

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

**ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PE APLICADO NA RECICLAGEM  
DE APARAS DE FILMES MULTICAMADAS**

Gabriel Abreu Uehara

São Carlos

2013



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

**ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PE APLICADO NA RECICLAGEM  
DE APARAS DE FILMES MULTICAMADAS**

Gabriel Abreu Uehara

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.

**Orientador:** Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

**Agência Financiadora:** CNPq

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

U22eb

Uehara, Gabriel Abreu.

Estudo de blenda polimérica PET/PE aplicado na reciclagem de aparas de filmes multicamadas / Gabriel Abreu Uehara. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
145 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. Planejamento experimental. 4. Compatibilização reativa. 5. Reciclagem. 6. Filmes multicamadas. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa obra aos meus pais, Celso e Euzanice, pelo apoio incondicional e constante incentivo aos meus estudos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

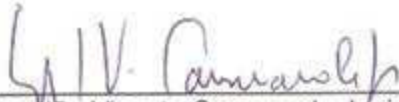
- Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC-USP), 2011, São Carlos – SP.




**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**  
DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**GABRIEL ABREU UEHARA**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 18 DE DEZEMBRO DE 2013

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
Orientador  
PPG-CEM/UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Wagner Luiz Polito  
IQSC/USP

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Elias Hage Junior  
PPG-CEM/UFSCar





## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Sebastião V. Canevarolo, pela orientação, paciência e perseverança. Obrigado por confiar em mim o desenvolvimento desse grande projeto e também pela oportunidade de concretizar meu grande sonho: desenvolver o mestrado em parceria universidade-indústria.

Ao pesquisador da Dow Brasil, Marcos P. França, por todos os bons conselhos, reuniões, incentivos pessoais e auxílios incondicionais a mim e a esse projeto. Sem ele, esse trabalho não teria acontecido. Obrigado por ter acreditado em mim e no meu potencial.

Aos amigos de grupo de pesquisa: Adillys, Pablo, Gianna, Luciana, Thiago e Letícia, cada qual com suas características e peculiaridades marcantes. Meu agradecimento especial ao Adillys, pela amizade construída aos poucos e pela companhia durante as madrugadas de processamento (que não foram poucas!). Agradeço também ao Pablo pelas excelentes sugestões e esclarecimentos de dúvidas técnicas desse trabalho.

Aos bons e velhos amigos da graduação, os poucos que ainda estiveram presentes durante praticamente todo o meu mestrado: Fernando Lindo, Fernando Barbosa, Gabriela Denari e Juliana Suigh.

Às empresas Dow Brasil, M&G Polímeros e Arkema pelo fornecimento dos materiais.

Por fim, a todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram no desenvolvimento desse projeto: o meu muito obrigado!



***“Mestre não é quem  
sempre ensina, mas quem de  
repente aprende.”***

*(Guimarães Rosa)*



## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo propiciar a reciclagem de aparas de embalagens flexíveis descartadas, compostas por filmes multicamadas laminados de PET-HDPE, para a produção de blendas poliméricas com bom desempenho físico-mecânico. Para isso, inicialmente foram desenvolvidas blendas-modelos de PET-HDPE partindo de polímeros puros, os quais possuíam características similares aos polímeros que efetivamente são utilizados pela indústria cosmética geradora das aparas. As blendas-modelos foram desenvolvidas em diversas formulações, partindo-se de um *design* de experimentos (DOE) do tipo fatorial completo  $2^2$ , e posteriormente expandindo-o para um planejamento do tipo composto central, o qual varreu a faixa de composição PET/HDPE de 0 a 100%. Compatibilizantes poliméricos olefínicos à base de metacrilato de glicidila (E-GMA) e anidrido maleico (PE-g-MA) foram utilizados para promover a compatibilização do PET com o HDPE. As propriedades físico-mecânicas das blendas-modelos foram avaliadas com base na metodologia de superfícies de resposta (RSM), uma ferramenta estatística que permite a análise multivariada de dados. Finalmente, as aparas plásticas pós-industriais foram diluídas nas mesmas concentrações dos compatibilizantes que definiram o melhor conjunto de propriedades para as blendas-modelos. O *design* de experimentos mostrou-se como útil ferramenta para a avaliação da reciclagem de aparas plásticas pós-industriais, uma vez que, partindo do material reciclado, foi possível obter blendas com propriedades físico-mecânicas consideráveis. A deformação no escoamento aumentou com a concentração dos compatibilizantes, ao passo que o módulo de elasticidade diminuiu. A utilização de 10 wt% de PE-g-MA aumentou em mais de 12 vezes a deformação na ruptura das blendas, enquanto que o uso de 10 wt% de E-GMA apenas dobrou os valores dessa propriedade. As blendas compatibilizadas com PE-g-MA também apresentaram melhor resistência ao impacto, sendo que formulações com 15 wt% aumentaram essa propriedade em mais de 250%. O melhor desempenho do compatibilizante de PE-g-MA na reciclagem das aparas pode estar associado à presença de nylon-6 no reciclado que, por sua vez, reage com os anéis succínicos do compatibilizante a uma cinética mais rápida. Finalmente, demonstrou-se que partindo de uma premissa puramente tecnológica é possível desenvolver modelos científicos que otimizam a rota de reciclagem de embalagens flexíveis de filmes multicamadas laminados oriundos do setor cosmético.



