVA; DE OLIVEIRA, 2014; SIMANKE, 2001). Esse pico pronunciado aparece apenas para os filmes produzidos a partir dos componentes puros, não sendo observado para os filmes obtidos a partir da reciclagem do multicamadas. Esse resultado reforça que a presença dos grupos funcionais não reagidos no adesivo de coextrusão do filme multicamadas podem ser suficientes para atuar na área interfacial.

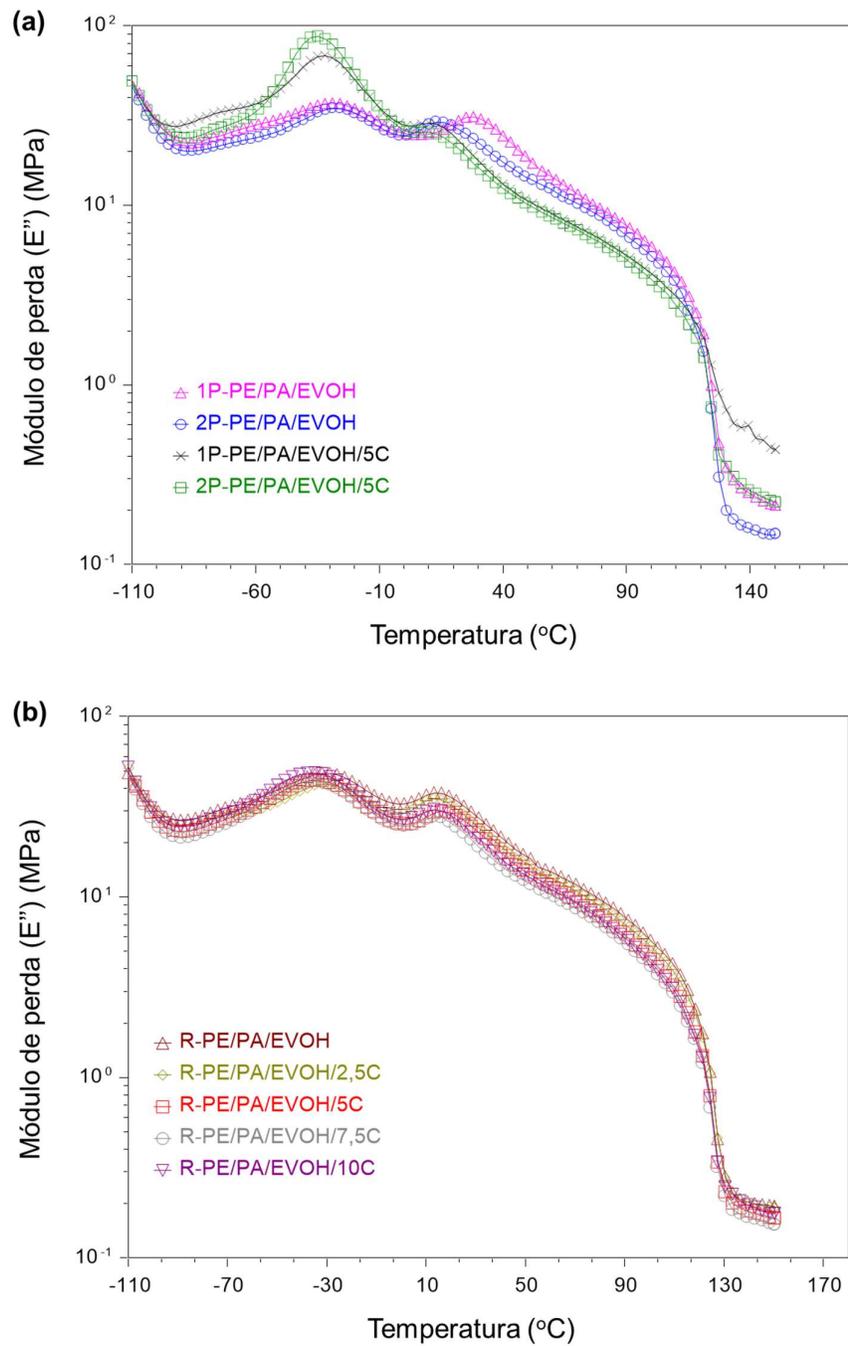


Figura 5.28. Módulo de perda (E'') em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais e (b), da reciclagem do filme multicamadas.

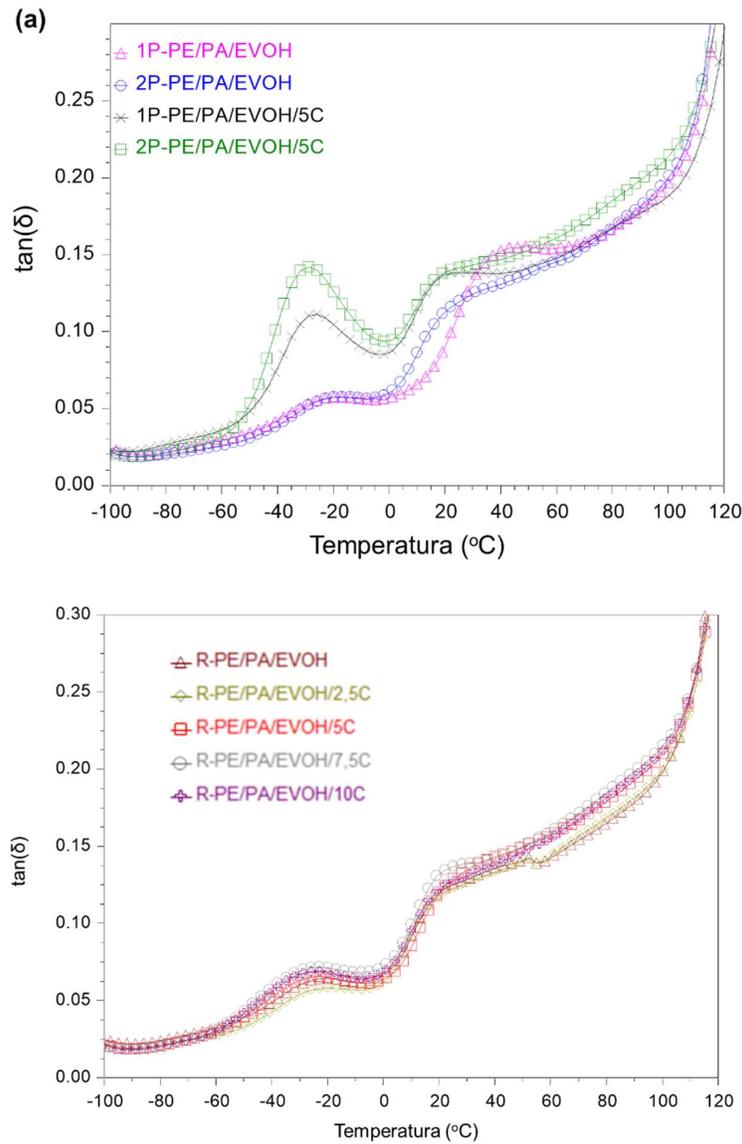


Figura 5.29. Tangente de perda em função da temperatura dos filmes planos produzidos a partir (a) dos componentes individuais (b) da reciclagem do filme multicamadas.

5.4.7 Caracterização mecânica

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização mecânica dos filmes planos produzidos neste trabalho e quando possível, as propriedades obtidas serão comparadas a norma ASTM D4635-16 que descreve as especificações padrões de filmes de embalagens produzidos a partir de

misturas de PEBDL e PEBD, a fim de determinar a viabilidade de utilização dos filmes planos obtidos em aplicações para embalagens.

5.4.7.1 Resistência à tração

O comportamento dos filmes com relação a resistência à tração (RT) na ruptura nas direções DM e DT é apresentado na Figura 5.30. Observa-se que o filme multicamadas M-PE/PA/EVOH apresenta baixa anisotropia nesta propriedade, com valores de resistência próximo à 30 MPa para ambas as direções apesar da orientação na direção de máquina introduzida pelo processo de extrusão de filme tubular. Por outro lado, os filmes produzidos a partir dos componentes individuais e da reciclagem do filme multicamadas apresentam diferenças significativas nas propriedades quando medidos em DM e DT, sendo a última a de menor magnitude. Esta considerável anisotropia pode ser atribuída ao processo de extrusão de filme plano que introduz uma orientação da matriz e fases dispersa na direção de máquina, como confirmado pelas imagens de microscopia, onde as partículas de fase dispersas estão alongadas na direção de máquina.

Quando se analisa os resultados obtidos para os filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais, observa-se que a adição do compatibilizante leva a um aumento de aproximadamente 50% na RT em DT em relação ao filme não compatibilizado. Esse efeito pronunciado de aumento da RT, porém, não é verificado quando medido em DM. Os resultados ainda indicam que apesar de o reprocessamento dos filmes não levar a efeitos significativos nesta propriedade, houve uma leve tendência de queda (menor que 15%) em RT quando se compara o primeiro e segundo processamento, em ambas as direções.

Por outro lado, verifica-se que a adição do agente compatibilizante durante o processo de reciclagem do filme multicamadas teve influência no comportamento de RT dos filmes, onde os resultados em DT apresentaram estabilidade com o incremento na concentração do compatibilizante e em DM foi observado uma inesperada diminuição de RT com o aumento da concentração de c-PE-AM. Essa redução em resistência a tração não é esperada já que as

imagens de MEV obtidas através das superfícies de fratura criogênicas dos filmes mostram claramente um aumento da adesão interfacial entre a matriz e fase dispersas além de uma redução no tamanho das partículas dispersas, porém, pode ser explicado pela natureza elastomérica do c-PE-AM que, como indicam os resultados de FT-IR e DSC deste material, possui elevada concentração de comonômero em sua composição. Alguns trabalhos na literatura que utilizam poliolefinas com alto teor de comonômero como agente compatibilizante em blendas poliméricas também reportam uma diminuição de propriedades mecânicas como resistência a tração e módulo de elasticidade (KAZEMI et al., 2021; LAI; LIAO; CHEN, 2006).