## **STUDY OF PET/PE POLYMER BLEND APPLIED ON RECYCLING OF MULTILAYER SCRAP FILMS**

### **ABSTRACT**

The main objective of this work was to analyze the viability of the recycling of post-industrial packaging scraps, compounded by multilayer laminated films of PET-HDPE, for production of polymer blends with good physical-mechanical performance. Initially, several PET-HDPE model-blends were developed utilizing pure resins, in which had similar characteristics to the polymers that are effectively utilized by the cosmetic industry that generate the scraps. The model-blends were produced in diverse formulations, starting from a  $2^2$  full factorial design of experiments (DOE) and expanding it afterwards to a central composite design, in which varied the PET/HDPE ratio from 0 to 100 wt%. Polyolefin compatibilizers based on glycidyl methacrylate (E-GMA) and maleic anhydride (PE-g-MA) have been used to promote the compatibilization reaction between PET and HDPE. The physical-mechanical properties of the model-blends were evaluated by means of response surface methodology (RSM), a scientific tool that provides a multivariate data analysis. Finally, the post-industrial plastic scraps were diluted in the same compatibilizer concentrations that defined the best conjunct of physical-mechanical properties for the model-blends. The DOE methodology showed to be a useful tool for assessing the recycling of post-industrial scraps, since it was possible to obtain recycled materials with considerable physical-mechanical properties. The deformation at yield enhanced with compatibilizers concentration, while the Young modulus diminished. The utilization of 10 wt% of PE-g-MA enhanced 12x the values of deformation at break, while the use of 10 wt% of E-GMA barely doubled the values of the property. Additionally, the blends compatibilized with PE-g-MA also showed a better performance under impact test. The utilization of 15 wt% of PE-g-MA enhanced the Izod impact resistance in 250%. The better performance of maleic anhydride based compatibilizer (PE-g-MA) is due to the possible presence of nylon-6 at the structure of the scraps, which undergoes a kinetically favorable chemical reaction, facilitating the compatibilization between the components. Finally, one could be demonstrated that starting from a technological premise it's possible to develop scientific models that optimize the recycling route of multilayer flexible packaging films that arise from cosmetic industry.





## PUBLICAÇÕES

- UEHARA, G. A.; FRANÇA, M. P.; CANEVAROLO, S. V. Eficiência de compatibilização reativa em blendas HDPE/PET avaliadas pela reometria de torque. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013, Florianópolis – SC.
- UEHARA, G. A.; FRANÇA, M. P.; CANEVAROLO, S. V. Avaliação da reciclagem de aparas de filmes multicamadas por *design* de experimentos. **1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Energia, Sustentabilidade e Inovação**, ECEM-SANCAS, 2013, São Carlos – SP.
- Certificado de melhor pôster na categoria mestrado apresentado no **12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, realizado em Florianópolis – SC, de 22 a 26 de setembro de 2013.



## SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
TERMINOLOGIA .....	xxvii
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Reciclagem e questões ambientais .....	3
2.1.1 Introdução .....	3
2.1.2 Filmes multicamadas.....	6
2.1.3 Poli(tereftalato de etileno) (PET) .....	15
2.2 Conceitos fundamentais sobre blendas poliméricas [17] .....	20
2.2.1 Desenvolvimento de blendas poliméricas.....	20
2.2.2 Forças de interação entre polímeros .....	22
2.2.3 Fatores a serem abordados durante o desenvolvimento de blendas poliméricas.....	22
2.2.4 Critérios de Miscibilidade e Compatibilidade.....	23
2.2.5 Fundamentos Termodinâmicos [17] .....	24
2.2.6 Processamento por Extrusora Dupla Rosca [19,20] .....	28
2.2.6 Funcionalização de Poliolefinas .....	32
2.2.7 Agentes Compatibilizantes.....	35
2.2.8 Correlação compatibilidade x propriedades mecânicas .....	40
2.2.9 Princípios básicos de Microrreologia .....	42
2.2.10 Reometria de torque .....	45
2.2.11 Influência da Cristalinidade de Polímeros na Miscibilidade e Compatibilidade .....	48
2.2.12 Cinética de Cristalização [9; 32,33] .....	50

2.3	Quimiometria e <i>Design</i> de Experimentos (DOE) .....	61
2.3.1	Conceitos básicos sobre Quimiometria .....	61
2.3.2	Análise Univariável x Análise Multivariável .....	63
2.3.3	Modelos Empíricos.....	64
2.3.4	Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) .....	64
2.3.5	Planejamento Inicial.....	65
2.3.6	Planejamento fatorial completo do tipo 2 <sup>2</sup> .....	65
2.3.7	Planejamento composto central.....	66
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>67</b>
<b>4.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
4.1	Materiais.....	69
4.2	Secagem do PET.....	70
4.3	Processamento por Reometria de Torque .....	70
4.4	Planejamento Experimental (DOE).....	72
4.5	Processamento em Extrusora Dupla-Rosca .....	76
4.6	Caracterização Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	81
4.7	Ensaio Físico-Mecânicos de Tração e Impacto.....	82
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>83</b>
5.1	Curvas obtidas pela reometria de torque.....	83
5.1.1	Misturas não compatibilizadas .....	83
5.1.2	Misturas compatibilizadas .....	84
5.2	Propriedades Mecânicas das Blendas-Modelos .....	86
5.2.1	Blendas PET/HDPE não compatibilizadas.....	86
5.2.2	Blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.....	89
5.2.3	Blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.....	92
5.3	Expansão Experimental.....	97
5.3.1	Propriedades de Tração para as Blendas-Modelos .....	97
5.3.2	Propriedades de Impacto para as Blendas-Modelos.....	100
5.4	Caracterização térmica dos filmes multicamadas pós-industriais. ....	106
5.5	Reprocessamento das aparas dos filmes multicamadas pós-industriais. ....	109
5.5.1	Propriedades mecânicas das aparas plásticas compatibilizadas.....	109
5.5.2	Comparação das propriedades mecânicas das blendas-modelos com as blendas das aparas.....	114
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>