Além disso, como verificado pela morfologia obtida, ao comparar-se os filmes produzidos a partir dos componentes individuais e da reciclagem do filme multicamadas sem a presença do compatibilizante, é possível observar que a presença do ad-PE-AM promove certo grau de compatibilização entre os materiais pois os valores de RT são maiores para os filmes obtidos da reciclagem em ambas as direções. Entretanto, quando 5% de c-PE-AM é adicionado, os filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais apresentam maior RT em DM e menor RT em DT quando comparado com o filme reciclado com 5% de c-PE-AM.

Com relação RT, a norma ASTM D4635-16 coloca como mínimo necessário para o uso em embalagens, 11,7 MPa em DM e 8,3 MPa em DT. Portanto, observa-se que em DM, todos os filmes atendem o requisito mínimo estabelecido pela norma, porém, em DT, os filmes sem compatibilizante 1P-PE/PA/EVOH e 2P-PE/PA/EVOH não atingem a RT mínima, apresentando 13% e 18% de redução frente ao estabelecido pela norma. O filme R-PE/PA/EVOH apresentou RT acima do solicitado pela norma, reforçando as boas propriedades alcançadas mesmo sem a presença do c-PE-AM.

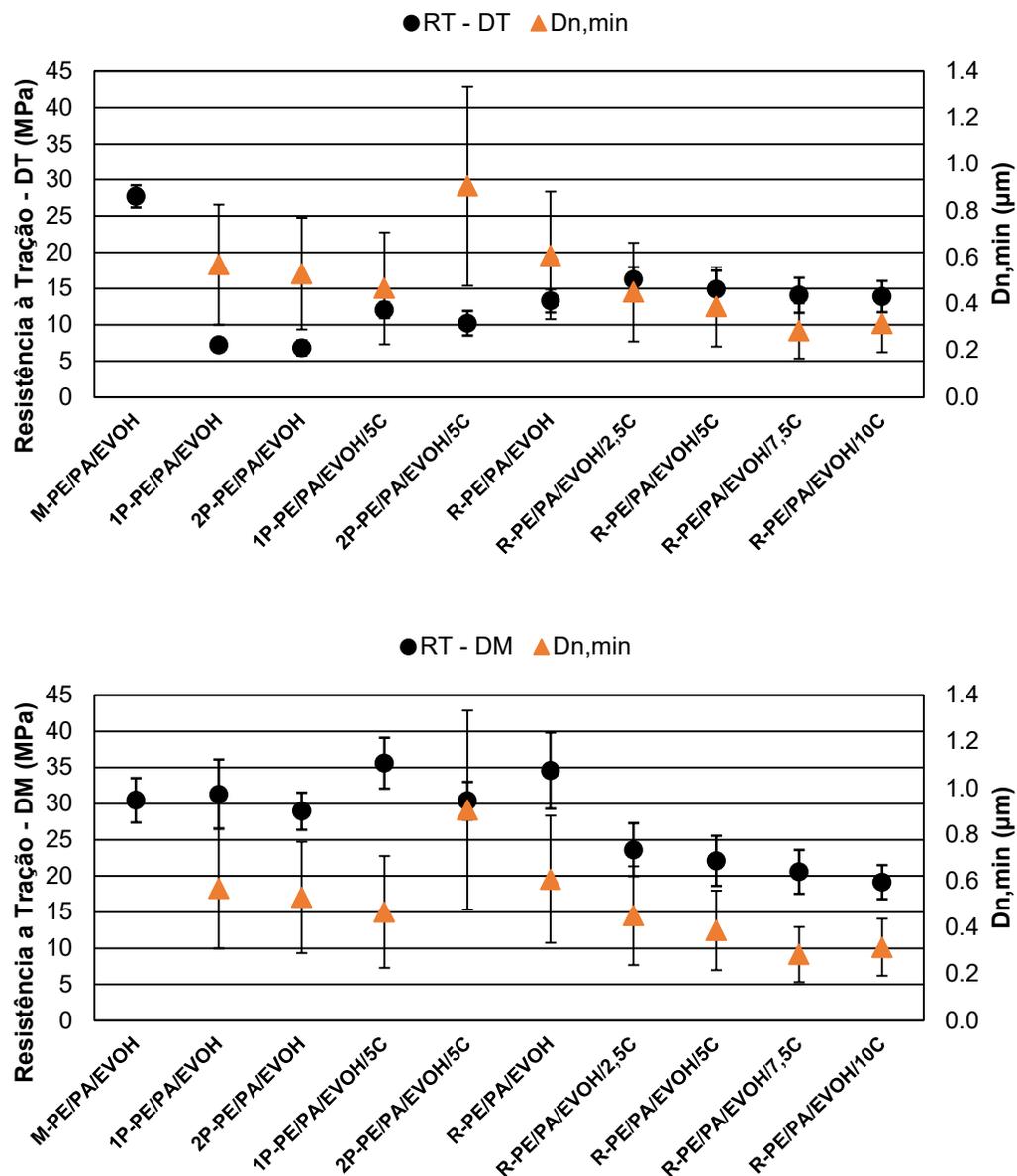


Figura 5.30. Resistência à Tração no ponto de ruptura obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos, medido na direção de transversal (DT) medido na direção de máquina (DM).

A deformação dos filmes na ruptura em tração medido nas direções de máquina e transversal é apresentada na Figura 5.31. Similarmente a RT, o filme multicamadas apresenta valores próximos para ambas as direções.

Adicionalmente, a anisotropia para esta propriedade é menor para a maioria das amostras de filmes planos em comparação a RT quando medido em DM e em DT. Notavelmente, observa-se que os filmes planos produzidos partindo dos materiais puros apresentam significativas diferenças em DT entre as composições com e sem a presença do agente compatibilizante, onde o filme não compatibilizado apresenta baixa deformação na ruptura e é aumentada em 75% com a adição de 5% de compatibilizante. Essa diferença, entretanto, não é observada quando as medidas são realizadas na direção de máquina (DM).

Em relação aos filmes obtidos a partir da reciclagem do filme multicamadas, a adição progressiva de c-PE-AM levou a uma tendência de redução da deformação na ruptura medida em DM quando comparado ao filme sem o agente compatibilizante. Por outro lado, quando medida em DT, a adição do 2,5% c-PE-AM levou a um pequeno aumento de 15% em comparação a formulação sem compatibilizante, porém o contínuo aumento da quantidade de c-PE-AM não levou a uma tendência de aumento dessa propriedade.

Novamente, ao comparar os cenários onde o ad-PE-AM está presente, é possível observar que, especialmente quando medido em DT, o filme com o adesivo de coextrusão (R-PE/PA/EVOH) possui maior alongamento na ruptura quando comparado ao filme produzido sem este componente (2P-PE/PA/EVOH), sugerindo que uma maior interação entre matriz e fases dispersas.

A norma ASTM D4635-16 estabelece que a deformação máxima seja de, no mínimo de 225% em DM e 350% em DT. Novamente, todos os filmes apresentaram em DM propriedade superior ao mínimo solicitado pela norma para o uso do filme em aplicações de embalagens. Porém em DT, os filmes sem compatibilizante 1P-PE/PA/EVOH e 2P-PE/PA/EVOH não atingem o mínimo estabelecido pela norma.

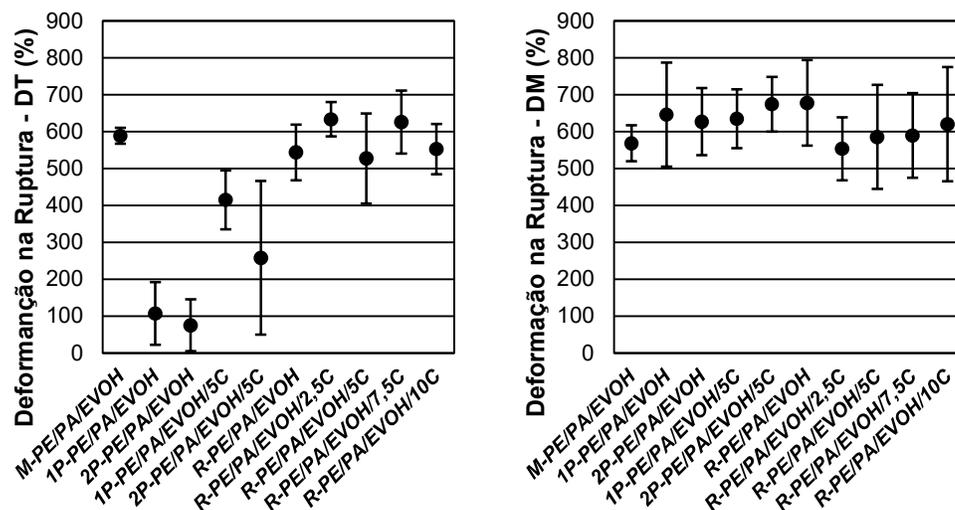


Figura 5.31. Deformação na ruptura em tração obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos: na esquerda, medido na direção de transversal (DT) e na direita, medido na direção de máquina (DM).

Uma conclusão interessante sobre o efeito da morfologia obtida pelo processamento e adição de compatibilizante pode ser obtida a partir da comparação das propriedades mecânicas medidas sob tração. Alguns trabalhos na literatura (ARRIGO; MALUCELLI; MANTIA, 2021; LA MANTIA et al., 2014; MISTRETTA et al., 2018) que avaliaram blendas de PE e PA-6 produzidas a partir do processo de extrusão de filmes tubulares concluíram que, quando o PE é a matriz e a PA-6 é a fase dispersa (80/20), a orientação preferencial das fases dispersas é na direção do fluxo elongacional, ou seja, na direção de máquina. Esse resultado também é observado neste trabalho da blenda ternária PE/PA/EVOH. Os autores ainda concluem que devido a esse formato alongado das partículas na DM, há um aumento da área de contato superficial entre a fase dispersa e a matriz, quando comparado a uma partícula de fase dispersa esférica. Logo, quando o filme é deformado na direção de máquina, as cadeias poliméricas da matriz estão orientadas nessa direção e são deformadas como no polímero puro e as partículas alongadas da fase dispersa, que possuem relativa alta área de contato com a matriz e estão orientadas na mesma direção que a matriz, não atuam como um defeito, já que essa elevada área de contato, reduz o efeito de baixa adesão entre matriz e fase dispersa. Por outro lado,

quando o filme é submetido a um esforço de tração na direção transversal, as partículas alongadas, da fase dispersa, ampliam o efeito de um defeito na matriz pois estão orientadas na direção oposta, levando a uma diminuição da elongação tração quando medido em DT. A Figura 5.32 exemplifica esse efeito da partícula. Os resultados obtidos para os filmes planos com as partículas de PA6/6,6 e EVOH na matriz de PEBDL/PEBD corroboram com os resultados obtidos na literatura já que não é observado significativa diferenciação em RT e na deformação na ruptura entre as formulações sem e com o c-PE-AM quando medido em DM, porém, há um aumento importante nessas propriedades quando há uma melhor adesão entre a matriz e fases dispersas promovida pela presença do agente compatibilizante.

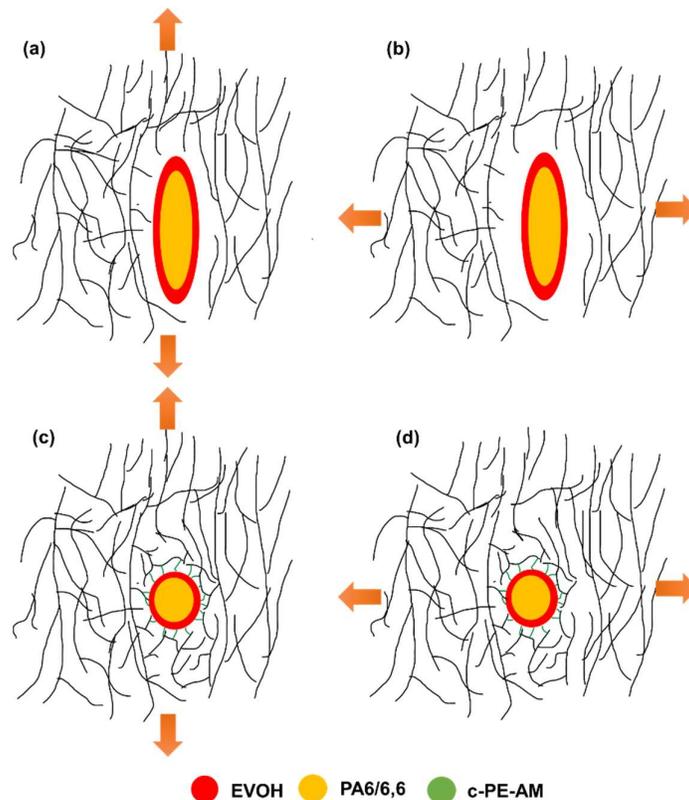


Figura 5.32. Esquema do efeito das partículas da fase dispersa alongadas na direção do fluxo elongacional na direção de máquina durante a produção de filmes planos não compatibilizados quando submetidos à esforços de tração em (a) DM e (b) DT e compatibilizados (c) DM e (d) DT.

5.4.7.2 Resistência à propagação ao rasgo Elmendorf

A resistência à propagação ao rasgo é apresentada na Figura 5.33. Quando se analisa os resultados obtidos em DT, observa-se que a adição do compatibilizante leva a uma redução na força necessária para propagar o rasgo, similarmente ao observado em RT medido em DM. Esse efeito é observado para os filmes produzidos a partir dos componentes individuais e para os obtidos a partir da reciclagem do filme multicamadas. Por outro lado, quando medido em DM, a propagação ao rasgo Elmendorf apresenta uma tendência de aumento com o gradual aumento da concentração de c-PE-AM. Esse efeito é mais evidente nos filmes obtidos da reciclagem do M-PE/PA/EVOH onde, por exemplo, a força média para propagar o rasgo teve um aumento de 220% ao adiciona-se 7,5% de c-PE-AM. Novamente, fazendo um paralelo com a propriedade medida em tração, esse comportamento é similar ao observado em RT medido em DT. Um resultado similar também é reportado na literatura por Huang e colaboradores (HUANG et al., 2004) que analisaram as propriedades de filmes tubulares de blendas de PEBD e EVOH.

Adicionalmente, em ambas as direções DM e DT, o filme que possui o ad-PE-AM (R-PE/PA/EVOH) apresentou maior resistência à propagação de rasgo quando comparado ao filme plano produzido sem este componente (2P-PE/PA/EVOH), sendo essa diferenciação mais significativa quando medido em DT. Finalmente, para esta propriedade, os filmes reciclados com c-PE-AM apresentaram valores de resistência maior que o filme multicamadas.

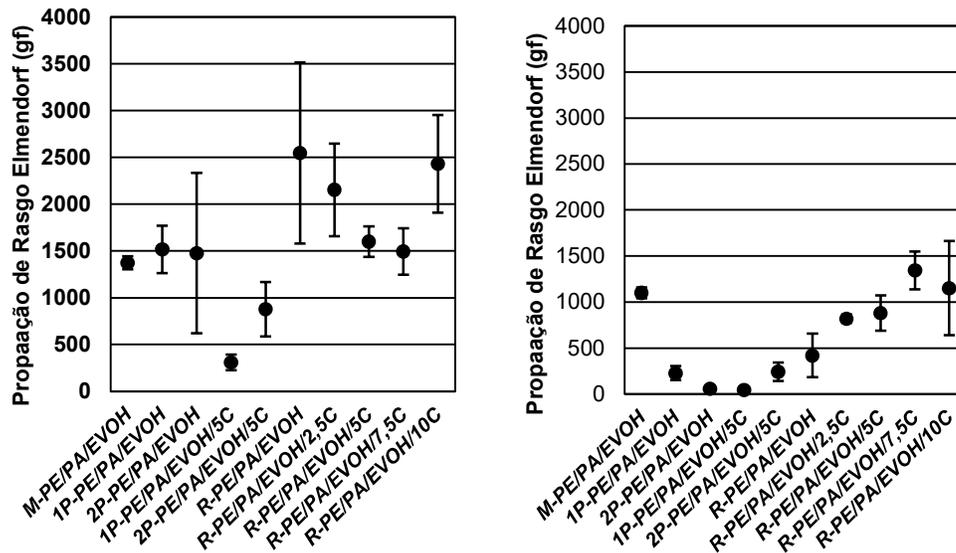


Figura 5.33. Propagação ao rasgo Elmendorf obtida para o filme multicamadas e os filmes planos: na esquerda, medido na direção de transversal (DT) e na direita, medido na direção de máquina (DM).

5.4.7.3 Resistência à queda livre do dardo

A resistência ao impacto dos filmes foi avaliada através do teste de queda livre do dardo e os resultados são apresentados na Figura 5.34. Verifica-se que a presença do agente compatibilizante c-PE-AM provocou um aumento significativo nesta propriedade para os filmes planos produzidos a partir dos componentes individuais e para os produzidos a partir da reciclagem do filme multicamadas. Os filmes produzidos a partir dos componentes individuais apresentaram um aumento de 366% e 190%, no primeiro e segundo processamento, respectivamente, com a adição de 5% de c-PE-AM enquanto um aumento gradual foi de 85, 257, 162 e 182% quando a concentração de compatibilizante é aumentada em 2,5, 5, 7,5 e 10%, respectivamente, para os filmes produzidos a partir da reciclagem do M-PE/PA/EVOH. Evidentemente, esta propriedade apresenta um máximo a 5% de c-PE-AM o que pode sugerir um tamanho ótimo de partícula dispersa para a propriedade sob impacto. Assim, tamanhos menores que $0,21 \mu\text{m}^2$ podem não ser eficientes para alterar ou influenciar o mecanismo de fratura da matriz. A literatura apresenta resultados similares de aumento da energia necessária para ruptura do filme no ensaio de

queda livre de dardo na presença de um agente compatibilizante entre um polietileno e uma fase dispersa polar (KAZEMI et al., 2021).

De acordo com a norma ASTM D4635-16, os filmes de polietileno utilizado para embalagens podem ser classificados em 3 tipos de acordo com a sua resistência ao impacto: Tipo 1, 2 e 3, onde a resistência ao impacto pela queda livre do dardo, para um filme de 101,6 μm , é de 165gf para tipo 1, 255 gf para tipo 2 e 315 gf para o tipo 3. Portanto, o filme multicamadas M-PE/PA/EVOH é classificado como tipo 3. Entre os filmes planos reciclados, as amostras classificadas como tipo 3 são as produzidas pelo processo de reciclagem e com 2,5, 5, 7,5 e 10% de c-PE-AM. Os filmes R-PE/PA/EVOH e 1PE/PA/EVOH podem ser classificados como tipo 2, apresentando propriedades intermediárias e os filmes sem compatibilizantes 1P-PE/PA/EVOH, 2P-PE/PA/EVOH e o 2P-PE/PA/EVOH/5C classificados como tipo 1, de menor desempenho.