<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>119</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>
<b>9. ANEXOS .....</b>	<b>127</b>
ANEXO A: Determinação da Viscosidade Intrínseca do PET .....	127
ANEXO B: Medidas de cinética de cristalização isotérmica de blendas PET/HDPE via DSC. ....	132
ANEXO C: Teste t para os dados de caracterização térmica das aparas por DSC. .....	144



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Características desejáveis das embalagens multicamadas. [5] .....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Polímeros comumente utilizados em embalagens flexíveis do tipo multicamadas. [5].....	8
<b>Tabela 2.3:</b> Adesão entre polímeros comumente utilizados em filmes multicamadas. [5].....	10
<b>Tabela 2.4:</b> Lista de grupos funcionais comumente encontrados em adesivos. [5] .....	11
<b>Tabela 2.5:</b> Influência dos elementos de condução e malaxagem no processamento por extrusora dupla rosca. [19].....	31
<b>Tabela 4.1:</b> <i>Design</i> de experimentos: fatorial completo $2^2$ com ponto central. ...	73
<b>Tabela 4.2:</b> <i>Design</i> de experimentos: composto central ( <i>design</i> tipo estrela). ...	75
<b>Tabela 5.1:</b> Cálculo de efeitos (principais e de 2ª ordem) para tensão no escoamento de blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA. ....	90
<b>Tabela 5.2:</b> Cálculo de efeitos (principais e de 2ª ordem) para tensão no escoamento de blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA. ....	93
<b>Tabela 5.3:</b> Resultados de picos de fusão de DSC para as aparas plásticas pós-industriais de filmes multicamadas. ....	107
<b>Tabela 5.4:</b> Valores de propriedades mecânicas reais vs previstas pelo modelo binário de blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.....	114
<b>Tabela 5.5:</b> Valores de propriedades mecânicas reais vs previstas pelo modelo binário de blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA. ....	114

**Tabela A1:** Passo-a-passo do cálculo da viscosidade intrínseca e as respectivas equações para os cálculos intermediários. .... 128

**Tabela A2:** Medidas de tempo de eluição e temperatura para a solução referência (branco). .... 128

**Tabela A3:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,05g/dL. .... 129

**Tabela A4:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,1g/dL. .... 129

**Tabela A5:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,265g/dL. .... 130

**Tabela A6:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,5g/dL. .... 130

**Tabela B1:** Exemplo de planilha de cálculo dos pontos experimentais para confecção das curvas tipo Avrami e posterior cálculo dos coeficientes. .... 133

**Tabela C1:** Dados de DSC para as aparas de coloração lilás. O termo “branco” na tabela se refere às amostras de número 3 e 4 da Fig. C1. .... 144

**Tabela C2:** Dados de DSC para as aparas de coloração verde-água. O termo “branco” na tabela se refere às amostras de número 7 e 8 da Fig. C1. .... 145



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Ilustração da tecnologia de co-extrusão adesiva. [5] .....	10
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura básica de uma embalagem do tipo multicamadas.....	13
<b>Figura 2.3:</b> Estrutura química da unidade repetitiva do PET. [11].....	16
<b>Figura 2.4:</b> Reações químicas de síntese do Poli(Tereftalato de Etileno). [11]..	16
<b>Figura 2.5:</b> Estrutura química do PET com destaque para as possibilidades de grupos terminais: (a) um grupamento ácido e um grupamento álcool; (b) dois grupamentos ácidos; (c) dois grupamentos álcoois; (d) um grupo desativado e um grupamento álcool; (e) um grupo desativado e um grupamento ácido; (f) dois grupos desativados.....	19
<b>Figura 2.6:</b> Ilustração da origem da tensão interfacial. Detalhe para o desbalanço de forças que atua na interface. [5] .....	21
<b>Figura 2.7:</b> Mistura entre dois componentes de baixa massa molecular. A mistura resultante é totalmente aleatória. [17] .....	24
<b>Figura 2.8:</b> Mistura entre um solvente e um polímero, formando uma solução polimérica. [17].....	25
<b>Figura 2.9:</b> Extrusora dupla rosca do tipo (a) co-rotativa e (b) contra-rotativa. [19] .....	28
<b>Figura 2.10:</b> Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas (a) interpenetrante, (b) tangencial e (c) não-interpenetrante. <sup>19</sup> .....	28
<b>Figura 2.11:</b> Esquema de transferência de material em uma extrusora dupla rosca. [19] .....	29

- Figura 2.12:** Influência da presença de elemento de passo reverso e de malaxagem na geração de pressão local e barreira de fundido. [19]..... 32
- Figura 2.13:** Reação de enxertia de anidrido maleico em polietileno. [23] ..... 33
- Figura 2.14:** Esquema de reações principais (enxertia) e secundárias (reticulação) resultantes da funcionalização de PE. [23]..... 34
- Figura 2.15:** Estruturas químicas de alguns agentes compatibilizantes (a) PE-g-AA, (b) PE-g-GMA, (c) PE-g-IA e (d) PE-g-MA. [8] ..... 35
- Figura 2.16:** (a) Estrutura química da molécula de GMA e (b) estrutura química do compatibilizante (PE-g-GMA). ..... 36
- Figura 2.17:** Micrografias de blendas de PET/FPO (poliolefina funcionalizada) (a) PET virgem e (b) PET reciclado. [2]..... 37
- Figura 2.18:** Propriedades dinâmico-mecânicas para PET puro, blenda PET/PP e PET/PP/POE-g-MA. [8] ..... 40
- Figura 2.19:** Gráfico de propriedades de blenda hipotética A+B em função da composição relativa dos dois componentes. .... 41
- Figura 2.20:** Ilustração esquemática do mecanismo de supressão de coalescência. A presença de um copolímero di-bloco ou enxertado na região da interface dificulta a coalescência entre duas gotas, visto que os copolímeros formam uma casca ao redor das partículas. [28] ..... 44
- Figura 2.21:** Curvas de torque versus tempo para HDPE e PET puros. .... 46
- Figura 2.22:** Representação esquemática da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque. [31]..... 47
- Figura 2.23:** (a) Representação esquemática de um esferulito. (b) Micrografia óptica da estrutura esferulítica. [9] ..... 49

- Figura 2.24:** Relação entre taxa de resfriamento, nucleação e crescimento. .... 51
- Figura 2.25:** Representação esquemática da curva Avrami para cristalização isotérmica. .... 54
- Figura 2.26:** Picos de cristalização isotérmica de PET medidos a diferentes  $T_c$ . (1) 185, (2) 195, (3) 200, (4) 205<sup>o</sup>C. [35]..... 54
- Figura 2.27:** Curvas de DSC a 205 °C para amostras de PET com diferentes valores de viscosidade intrínseca.  $[\eta] =$  (1) 0.3, (2) 0.48, (3) 0.56, (4) 0.62, (5) 0.67, (6) 0.70, (7) 0.79, (8) 0.82. [35]..... 56
- Figura 2.28:** Isotermas de cristalização de PET em 170, 180, 200, 210 e 220°C. [34]..... 57
- Figura 2.29:** Curvas Avrami de cristalização de PET a diversas temperaturas.[34]..... 58
- Figura 2.30:** Curvas isotérmicas obtidas no DSC e suas linhas de base. A figura (a) mostra o caso ideal, enquanto que nas restantes ((b) até (e)) o pico de cristalização está incompleto e a linha de base não considera a área total sob os picos. [37] ..... 59
- Figura 2.31:** Curvas de aquecimento de DSC para as blendas de PET/POE compatibilizadas com EAA. .... 60
- Figura 2.32:** Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). [38]..... 62
- Figura 2.33:** Planejamento fatorial completo do tipo 2<sup>2</sup>..... 65
- Figura 2.34:** Planejamento composto central para (a) dois e (b) três fatores. ... 66
- Figura 4.1:** Estrutura química dos compatibilizantes a base de (a) E-GMA e (b) PE-g-MA. .... 69

- Figura 4.2:** Aparas plásticas de filmes multicamadas do tipo PET-HDPE fornecidas para o estudo da reciclagem.....70
- Figura 4.3:** Reômetro de torque tipo HAAKE com detalhe para a câmara de mistura e sistema de aquisição de dados. ....71
- Figura 4.4:** Esquema de um planejamento experimental do tipo Fatorial Completo  $2^2$  com ponto central. ....73
- Figura 4.5:** Esquema do planejamento experimental do tipo Composto Central (*design* do tipo estrela).....75
- Figura 4.6:** Extrusora dupla-rosca Werner&Pfleiderer ZSK30 e o perfil de rosca. ....77
- Figura 4.7:** (a) Moinho de facas utilizado para picotar as aparas de filmes multicamadas. (b) Aspecto das aparas após o processo de picotagem.....78
- Figura 4.8:** (a) Alimentador automático tipo K-tron, (b) alimentação do material assistida por sistema mecânico de roscas, (c) e (d) detalhe para o puxamento do macarrão das aparas plásticas compatibilizadas. ....79
- Figura 4.9:** Corpos de prova injetados para as aparas compatibilizadas (a) sem diluição e (b) com diluição de HDPE virgem (50/50 wt%). ....80
- Figura 4.10:** Calorímetro Diferencial de Varredura utilizado na caracterização térmica das aparas de filmes multicamadas. ....81
- Figura 4.11:** Instrumentos utilizados para realização dos testes físico-mecânicos. (a) Instron para ensaios de resistência à tração e (b) instrumento pendular para ensaios de impacto. ....82
- Figura 5.1:** Curvas de torque dos polímeros puros e da mistura PET/HDPE 25/75 não compatibilizada. Condições: 100 RPM a 270°C.....83
- Figura 5.2:** Curvas de torque versus tempo da mistura PET/HDPE 25/75 com 5 wt% de compatibilizantes. ....84

- Figura 5.3:** Curvas de torque pós-fusão da mistura PET/HDPE 25/75 com 5, 10 e 15 wt% de compatibilizantes..... 85
- Figura 5.4:** (a) Tensão no escoamento e (b) deformação no escoamento de blendas PET/HDPE vs. composição relativa. .... 86
- Figura 5.5:** Módulo de Young de blendas PET/HDPE vs. composição relativa. 87
- Figura 5.6:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE em função da concentração relativa entre os dois componentes. .... 88
- Figura 5.7:** Valores médios previstos para tensão no escoamento (em MPa) com 2 fatores em 2 níveis. O modelo inclui: efeitos principais e efeito secundário (interação de 2ª ordem). Os erros foram estimados com base em um intervalo de confiança de 95%. .... 89
- Figura 5.8:** Gráfico de Pareto para efeitos padronizados de tensão no escoamento (MPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA. . 90
- Figura 5.9:** Gráfico de Pareto para os efeitos de módulo de Young (GPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA..... 91
- Figura 5.10:** Reação entre grupos terminais hidroxílicos do PET com anidrido maleico do compatibilizante PE-g-MA. .... 91
- Figura 5.11:** Gráfico de Pareto para (a) efeitos padronizados e (b) efeitos de deformação na ruptura (%) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA. .... 92
- Figura 5.12:** Valores médios preditos para tensão no escoamento (em MPa) com 2 fatores em 2 níveis. O modelo inclui: efeitos principais e efeito secundário (interação de 2ª ordem). Os erros foram estimados com base em um intervalo de confiança de 95%. .... 93
- Figura 5.13:** Gráfico de Pareto para efeitos padronizados de tensão no escoamento (MPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA. .... 94