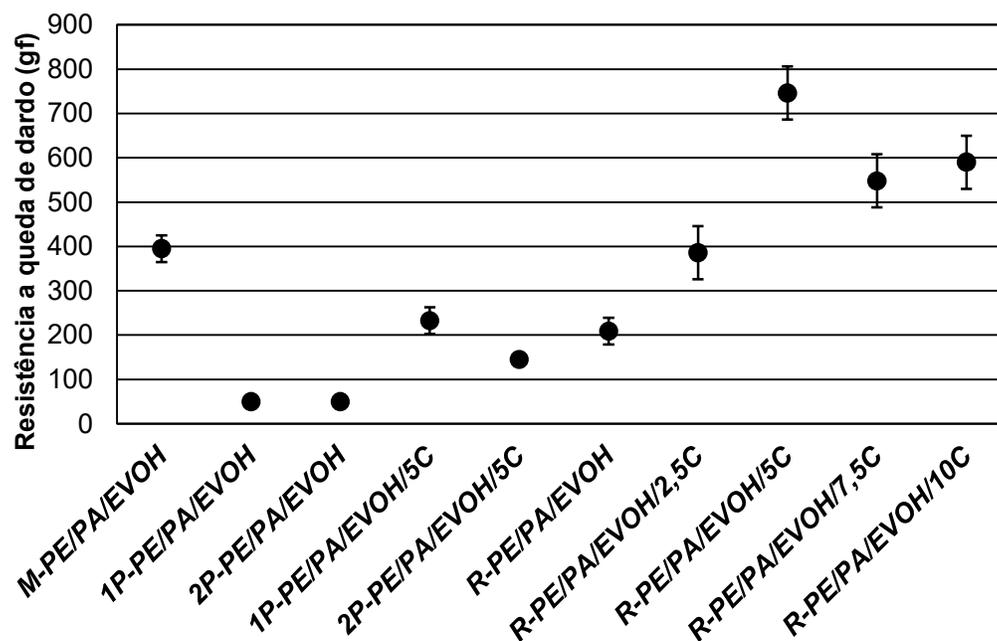


Figura 5.34. Resistência à queda livre de dardo obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos

5.4.7.4 Resistência à perfuração

A energia para ruptura dos filmes durante o ensaio de perfuração é apresentada na Figura 5.35. Entre todas as propriedades analisadas, observa-se que esta é a única onde nenhuma composição de filmes reciclados produzidos neste trabalho não atingiram o valor obtido para o filme multicamadas. Isso pode ser explicado pela presença de camadas discretas do copolímero de PA6/6,6 no M-PE/PA/EVOH já que este material possuiu uma excelente resistência a perfuração e frequentemente é utilizado em embalagens para aumentar esta propriedade (JR., WAGNER, 2016).

Apesar disso, a tendência de aumento da energia necessária para romper o filme com a adição do compatibilizante também é observada para essa propriedade. Os filmes planos 1P-PE/PA/EVOH e 2P-PE/PA/EVOH sem o c-PE-AM e ad-PE-AM, apresentam os menores valores energia de ruptura, evidenciando a baixa adesão interfacial da estrutura. Por outro lado, a presença do ad-PE-AM, provou mais uma vez ser efetiva para gerar certo grau de compatibilidade entre as fases já que houve um aumento de 308% na energia necessária para romper o filme R-PE/PA/EVOH. Essa energia é similar a necessária para ruptura do filme 1P-PE/PA/EVOH/5C, indicando que o grau de compatibilização obtido pelo adesivo de coextrusão.

Finalmente, ao se comparar os filmes obtidas da reciclagem do filme M-PE/PA/EVOH com o incremento gradual da concentração do agente compatibilizante, observa-se que há um aumento máximo a 2,5% de c-PE-AM seguido de uma queda gradual com o incremento na concentração do c-PE-AM, o que novamente pode sugerir um tamanho ótimo de partícula da fase dispersa para essa propriedade.

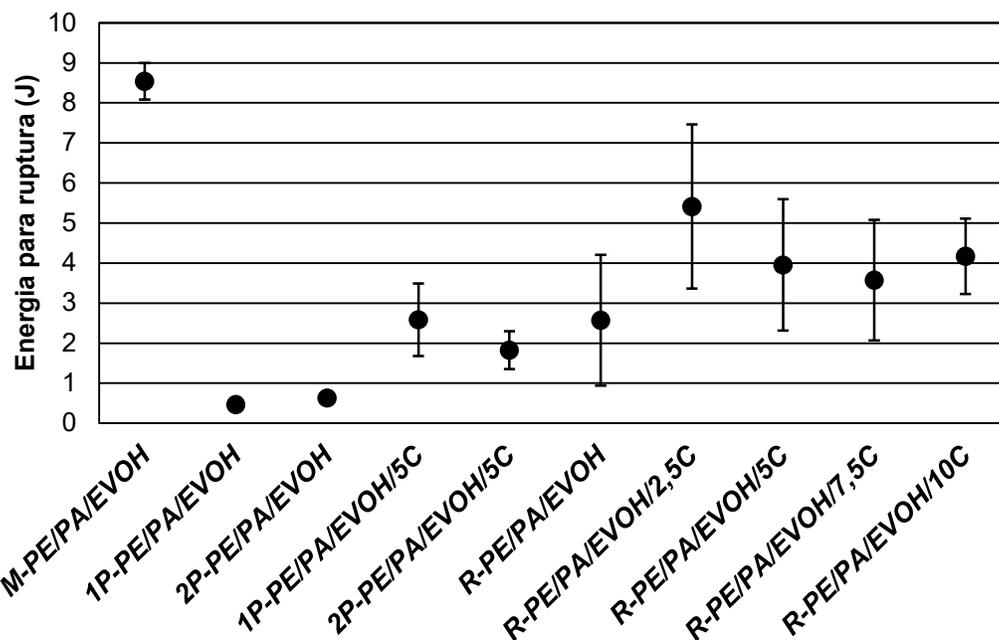


Figura 5.35. Energia para ruptura na perfuração obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos

5.4.8 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes: transmitância, brilho a 45° e opacidade são apresentados nas figuras Figura 5.36, Figura 5.37 e Figura 5.39, respectivamente. Analisando os resultados, observa-se que o filme multicamadas apresenta um elevado brilho e transparência além de uma baixa opacidade. Essas propriedades estão de acordo e são desejadas na aplicação final do filme em embalagens de produtos de bens de consumo como alimentos.

Por outro lado, os filmes obtidos a partir dos componentes individuais e da reciclagem do filme multicamadas apresentaram um desempenho de propriedades ópticas muito inferior ao esperado. A adição do agente compatibilizante levou a uma redução do brilho e transparência e ainda um aumento considerável na opacidade dos filmes. Não se observou ainda distinções entre as diferentes concentrações de c-PE-AM utilizadas. Porém, é evidente que os filmes planos produzidos sem nenhum agente de compatibilização, c-PE-AM e ad-PE-AM, 1P-PE/PA/EVOH e 2P-PE/PA/EVOH tiveram um desempenho nas propriedades ópticas ligeiramente melhor que os

filmes com a presença de grupos funcionais AM. Esse resultado não era esperado já que há trabalhos na literatura (ABAD et al., 2004; HAN et al., 2018) reportam que em blendas poliméricas imiscíveis, a adição de um agente compatibilizante promove uma melhora nas propriedades óticas de filmes orientados quando comparado a blenda imiscível e não compatibilizada.

Importante ressaltar que o filme M-PE/PA/EVOH foi produzido pelo processo de extrusão de filmes tubulares e os filmes oriundos de sua reciclagem foram produzidos pelo processo de extrusão de filmes planos e, devido a diferenças nos processos de produção, podem apresentar diferentes orientações moleculares e rugosidades superficiais que impactam diretamente nas propriedades óticas dos filmes já que em uma superfície rugosa, o feixe de luz incidente será espalhado, somando-se aos refletidos e espalhados, e determinará se a superfície será opaca ou terá brilho. Se a maioria da luz incidente for refletida, a superfície terá brilho, porém, se a componente majoritária for a luz refratada, a superfície será opaca.

Além disso, com relação a transmitância como reporta Costa em seu trabalho de blendas binárias nanoestruturadas (COSTA, 2012), as propriedades óticas dos filmes dependem, entre outras variáveis, do tamanho da partícula da fase dispersa e dos índices de refração dos materiais presentes no filme e esse fato pode ajudar justificar a perda de transmitância do filme comparado ao filme multicamadas já que ao ter uma partícula dispersa de dimensão maior que o comprimento de onda da luz, o feixe de luz possui maior probabilidade de ser espalhada. Além disso, esses resultados podem sugerir que, ao manter-se o volume de fases dispersas constante e reduzir o tamanho das partículas, aumenta-se a quantidade de fase dispersa, como observado na morfologia através das imagens obtidas por MEV para os filmes com c-PE-AM, e por tanto, aumentando a probabilidade de espalhamento da luz. O tamanho das partículas dispersa também é uma variável importante para determinar a transmitância, já que o espalhamento de luz ocorrerá se o tamanho da partícula for, aproximadamente, maior que $\lambda/20$, onde λ é o comprimento de onda da luz incidente (COSTA, 2012), e, portanto, considerando a luz visível, seria necessário obter-se partículas de tamanho em escala nanométricos. Importante

ressaltar, como discutido na seção anterior, algumas propriedades mecânicas podem ser pioradas ao diminuir o tamanho das partículas.

Ademais, ao adicionar-se um novo componente, o c-PE-AM, ao filme, também se está adicionando um índice de refração adicional, que pode levar a um maior espalhamento e conseqüentemente, diminuição da transmitância do filme. Finalmente, a transmitância dos filmes é diretamente influenciada pela rugosidade superficial dos filmes, já que facilita o espalhamento da luz incidente e para os filmes planos, foi observado maior rugosidade. Essa rugosidade pode ser ajustada pelo processo de produção dos filmes através de refinamento dos parâmetros e adequação da matriz plana.