**Figura 5.14:** Gráfico de Pareto para os efeitos de modulo de Young (GPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA. .... 94

**Figura 5.15:** Reação de compatibilização entre grupos terminais reativos de PET com E-GMA e a subsequente formação de *crosslinking*. (a) Reação com grupos terminais do tipo carboxílicos (COOH) e (b) hidroxílicos (OH). .... 95

**Figura 5.16:** Gráfico de Pareto para (a) efeitos padronizados e (b) efeitos de deformação no escoamento (%) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA. .... 96

**Figura 5.17:** Superfícies de resposta para deformação na ruptura em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 97

**Figura 5.18:** Superfícies de resposta para tensão no escoamento em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 98

**Figura 5.19:** Superfícies de resposta para deformação no escoamento em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 99

**Figura 5.20:** Superfícies de resposta para módulo de Young em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 99

**Figura 5.21:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 5 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação. .... 100

**Figura 5.22:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 15 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação. .... 101

**Figura 5.23:** Comparação da quantidade de grupos funcionais reativos para E-GMA e PE-g-MA, considerando uma quantidade normalizada de 15 meros de HDPE como referência. .... 102

**Figura 5.24:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 10 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação. .... 103

- Figura 5.25:** Gráficos de Pareto para blendas PET/HDPE compatibilizadas com (a) PE-g-MA e (b) E-GMA. Os termos entre parênteses indicam os coeficientes lineares (L), quadráticos (Q) e de interação (I). ..... 104
- Figura 5.26:** Superfície de resposta de resistência ao impacto em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 104
- Figura 5.27:** Superfície de contorno para resistência ao impacto em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante. .... 106
- Figura 5.28:** Termograma de DSC para uma amostra das aparas plásticas pós-industriais de filmes multicamadas. .... 107
- Figura 5.29:** Curva de calibração para as blendas-modelos PET/HDPE. .... 108
- Figura 5.30:** Estrutura proposta para as embalagens flexíveis *stand-up pouches* do tipo multicamadas. .... 109
- Figura 5.31:** Comportamento físico-mecânico para as aparas plásticas puras e compatibilizadas. (a) Tensão no escoamento e (b) deformação no escoamento. .... 109
- Figura 5.32:** Comportamento físico-mecânico para aparas puras e compatibilizadas. (a) Tensão na ruptura e (b) deformação na ruptura. .... 110
- Figura 5.33:** Aparas compatibilizadas com 15 wt% de PE-g-MA durante ensaio de resistência à tração e após o término do ensaio. .... 111
- Figura 5.34:** Reação entre o grupo carboxílico do anidrido maleico e o grupo amino terminal do nylon, levando a formação de imida. .... 112
- Figura 5.35:** Comportamento físico-mecânico para aparas puras e compatibilizadas. (a) Módulo de Young, E e (b) resistência ao impacto. .... 113
- Figura A1:** Ilustração esquemática de viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. .... 127

**Figura A2:** Gráfico de viscosidade inerente e reduzida versus concentração para as amostras de PET..... 131

**Figura B1:** Corridas cíclicas de DSC para medidas de cinética de cristalização isotérmica tipo Avrami..... 132

**Figura B2:** Termogramas de fluxo de calor em função do tempo com destaque para as isotermas de cristalização (picos exotérmicos). ..... 133

**Figura C1:** Representação dos filmes multicamadas laminados de PET-HDPE. Os números na figura indicam as regiões nas quais as amostras foram coletadas para a análise no DSC. .... 144



## TERMINOLOGIA

### **Polímeros**

PET – Poli(tereftalato) de Etileno

PE - Polietileno

HDPE – Polietileno de Alta Densidade

LDPE - Polietileno de Baixa Densidade

LLDPE - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PA - Poliamida (nylon)

PP – Polipropileno

PE-g-MA – Polietileno enxertado com Anidrido Maleico

E-GMA – Copolímero de Etileno Metacrilato de Glicidila

EVOH – Copolímero de Etileno Álcool Vinílico

EAA - Copolímero de Etileno Ácido Acrílico

EEA - Copolímero de Etileno Acrilato de Etila

ION - Ionômero de EMAA

EMAA - Copolímero de Etileno Ácido Metacrílico

EMA - Copolímero Etileno Acrilato de Metila

EVA - Copolímero de Etileno Acetato de Vinila

EVOH - Copolímero de Etileno Álcool Vinílico

### **Outros**

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão cristalina

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

wt% - Porcentagem em peso (concentração mássica)

$\Delta G$  – Variação de Energia Livre de Gibbs

$\Delta H$  – Variação de Entalpia

$\Delta S$  – Variação de Entropia

$T$  – Temperatura

$\phi_i$  – Fração volumétrica do componente  $i$

$\chi_i$  – Parâmetro de interação Flory-Huggins

TTQ – Quantidade de Torque Total

$N$  – Velocidade Rotacional (RPM)

$\tau$  – Tensão de cisalhamento (dinas/cm<sup>2</sup>)

$\gamma$  – Taxa de cisalhamento (seg<sup>-1</sup>)

$\eta$  – Viscosidade (Pa.s)

$\theta$  – Fração a Cristalizar

$X_t$  – Fração já cristalizada

$k$  – Constante de Avrami

$n$  – Expoente de Avrami

$\rho_{a(fundido)}$  – Densidade do polímero puro no estado fundido

$V_{Haake}$  – Volume interno da câmara do Haake

$\rho_m$  – Densidade ponderal no estado fundido

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Motivação**

O segmento de embalagens plásticas apresenta como principal inconveniência o emprego de plásticos em aplicações de curto prazo e seu posterior descarte. A reciclagem é uma alternativa em crescimento, porém pouco explorada cientificamente [1]. O material reciclado, principalmente o proveniente de origem pós-consumo, em geral é composto de misturas de polímeros incompatíveis com composição variável e com contaminantes, o que resulta em um material reciclado de qualidade inferior. É o caso específico das embalagens flexíveis laminadas, também chamadas de filmes multicamadas. Essas embalagens flexíveis multicamadas geralmente possuem PET como integrante de uma dessas camadas, atuando como material barreira em embalagens de bolachas recheadas, cosméticos, pacotes de salgadinhos (chips), embalagens de café, etc. Como o PET possui propriedades muito diferentes dos outros componentes, este requer condições de processo muito específicas. Por este motivo, uma vez que separar os diversos constituintes dessa estrutura é um processo inviável, a reciclagem destas estruturas é bastante difícil, o que colabora para o acúmulo de aparas plásticas no setor industrial e também no pós-consumo.

Muitas vezes, o setor industrial recorre à comunidade científica com o objetivo de encontrar soluções para minimizar os problemas causados pela geração e má destinação dos resíduos produzidos. Com o intuito de colaborar com a resolução do dilema supracitado, o pesquisador Marcos Pini França, Diretor Associado de P&D na área de novos negócios para plásticos da Dow do Brasil S/A, procurou o DEMa, expôs os atuais problemas encontrados no setor e propôs que fosse realizada uma análise da viabilidade da reciclagem destas aparas industriais. A partir dessa proposição e de várias reuniões, estruturou-se o presente projeto de reciclagem de embalagens flexíveis PET-HDPE.

A Dow procura investir no estudo de métodos de reciclagem, principalmente através do estudo do uso de compatibilizantes poliméricos, que permitam a reciclagem de estruturas multicamadas de polímeros incompatíveis, criando uma solução sustentável para um problema ambiental. Dessa maneira, a

principal motivação desse projeto foi analisar as variáveis que afetam a reciclagem de aparas industriais, de tal forma a propiciar um melhor entendimento dos fenômenos que regem a formação de blendas poliméricas partindo destes materiais descartados, o que viria a contribuir para o entendimento de fenômenos observados na indústria.

Partindo dessas premissas, neste trabalho realizou-se um estudo da viabilização da reciclagem de aparas de embalagens flexíveis descartadas, oriundas do setor industrial cosmético, compostas por filmes multicamadas laminados de PET-HDPE. As aparas das embalagens foram reprocessadas por extrusão com o objetivo de se produzir blendas poliméricas com bom desempenho físico-mecânico. Considerando que os constituintes das aparas eram imiscíveis, utilizou-se compatibilizantes poliméricos reativos com a fase de PET (GMA e MA) e que possuíam uma fração poliolefínica para estabelecer interação física com a fase de HDPE. Com isso, este trabalho contribuiu para a resolução do problema industrial supracitado, propiciando a (re)utilização de aparas plásticas de filmes multicamadas pós-industriais na confecção de blendas poliméricas com valor agregado.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Reciclagem e questões ambientais**

#### *2.1.1 Introdução*

Ao longo das últimas décadas, os materiais plásticos vêm demonstrando cada vez mais sua ampla utilidade em aspectos da vida moderna, principalmente na área de embalagens. Essa versatilidade dos polímeros em geral proporciona aos consumidores produtos e serviços únicos, característica essa que faz com que estes sejam considerados materiais diferenciados. No entanto, o segmento de embalagens plásticas apresenta como principal inconveniência o emprego de plásticos em aplicações de curto prazo [1], pois em muitos casos o recolhimento e a reciclagem dessas estruturas não é um processo simples.

O constante aumento da preocupação ambiental tem provocado grande interesse governamental na seleção de resíduos plásticos. Em outras palavras, por conta da sua baixa degradabilidade, o acúmulo de objetos plásticos no meio ambiente tem se tornado um problema significativo. Conseqüentemente, diversos grupos de pesquisa enfrentam o desafio de converter plásticos recuperados em materiais úteis e passíveis de serem utilizados em novas aplicações.

A reciclagem de resíduos plásticos municipais e industriais é uma alternativa conveniente para amenizar os problemas causados pelo uso de aterros sanitários e lixões, principais destinos dos plásticos pós-consumo. Assim, a reciclagem se tornou não apenas uma alternativa desejável, mas também mandatória. [2]

A partir da década de 80, houve um aumento expressivo no interesse sobre questões do meio ambiente. Os problemas causados por questões ambientais afetam tanto a qualidade de vida das populações quanto gera preocupações no setor industrial. O lixo doméstico da população brasileira contém de 5 a 10 wt% de plásticos, variando um pouco por região, o qual é um volume expressivo e preocupante do ponto de vista ambiental. Sabe-se inclusive que o setor produtivo empresarial busca adequar seus produtos com base nas normas ISO 14000, com o intuito de obter uma imagem ambientalmente positiva.