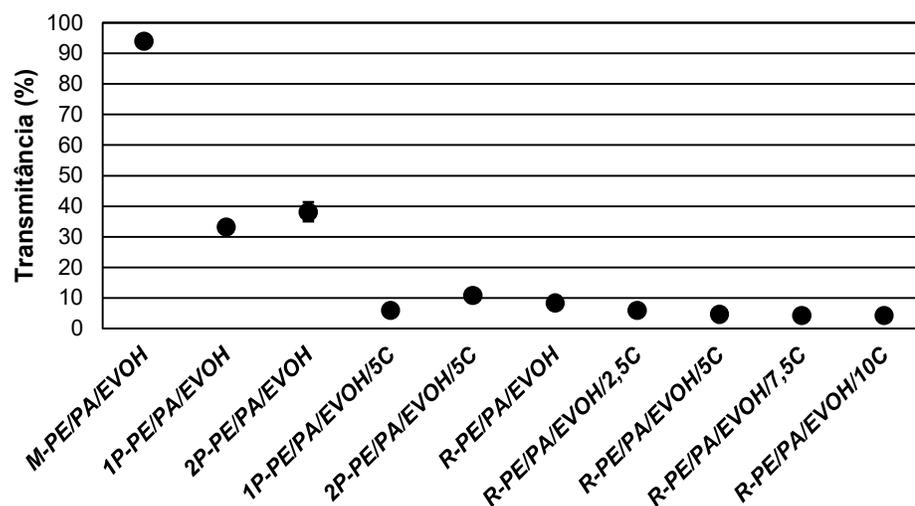


Figura 5.36. Transmitância obtida para o filme multicamadas e para os filmes planos

Além das propriedades ópticas já discutidas, uma outra propriedade de interesse em embalagens é a claridade, já que o produto envasado, de maneira geral, fica em contato direto ou muito próximo ao filme. A Figura 5.38 apresenta o aspecto visual dos filmes em que é possível observar que todos os filmes apresentam um resultado de claridade satisfatórios, sendo possível observar com clareza a imagem de fundo através dos filmes.

A norma ASTM D4635-16 também classifica os filmes com relação as propriedades ópticas de brilho e opacidade. A classificação é feita em 4 classes,

classe 1 é de filmes com brilho e opacidade de $\leq 30\%$ e $> 25\%$, respectivamente; classe 2 o brilho e opacidade são >30 a 50% e >10 a 25% , respectivamente; classe 3, brilho entre 50 e 70% e opacidade entre 5 e 10 e finalmente, classe 4 com brilho acima de 70 e opacidade entre 0 e 5% . Segundo essa classificação, o filme M-PE/PA/EVOH está como classe 3, e todos os demais filmes planos estão classificados como classe 1, evidenciando o baixo desempenho obtido em propriedades óticas.

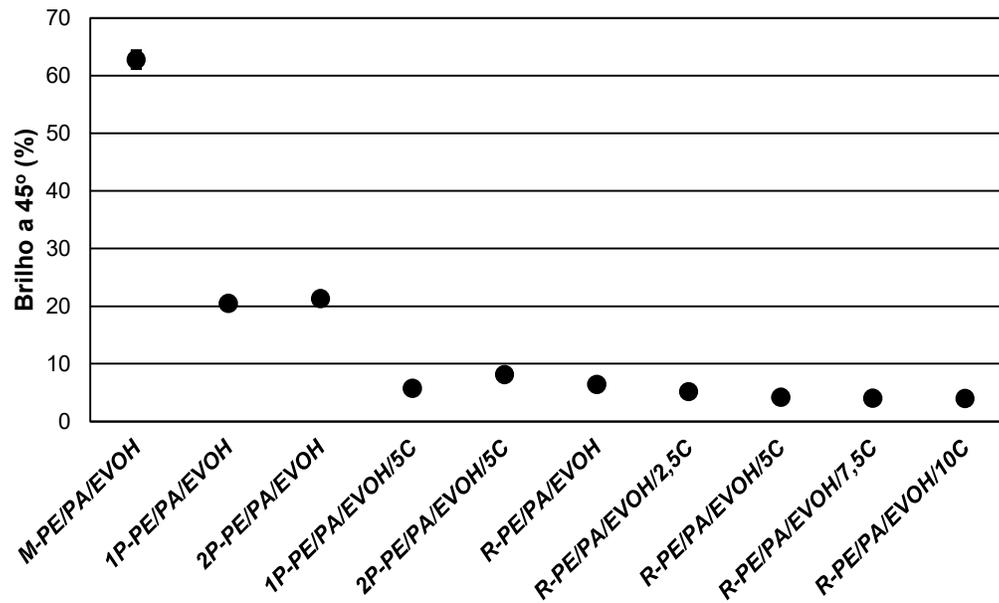


Figura 5.37. Brilho medido à 45° para o filme multicamadas e para os filmes planos

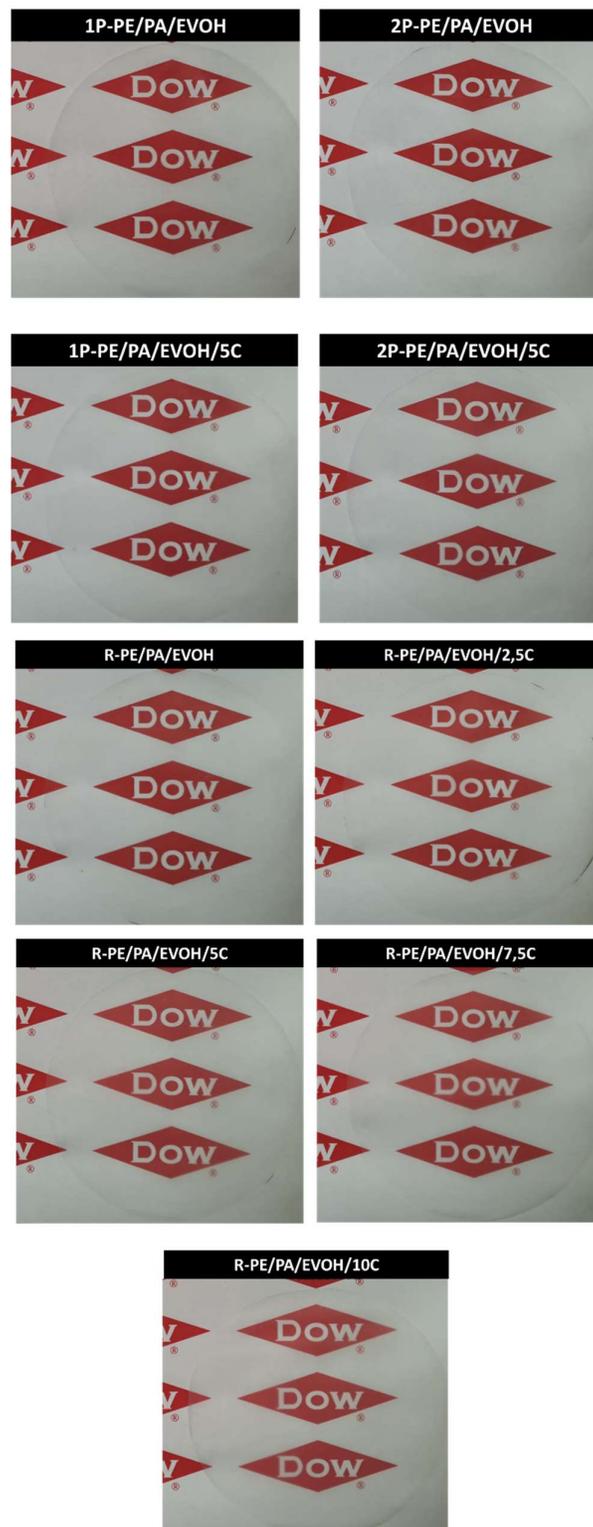


Figura 5.38. Aspecto visual dos filmes planos. ® uma marca registrada da The Dow Chemical Company ("Dow") ou empresa afiliada.

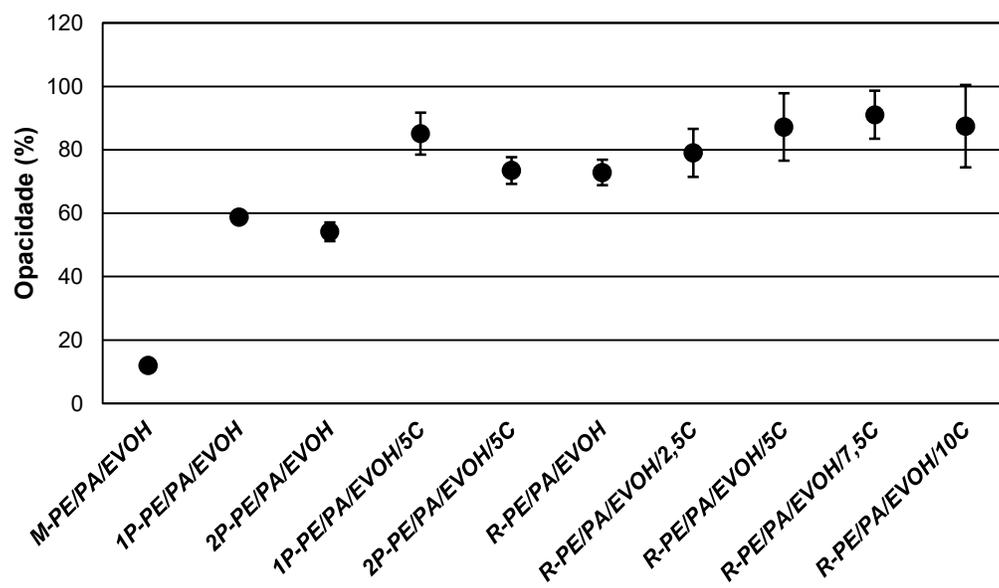


Figura 5.39. Opacidade do filme multicamadas e dos filmes planos

6 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste projeto de mestrado foi estudar as propriedades de filmes planos obtidos a partir da reciclagem de um filme multicamadas PE/PA6-6,6/EVOH com a adição de um agente compatibilizante em diferentes concentrações, um polietileno funcionalizado com anidrido maleico. A eficiência do agente compatibilizante foi avaliada através da morfologia final, comportamento reológico, térmico-dinâmico-mecânico e propriedades mecânicas dos filmes planos. Além disso, um estudo adicional foi conduzido para entender se o adesivo de coextrusão, utilizado durante a produção do filme multicamadas, para promover a adesão entre as camadas discreta de polímeros imiscíveis, pode promover resultados significativos de compatibilização através de grupos funcionais disponíveis durante o processo de reciclagem do filme multicamadas.