Nesse sentido, muitas vezes as indústrias recorrem à comunidade científica com o objetivo de encontrar soluções para minimizar as diversas formas de agressão ao meio ambiente causadas pela geração e má destinação dos resíduos produzidos. [1]

Em geral, os materiais poliméricos oferecem um conjunto de boas propriedades a um custo relativamente baixo. Por essa razão, atualmente a substituição de materiais poliméricos é inviável e impraticável. Uma solução alternativa para os polímeros pós-consumo seria a recuperação e a reciclagem destes dejetos, prolongando a vida útil do material e reduzindo o impacto ambiental. A reciclagem, uma vez aliada à utilização de materiais plásticos com o compromisso com o meio ambiente, é uma alternativa que se encontra em constante crescimento.

Atualmente, as políticas ambientais que visam a diminuição da poluição e também a conservação de matérias-primas não renováveis encorajam a reciclagem de resíduos plásticos. Devido ao fato das poliolefinas (como o polietileno, polipropileno) e do poli(tereftalato de etileno) (PET) serem produzidos em grandes quantidades, estes despertam interesse na tecnologia de reciclagem de plásticos. [3]

Do ponto de vista de biodegradação, os polímeros sintéticos são bastante resistentes e demandam anos para se biodegradarem, razão pela qual apresentam baixa tendência a sofrer esse tipo de processo. Essa é a principal razão das preocupações do ponto de vista ambiental, pois os polímeros quando descartados em lixões e aterros sanitários necessitam de centenas de anos para se decompor. Além disso, atualmente a maior parte dos plásticos são derivados do petróleo ou gás natural, fontes de matéria prima não renováveis e que exigem uma significativa quantidade de energia na sua transformação. Por outro lado, a reciclagem de plásticos exige apenas cerca de 10% da energia utilizada no processo primário. Assim sendo, com estas vantagens, a reciclagem de plásticos industrial e de pós-consumo tem se difundido rapidamente entre as indústrias. [1]

Existem vários motivos que justificam o baixo índice de reciclagem de plásticos no Brasil. Primeiramente, podem-se destacar problemas de origem socio-econômica como a falta de coleta seletiva, a falta de organização da

cadeia de reciclagem, a displicência e a falta de cuidado do consumidor por questões ambientais, e o baixo valor agregado do plástico reciclado. O baixo valor agregado é principalmente devido à baixa qualidade do material reciclado disponível no mercado, que impede seu uso em aplicações com especificações estritas. O material reciclado, principalmente o proveniente de origem pós-consumo, em geral é composto de misturas de polímeros incompatíveis o que resulta em um material reciclado de qualidade inferior e com composição variável.

Paradoxalmente, as embalagens flexíveis de produtos de consumo são produzidas cada vez mais com filmes multicamadas de materiais incompatíveis como, polietileno, PET, Nylon, EVOH e muitos outros, para que possam ter o desempenho adequado e um custo aceitável. Assim sendo, estas estruturas são difíceis de reciclar e apresentam um empecilho para as companhias devido à Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Após cerca de 20 anos de discussões no Congresso Nacional, a aprovação da Lei nº 12.305/10 instituiu a PNRS. Esse é considerado o marco zero de uma forte articulação institucional que envolve o setor produtivo, a sociedade civil e os três entes federados (União, Estados e Municípios) na busca de soluções para a questão de gerenciamento de resíduos sólidos urbanos. Resumidamente, a PNRS estabelece princípios, objetivos, diretrizes, metas e ações para propiciar um melhor gerenciamento e alternativas de gestão dos diversos tipos de resíduos sólidos gerados. [4]

Segundo a PNRS, parte desses rejeitos não mais poderá ser enviada a aterros sanitários, causando um grande empecilho às companhias<sup>a</sup>. Além disso, a PNRS aplica o princípio da responsabilidade compartilhada entre as três esferas de governo, cidadãos e iniciativa privada. Com isso, não só o governo, mas os produtores e os consumidores serão responsáveis pela correta destinação do lixo. Os municípios tiveram até agosto de 2012 para estabelecer os planos de administração dos resíduos de acordo com os critérios da nova política. A previsão é de que até 2014, os municípios terão de se adaptar

---

(a) Quando da não observância do processo de logística reversa, as companhias estabelecerão taxas ou "impostos" que incidirão sobre o valor final do produto/embalagem. Esse valor será repassado ao governo que, por sua vez, ficará responsável por gerenciar esse resíduo pós-consumo da maneira mais apropriada.

totalmente à PNRS. Com isso, espera-se que as cidades passem a reciclar cerca de 30% do seu lixo. A PNRS prevê ainda que as cooperativas de catadores sejam as responsáveis pela triagem dos materiais.

Levando em consideração todos os motivos ambientais levantados, a premissa do presente projeto baseou-se no fato de que as indústrias geradoras de resíduos de embalagens enfrentariam esse novo cenário a partir de 2014. Com o intuito de auxiliar na resolução deste problema industrial, esse projeto concentrou esforços na reutilização de aparas plásticas de filmes multicamadas pós-industriais, material frequentemente acumulado no setor de embalagens cosméticas, de tal forma que estes resíduos possam ser utilizados na confecção de blendas poliméricas com valor agregado.