De maneira geral, ao adicionar um agente compatibilizante no processo de reciclagem, foi possível obter filmes planos com propriedades mecânicas sob tração, perfuração, propagação de rasgo e impacto consideravelmente superiores quando comparado ao filme plano não compatibilizado. Entretanto, as propriedades ópticas dos filmes planos reciclados com agente compatibilizante apresentaram desempenho inferior aos seus correspondentes sem o compatibilizante, porém, em níveis que permitem sua utilização em filmes de embalagens. Através da análise da morfologia final dos filmes planos reciclados foi possível observar a formação de uma estrutura do tipo núcleo-casca onde as partículas da fase dispersa são formadas por uma fina camada de EVOH e um núcleo de PA6/6,6 e estão dispersas na matriz contínua de polietileno. Esse resultado é o mesmo obtido ao utilizar-se os modelos de previsão de morfologia de blendas ternárias através do cálculo dos coeficientes de espalhamento e da energia interfacial relativa (EIR). Devido a orientação imposta durante a produção dos filmes planos, é possível observar através das imagens de MEV que as partículas da fase dispersa possuem formatos elípticos, alongadas na direção de puxamento do filme. A adição do agente compatibilizante em até 10% em massa não alterou a morfologia do tipo núcleo-

casca, porém promoveu mudanças significativas no tamanho das partículas dispersas dos filmes reciclados.

Com relação a quantidade de compatibilizante, o aumento gradativo até 10% em massa levou a redução do tamanho de partícula da fase dispersa, porém, como obtido através do uso de modelos de emulsões poliméricas, a redução na tensão interfacial da blenda foi significativa até 5% de compatibilizante. No que tange as propriedades mecânicas, obteve-se um filme com propriedades anisotrópicas medidas na direção de máquina e transversal e observou-se que a resistência à tração foi comprometida com o aumento na concentração de c-PE-AM devido a sua natureza elastomérica enquanto outras propriedades de perfuração e impacto apresentaram um valor máximo em 2,5% e 5% de compatibilizante, respectivamente. Portanto, os resultados sugerem que existe uma concentração ótima de compatibilizante entre 2,5 e 5% em massa para esse sistema estudado.

Finalmente, pode-se concluir que o adesivo de coextrusão presente no filme multicamadas atua de maneira significativa na compatibilização dos materiais imiscíveis durante o processo de reciclagem sem a presença de um agente compatibilizante adicional já que as propriedades avaliadas dos filmes produzidos a partir dos componentes puros e com 5% de c-PE-AM são distintas e inferiores aos filmes planos produzido a partir da reciclagem do multicamadas sem a presença do agente compatibilizante e com 5% de compatibilizante. Esse resultado é interessante pois proporciona uma redução na quantidade de c-PE-AM necessária para obter-se um filme com propriedades satisfatórias a um custo menor, já que este material possui, comumente, um custo elevado no mercado comparado a polietilenos não funcionalizados.

Portanto, pode-se concluir que o método de compatibilização reativa de filmes multicamadas é uma solução promissora para o problema de baixa reciclabilidade de filmes para embalagens com materiais poliméricos imiscíveis, permitindo a fim de obtenção uma blenda imiscível com bom desempenho físico-mecânico que pode ser empregada de volta em aplicações de embalagens.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Estudo da influência de diferentes ordens de mistura na morfologia e propriedades dos filmes obtidos.
- ii) Estudo aprofundado de microscopia eletrônica de transmissão para determinação da localização do compatibilizante na blenda e como consequência, entendimento da interface e suas propriedades.
- iii) Medição experimental da tensão interfacial das blendas por métodos como retração de gotas.
- iv) Inclusão de outros polímeros comumente utilizado em embalagens multicamadas como polipropileno e PET neste sistema ternário estudado neste trabalho.
- v) Estudo da otimização das propriedades óticas dos filmes com a adição do compatibilizante.
- vi) Avaliação das propriedades de barreira a oxigênio e à vapor d'água dos filmes reciclados (em andamento).
- vii) Estudo das propriedades dos filmes R-PE/PA/EVOH/2,5C, R-PE/PA/EVOH/5C e R-PE/PA/EVOH/7,5C após múltiplas extrusões.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, M. J. et al. Use of a sodium ionomer as a compatibilizer in polypropylene/high-barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer blends: The processability of the blends and their physical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 4, p. 1763–1770, 15 nov. 2004.

AFSARI, B.; RAZAVI AGHJEH, M. K.; HASANPOUR, M. Evolution of morphology and morphology stability in PP/PA6/EPDM-g-MA reactive ternary blends using viscoelastic measurements. **Rheologica Acta**, v. 59, n. 6, p. 399–414, 2020.

AGUIAR, L. G. **Modelagem matemática do processo de enxerto de anidrido maleico em polipropileno na forma fundida**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 26 fev. 2009.

ALGHAMDI, A. **Mechanical characterisation of novel polyethylene-based nanocomposites**. [s.l.] University of Nottingham, 20 jan. 2014.

ARAÚJO, J. R. et al. Use of postconsumer polyethylene in blends with polyamide 6: Effects of the extrusion method and the compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 3, p. 1310–1317, 5 nov. 2008.

ARRIGO, R.; MALUCELLI, G.; MANTIA, F. P. LA. Effect of the Elongational Flow on the Morphology and Properties of Polymer Systems: A Brief Review. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 3529**, v. 13, n. 20, p. 3529, 14 out. 2021.

ARTZI, N. et al. Physical and chemical interactions in melt mixed nylon-6/EVOH blends. **Journal of Macromolecular Science - Physics**, v. 43 B, n. 3, p. 605–624, maio 2004.

ASTM INTERNATIONAL. **D883-20a Standard Terminology Relating to Plastics** West Conshohocken, PA ASTM International, , 2020.

BARLOW, C. Y.; MORGAN, D. C. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 78, p. 74–80, set. 2013.

BARTCZAK, Z. et al. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends:

I. High-density polyethylene toughened with rubbers. **Polymer**, v. 40, n. 9, p. 2331–2346, 1 abr. 1999.

BECKER, M. R.; FORTE, M. M. DE C.; BAUMHARDT NETO, R. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. **Polímeros**, v. 12, n. 2, p. 85–95, 2002.

BERGER, K. R. A Brief History of Packaging. **EDIS**, v. 2003, n. 17 SE-Historical Fact Sheets, 1969.

BOUSMINA, M. Rheology of polymer blends: Linear model for viscoelastic emulsions. **Rheologica Acta**, v. 38, n. 1, p. 73–83, 1999.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4th. ed. New York: Wiley, 2003. v. 7

BROWN, S. B. Reactive compatibilization. In: **Polymer Blends Handbook**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 517–675.

CABEDO, L. et al. The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water-II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers. **Polymer Testing**, v. 25, n. 7, p. 860–867, 1 out. 2006.

CARO, A. S. et al. Viscoelastic properties of polystyrene/polyamide-6 blend compatibilized with silica/polystyrene Janus hybrid nanoparticles. **Journal of Rheology**, v. 61, n. 2, p. 305–310, 9 fev. 2017.

CARVALHO, V. L. DE. **Blenda ternária de PEAD e PP com PS via compatibilização reativa por Friedel-Crafts**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 31 ago. 2015.

CHOI, S. J.; SCHOWALTER, W. R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. **Physics of Fluids**, v. 18, n. 4, p. 420–427, 3 set. 1975.

COSTA, L. C. **Desenvolvimento de blendas nanoestruturadas SAN/PBT modificadas com copolímeros acrílicos reativos**. São Carlos: Universidade

Federal de São Carlos, 2 ago. 2012.

COUTINHO, F. M. B. et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

CZARNECKA-KOMOROWSKA, D. et al. Polyethylene/Polyamide Blends Made of Waste with Compatibilizer: Processing, Morphology, Rheological and Thermo-Mechanical Behavior. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 2385**, v. 13, n. 14, p. 2385, 20 jul. 2021.

DE PETRIS, S. et al. Study of blends of nylon 6 with EVOH and carboxyl-modified EVOH and a preliminary approach to films for packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 4, 1998.

DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; SENTMANAT, M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends: Effects of production technology of LLDPE. p. 1669–1683, 2004.

DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; SENTMANAT, M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. **Rheologica Acta**, v. 47, n. 1, p. 19–31, 2008.

DOS ANJOS, E. G. R. et al. Effect of LLDPE-g-MA on the rheological, thermal, mechanical properties and morphological characteristic of PA6/LLDPE blends. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 6, p. 134, 1 jun. 2019.

EMBLEM, A. Plastics properties for packaging materials. In: EMBLEM, A.; EMBLEM, H. (Eds.). . **Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes**. 1. ed. Cambridge, UK: Woodhead, 2012. p. 287–309.

EUROPEAN COMMISSION. **A circular economy for plastics – Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions**. [s.l: s.n.].

FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. Miscibility–structure–property correlation in blends of ethylene vinyl alcohol copolymer and polyamide 6/66. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 1, p. 79–86, 1 mar. 2005.

FU, Y. et al. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-

Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. **Molecules**, v. 25, n. 17, 2020.

GANZVELD, K. J.; JANSSEN, L. P. B. M. The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in an extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 7, p. 467–474, abr. 1992.

GARMABI, H.; DEMARQUETTE, N. R.; KAMAL, M. R. Effect of Temperature and Compatibilizer on Interfacial Tension of PE/PA-6 and PP/EVOH. **International Polymer Processing**, v. 13, n. 2, p. 183–191, 1 maio 1998.

GHOSH, A. Basics of Polymer Packaging. In: **Technology of Polymer Packaging**. Munich: Hanser Publications, 2015. p. 1–18.

GRAEBLING, D.; FROELICH, D.; MULLER, R. Viscoelastic Properties of Polydimethylsiloxane-Polyoxyethylene Blends in the Melt. Emulsion Model. **Journal of Rheology**, v. 33, n. 8, p. 1283–1291, 4 jun. 1989.

GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J. F. Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids. **Macromolecules**, v. 26, n. 2, p. 320–329, 1993.

GRAMSPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 6, p. 1127–1141, 4 jun. 1992.

GULMINE, J. V et al. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 557–563, 2002.

GUO, H. F. et al. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems. **Polymer**, v. 38, n. 4, p. 785–794, 1997.

HAN, K. H. et al. The effects of compatibilizers on the morphological, mechanical, and optical properties of biaxially oriented poly(Ethylene terephthalate)/syndiotactic polystyrene blend films. **Macromolecular Research**, v. 26, n. 3, p. 254–262, 2018.

HASSANPOUR ASL, F. et al. Conceptualizing Physical and Chemical Interactions in the Compatibilized HDPE/PA6 and HDPE/EVOH Pairs: Theoretical and Experimental Analyses. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 18, p. 1986–1996, 12 dez. 2017.

HASSANPOUR ASL, F. et al. Looking back to interfacial tension prediction in the compatibilized polymer blends: Discrepancies between theories and experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 16, p. 46144, 20 abr. 2018.

HEMSLEY, D. **Applied Polymer Light Microscopy**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989.

HÖLZER, S. et al. Blends of ethylene-octene copolymers with different chain architectures - Morphology, thermal and mechanical behavior. **Polymer**, v. 54, n. 19, p. 5207–5213, 2013.

HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. **Waste Management**, v. 77, p. 413–425, 1 jul. 2018.

HUANG, C. H. et al. Morphological, Thermal, Barrier and Mechanical Properties of LDPE/EVOH Blends in Extruded Blown Films. **Journal of Polymer Research** **2004 11:1**, v. 11, n. 1, p. 75–83, mar. 2004.

ITO, E. N. **Estudos microrreológicos da blenda PBT/SAN**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 22 set. 2006.

JAVIDI, Z.; MOHAMADI, M.; NAZOCKDAST, H. A comparative study on capability of emulsion models for predicting the viscoelastic behavior of ternary polymer blends with core-shell morphology. **Rheologica Acta**, v. 59, n. 2, p. 73–82, 1 fev. 2020.

JEON, H. S. et al. Melt rheology of lower critical solution temperature polybutadiene/polyisoprene blends. **Macromolecules**, v. 33, n. 26, p. 9732–9739, 2000.

JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for

LDPE/PA6 blends. II: Maleic anhydride grafted polyethylenes. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2411–2422, 17 mar. 2003.

JIN, H. et al. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2262–2272, nov. 2012.

JÖNKKÄRI, I. et al. Compounding and characterization of recycled multilayer plastic films. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 49101, 10 fev. 2020.

JR., WAGNER, J. R. **Multilayer Flexible Packaging**. 2nd. ed. Chadds Ford, PA, EUA: William Andrew, 2016.

JURKOWSKI, B.; KELAR, K.; CIESIELSKA, D. Influence of chemical and mechanical compatibilization on structure and properties of polyethylene/polyamide blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 4, p. 719–727, 25 jul. 1998.

KALFOGLOU, N. K.; SAMIOS, C. K.; PAPADOPOULOU, C. P. Compatibilization of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH–HDPE blends: Structure and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 4, p. 589–596, 25 abr. 1998.

KAZEMI, A. et al. Mechanical and barrier properties of LLDPE/TPS/OMMT packaging film in the presence of POE-g-IA or POE-g-MA. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 4, p. 1–12, 1 abr. 2021.

KELCHTERMANS, M. et al. Characterization of a polyethylene-polyamide multilayer film using nanoscale infrared spectroscopy and imaging. **Vibrational Spectroscopy**, v. 82, p. 10–15, 1 jan. 2016.

KHALILI, R. et al. Toward in situ compatibilization of polyolefin ternary blends through morphological manipulations. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 10, p. 1197–1212, out. 2014.

KHOSHNOOD, M.; BABAEI, A. Elasticity or viscosity, which one is more influential on the internal structure of a core-shell morphology in ternary blends? **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 1, 2018.

KOMALAN, C. et al. Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 10, p. 641–653, out. 2007.

KOULOURI, E. G.; KALLITSIS, J. K. Miscibility behavior of Poly(vinyl alcohol)/Nylon 6 blends and their reactive blending with Poly(ethylene-co-ethyl acrylate). **Polymer**, v. 39, n. 11, p. 2373–2379, 1 jan. 1998.

KUMAR, A.; SINGH, P.; NANDA, A. Hot stage microscopy and its applications in pharmaceutical characterization. **Applied Microscopy**, v. 50, n. 1, dez. 2020.

KURARAY. **EVAL™**, a unique Kuraray technology. Disponível em: <http://www.eval.eu/media/156452/01b_eval_-_tech_-_en.pdf>.

LA MANTIA, F. P. et al. Orientation induced brittle - Ductile transition in a polyethylene/ polyamide 6 blend. **Polymer Testing**, v. 36, p. 20–23, 1 jun. 2014.

LAI, S. M.; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends using functionalized metallocene polyolefin elastomer. I. Impact properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1364–1371, 2006.

LAURINDO, V. Desenvolvimento de blendas poliméricas Policarbonato/ Poli (tereftalato de butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas. p. 98, 8 mar. 2012.

LEE, S. Y.; KIM, S. C. Effect of compatibilizer on the crystallization, rheological, and tensile properties of LDPE/EVOH blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 8, p. 1245–1256, 23 maio 1998.

LÓPEZ-BARRÓN, C. R.; MACOSKO, C. W. Rheological and morphological study of cocontinuous polymer blends during coarsening. **Journal of Rheology**, v. 56, n. 6, p. 1315–1334, 30 jul. 2012.

MA, Y. et al. Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: Projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy. **RSC Advances**, v. 6, n. 90, p.

87405–87415, 2016.

MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2543–2554, 1 mar. 2001.

MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, n. 1, p. 171–184, 1 jan. 2000.

MALPASS, D. B. **Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, 2010.

MANTERE, L. **Functional polyethylene as a compatibilizer in blends of recycled polyethylenes and polyimides**. [s.l.] Tampere University of Technology, 2015.

MARASCHIN, N. Ethylene Polymers, LDPE. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

MARÉCHAL, P. et al. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 757–766, 15 abr. 1995.

MARIS, J. et al. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 245–266, 1 jan. 2018.

MARTÍN, G. P. **Estudo da Viscoelasticidade Linear e não Linear de Misturas de PP/PA-6 Compatibilizadas ou não**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 15 dez. 2006.

MCKEEN, L. W. 8 - Polyamides (Nylons). In: MCKEEN, L. W. B. T.-F. P. OF P. AND E. (FOURTH E. (Ed.). . **Plastics Design Library**. [s.l.] William Andrew Publishing, 2017. p. 187–227.

MICIC, P.; BHATTACHARYA, S. N.; FIELD, G. Transient elongational viscosity of LLDPE/LDPE blends and its relevance to bubble stability in the film blowing process. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 10, p. 1685–1693, 1998.

MISTRETTA, M. C. et al. “Compatibilization” through elongational flow

processing of LDPE/PA6 blends. **Materials**, v. 11, n. 12, p. 2375, 26 nov. 2018.

MOKWENA, K. K.; TANG, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 7, p. 640–650, jul. 2012.

MORENO, D. D. P.; SARON, C. Influence of compatibilizer on the properties of low-density polyethylene/polyamide 6 blends obtained by mechanical recycling of multilayer film waste. **Waste Management and Research**, v. 36, n. 8, p. 729–736, 1 ago. 2018.

MORENO, D. D. P.; SARON, C. Low-density polyethylene/polyamide 6 blends from multilayer films waste. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 18, p. 47456, 10 maio 2019.

MORRIS, B. A. **The Science and Technology of Flexible Packaging**. 1. ed. New York: Elsevier, 2017.

MOSTAFAPOOR, F. et al. Interface analysis of compatibilized polymer blends. In: A.R., A.; THOMAS, S. (Eds.). . **Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties**. New York: Elsevier, 2019. p. 349–371.

MUÑOZ, P. A. R. **GRAFTIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO, POR PROCESSAMENTO REATIVO, NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS**. São Bernardo do Campo: Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros”, 2010.

MURAMATSU, M. et al. **Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: Temperature and humidity dependence**. Radiation Physics and Chemistry. **Anais...Elsevier Ltd**, 1 out. 2003

NDIRIPO, A. **Comparative study on the molecular structure of ethylene/1-octene, ethylene/1-heptene and ethylene/1-pentene copolymers using advanced analytical methods**. [s.l.] University of Stellenbosch, 2015.

NIAOUNAKIS, M. Environmental and Socio-Economic Effects. In: NIAOUNAKIS, M. B. T.-R. OF F. P. P. (Ed.). . **Plastics Design Library**. [s.l.] William Andrew

Publishing, 2020. p. 21–56.

NIR, Y.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. Partially miscible EVOH/copolyamide-6/6.9 blends: Thermal, dynamic-mechanical and shear rheology behavior. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 11, p. 1890–1897, 1 nov. 1998.

PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta** **1990 29:3**, v. 29, n. 3, p. 204–214, maio 1990.

PAUL, D. R. **Polymer Blends**. 1. ed. [s.l.] Academic Press, 1978. v. 1

PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene : structures, properties, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.

PENAVA, N. V.; REK, V.; HOURLA, I. F. Effect of EPDM as a compatibilizer on mechanical properties and morphology of PP/LDPE blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 45, n. 4, p. 391–403, 22 out. 2013.

PLASTICSEUROPE. **Plastics - the Facts 2021**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>>.

PÖTSCHKE, P.; PAUL, D. R. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 43, n. 1, p. 87–141, 4 jan. 2003.

RASHED, K. et al. Fused filament fabrication of nylon 6/66 copolymer: parametric study comparing full factorial and Taguchi design of experiments. **Rapid Prototyping Journal**, v. ahead-of-p, n. ahead-of-print, 20 jan. 2022.

RASTIN, H. et al. Mechanical, rheological, and thermal behavior assessments in HDPE/PA-6/EVOH ternary blends with variable morphology. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 2, fev. 2014a.

RASTIN, H. et al. On the reliability of existing theoretical models in anticipating type of morphology and domain size in HDPE/PA-6/EVOH ternary blends. **European Polymer Journal**, v. 53, n. 1, p. 1–12, 1 abr. 2014b.

RASTIN, H. et al. Reactive compatibilization of ternary polymer blends with core-shell type morphology. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n.

1, p. 86–98, 1 jan. 2015.

RAVATI, S.; FAVIS, B. D. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. **Polymer**, v. 51, n. 20, p. 4547–4561, 17 set. 2010.

RAVATI, S.; FAVIS, B. D. Tunable morphologies for ternary blends with poly(butylene succinate): Partial and complete wetting phenomena. **Polymer**, v. 54, n. 13, p. 3271–3281, 7 jun. 2013.

REIMSCHUESSEL, H. K. Polyamides. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. (Eds.). . Oxford: Elsevier, 2001. p. 7147–7149.

REINALDO, J. DA S. **Comportamento reológico de blendas poliméricas de poli(metacrilato de metila) e polímeros estirênicos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 23 nov. 2017.

RIEMANN, R. E.; CANTOW, H. J.; FRIEDRICH, C. Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilized polymer blends. **Macromolecules**, v. 30, n. 18, p. 5476–5484, 8 set. 1997.

RILEY, A. Plastics manufacturing processes for packaging materials. In: EMBLEM, A.; EMBLEM, H. (Eds.). . **Packaging Technology**. 1. ed. London: Woodhead, 2012. p. 310–360.

ROBESON, L. M. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. 1. ed. New York: Hanser Publications, 2007.

ROCHA, M. C. G.; LEYVA, M. E.; DE OLIVEIRA, M. G. Thermoplastic elastomers blends based on linear low density polyethylene, ethylene-1-octene copolymers and ground rubber tire. **Polimeros**, v. 24, n. 1, p. 23–29, 26 mar. 2014.

RUIZ, I. A. DOS S. **Adição de EPDM ou anidrido maléico na blenda LDPE/PA6 e suas propriedades finais**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 7 out. 2008.

RUN, M.; GAO, J.; LI, Z. Nonisothermal crystallization and melting behavior of mPE/LLDPE/LDPE ternary blends. **Thermochimica Acta**, v. 429, n. 2, p. 171–

178, 15 maio 2005.

SAEB, M. R. et al. Morphology prediction in HDPE/PA-6/EVOH ternary blends: Defining the role of elasticity ratio. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 213, n. 17, p. 1791–1802, 14 set. 2012.

SAEB, M. R. et al. Identifying Morphological Changes in Immiscible Polyolefin Ternary Blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n. 11, p. 1142–1149, 2014a.

SAEB, M. R. et al. Interface evaluation in the ternary blends of HDPE/PA-6/EVOH. **Polymer Bulletin**, v. 71, n. 3, p. 613–624, mar. 2014b.

SAEB, M. R. et al. Towards Quantifying Interfacial Adhesion in the Ternary Blends with Matrix/Shell/Core-Type Morphology. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 223–232, 23 jan. 2015.

SAID, M.; CHALLITA, G.; SEIF, S. Development of blown film linear low-density polyethylene-clay nanocomposites: Part B: Mechanical and rheological characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 16, p. 48590, 20 abr. 2020.

SALEHIYAN, R. et al. Rheology-microstructure relationships in melt-processed polylactide/poly(vinylidene fluoride) blends. **Materials**, v. 11, n. 12, 2018.

SANTANA, J. G. **Processamento e caracterização de filmes flexíveis de nanocompósitos de EVOH/GO tratados por radiação ionizante**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2019.

Science-Based Solutions to Plastic Pollution. **One Earth**, v. 2, n. 1, p. 5–7, 2020.

SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. Major Plastics in Packaging. In: **Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations**. 3. ed. Munich: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016. p. 101–157.

SHARIATPANAHI, H.; NAZOKDAST, H.; HEMMATI, M. Relationship between interfacial tension and dispersed-phase particle size in polymer blends. II. PP/PA6. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 1, p. 54–63, 4 abr.

2003.

SIMANKE, A. G. **Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metallocênico**. Porto Alegre, RS, BR: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

SOTO, J. M. et al. A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 777–787, 1 dez. 2018.

SOUZA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N. R. Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of pp/hdpe compatibilized blends. **Polymer**, v. 43, n. 14, p. 3959–3967, 1 jun. 2002.

SPALDING, M. A.; CHATTERJEE, A. M. **Handbook of Industrial Polyethylene Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016.

STARCK, P. DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSIS ON ZIEGLER-NATTA AND METALLOCENE TYPE ETHYLENE COPOLYMERS. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 3, p. 339–348, 1 mar. 1997.

SUN, X. et al. Co-crystallization of blends of high-density polyethylene with linear low-density polyethylene: An investigation with successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 52, n. 10, p. 1372–1387, 2013.

TAKAHASHI, M.; TASHIRO, K.; AMIYA, S. Crystal structure of ethylene-vinyl alcohol copolymers. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5860–5871, 1999.

TANG, J. et al. Controllable Crystallization Behavior of Nylon-6/66 Copolymers Based on Regulating Sequence Distribution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 44, p. 15008–15019, 7 nov. 2018.

TARASHI, S. et al. Long-chain branch-induced interfacial interaction and its effect on morphology development in polypropylene/ethylene octene copolymer blend. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 8, p. 6742–6751, 30 abr. 2019.

TARTAKOWSKI, Z. Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 2, p. 167–170, dez. 2010.

TAVAKOLI ANARAKI, F. et al. A probe into the status quo of interfacial adhesion in the compatibilized ternary blends with core/shell droplets: Selective versus dictated compatibilization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 46, p. 45503, 10 dez. 2017.

TEIXEIRA, F. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2017.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. v. 9783527331

THOMPSON, R. C. et al. **Our plastic age** *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* Royal Society, , 27 jul. 2009.

TURCHET, R. **Blendas Ternárias PPO/AES/PS: Estudo da Miscibilidade, Compatibilidade e Estabilidade Fotooxidativa**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

UEHARA, G. A. **Estudo de blenda polimérica PET/PE aplicado na reciclagem de aparas de filmes multicamadas**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2013.

UNENVIRONMENT. **#BeatPlasticPollution This World Environment Day**. Disponível em: <<https://www.unenvironment.org/interactive/beat-plastic-pollution/>>. Acesso em: 25 maio. 2020.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. 2. ed. Dordrecht: Springer, 2014.

VILLALPANDO-OLMOS, J.; SÁNCHEZ-VALDES, S.; YÁÑEZ-FLORES, I. G. Performance of polyethylene/ethylene-vinyl alcohol copolymer/polyethylene multilayer films using maleated polyethylene blends. **Polymer Engineering &**

Science, v. 39, n. 9, p. 1597–1603, 1 set. 1999.

WANG, B.; YANG, Y.; GUO, W. Effect of EVOH on the morphology, mechanical and barrier properties of PA6/POE-g-MAH/EVOH ternary blends. **Materials and Design**, v. 40, p. 185–189, set. 2012.

WANG, L.; KAMAL, M. R.; KEY, A. D. Light transmission and haze of polyethylene blown thin films. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 2 SPEC. ISS, p. 358–372, 1 fev. 2001.

WANG, Q. et al. Effect of high-density polyethylene-g-maleic anhydride on the morphology and properties of (high-density polyethylene)/(ethylene-vinyl alcohol) copolymer alloys. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3220–3226, 5 dez. 2007.

WELLE, F. Post-consumer contamination in high-density polyethylene (HDPE) milk bottles and the design of a bottle-to-bottle recycling process. **Food Additives & Contaminants**, v. 22, n. 10, p. 999–1011, 2005.

WOOD-ADAMS, P. M. The effect of long chain branches on the shear flow behavior of polyethylene. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 1, p. 203, 22 dez. 2000.

WOOSTER, J. J. Packaging, Flexible. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 22 out. 2001.

YAM, K. L. **The Wiley encyclopedia of packaging technology**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2009.

YANG, L. et al. Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. 2003.

YEE, M. **Estudo do comportamento reológico da mistura polimérica PMMA/PS compatibilizada ou não**. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 23 out. 2008.

ZOU, D. et al. Effect of compatibiliser on rheological behaviour of straw fibre/low density polyethylene composites. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 44, n. 6, p. 238–244, 1 jul. 2015.