### *2.1.2 Filmes multicamadas*

Para que um processo de reciclagem se torne possível é necessário que se realize uma separação adequada dos diversos tipos de plástico. Entretanto, apesar dos plásticos apresentarem visualmente um aspecto bastante semelhante, estes são quimicamente diferentes. Isso significa que uma vez misturados, eles podem agir como contaminação uns em relação aos outros. Assim, a separação dos diversos tipos de plástico em uma operação de reciclagem é imprescindível em situações mais comuns. [1]

Na prática, porém, esse processo de separação nem sempre é viável. É o caso específico das embalagens flexíveis laminadas, também chamadas de filmes multicamadas, muito comuns na área cosmética e alimentícia. Segundo Wagner Jr [5], uma embalagem flexível multicamadas pode ser definida como sendo uma estrutura onde há combinação de duas ou mais camadas, poliméricas ou não, dispostas paralelamente umas em relação às outras, resultando em uma estrutura composta de lâminas que proporciona propriedades funcionais, protetivas e/ou decorativas.



Existem vários tipos de embalagens multicamadas, cada qual formada por diversos polímeros com diferentes propriedades. Industrialmente, os polímeros utilizados na confecção dessas embalagens devem apresentar um conjunto de características adequadas, dentre as quais se destacam: propriedades de barreira, taxas de permeação controlada, adesão, selantes do tipo “easy to open”, propriedades físico-mecânicas (tração, impacto, rasgo) elevadas, resistência térmica, alto brilho, etc. A Tabela 2.1 a seguir ilustra os diferentes tipos de requerimentos de desempenho para as embalagens multicamadas, de acordo com o público alvo.

**Tabela 2.1:** Características desejáveis das embalagens multicamadas. [5]

<b>Consumidores</b>	<b>Varejistas</b>	<b>Manufaturadores</b>
Proteger o produto	<i>Design</i> e cores atrativas	Alta velocidade de produção
Identificar o produto	Forma física adequada para fins de exibição	Pequena geração de aparas
Fácil de abrir		Atender aos requisitos funcionais

A seleção dos polímeros que irão compor a estrutura multicamadas é feita com base na *performance* específica de cada um deles. Uma vez combinados na embalagem final, eles devem atender aos requisitos da aplicação específica onde serão utilizados. Uma única camada pode ser formada por polímero virgem, blendas poliméricas, material reciclado ou aditivos em altas concentrações. A grande maioria dos polímeros termoplásticos podem ser extrudados conjuntamente através do processo de co-extrusão. O polietileno é o termoplástico mais comumente utilizado em embalagens flexíveis. Existem diversos tipos de polietilenos homopolímeros e copolímeros que são utilizados nessa aplicação. A Tabela 2.2 a seguir ilustra alguns exemplos dos polímeros mais comumente utilizados em estruturas flexíveis multicamadas.

**Tabela 2.2:** Polímeros comumente utilizados em embalagens flexíveis do tipo multicamadas. [5]

Nome	Abreviação	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Permeabilidade a O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Permeabilidade a umidade <sup>2</sup>
Copolímero de Etileno Ácido Acrílico	EAA	0.925 – 0.950	200 – 500	1.0 – 1.6
Copolímero de Etileno Acrilato de Etila	EEA	0.925 – 0.950	–	–
Ionômero de EMAA	ION	0.940 – 0.950	200 – 500	1.0 – 1.6
Copolímero de Etileno Ácido Metacrílico	EMAA	0.925 – 0.950	200 – 500	1.0 – 1.6
Copolímero Etileno Acrilato de Metila	EMA	0.930 – 0.950	600 – 1000	1.0 – 9.0
Copolímero de Etileno Acetato de Vinila	EVA	0.925 – 0.945	600 – 1000	1.0 – 5.5
Copolímero de Etileno Álcool Vinílico	EVOH	1.14 – 1.16	0.02	2.0 – 4.5
Poli(etileno) de Alta Densidade	HDPE	0.940 – 0.965	150	0.4 – 0.8
Poli(etileno) de Baixa Densidade	LDPE	0.915 – 0.925	420	1.0 – 1.2
Poli(etileno) Linear de Baixa Densidade	LLDPE	0.915 – 0.940	440	0.8 – 1.2
Poli(amina) (nylon)	PA	1.12 – 1.14	2.6	10.0 – 20.0
Poli(tereftalato) de etileno	PET	1.3	3.5	2.0 – 3.3
Polipropileno	PP	0.890 – 0.902	150	0.7

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>\*mil/100 pol<sup>2</sup>\*dia\*atm

<sup>2</sup> g\*mil/100 pol<sup>2</sup>\*dia

A seguir, serão detalhadas algumas características-chave para o desempenho adequado das diversas camadas na estrutura:

- ❖ **Propriedades barreira:** mantém o oxigênio, água, luz, odores e gordura do lado de fora da embalagem. Responsável também por manter o produto dentro da embalagem isolado da atmosfera externa.
- ❖ **Permeabilidade seletiva:** permite que o oxigênio e gás carbônico permeiem através da embalagem a uma dada taxa, estendendo a durabilidade (ou *shelf life*) do produto.

- ❖ **Resistência:** previne que danos sejam causados à embalagem e ao produto durante o armazenamento e estocagem. Dependendo da aplicação, a embalagem deve apresentar resistência à perfuração, rasgo, impacto, etc.
  
- ❖ **Selabilidade** (do inglês *selability*): mantém o produto isolado, impedindo que as emendas da embalagem cedam e abram.

Para uma estrutura co-extrudada do tipo multicamada funcionar apropriadamente, deve haver adesão suficiente entre as diversas camadas constituintes. A adesão intercamadas é afetada pelos seguintes fatores:

- ❖ *Design* da estrutura
- ❖ Propriedades das camadas individuais
- ❖ Processo pelo qual as camadas serão unidas
- ❖ A maneira na qual a estrutura será utilizada

O *design* da estrutura e, em particular, a compatibilidade das camadas individuais irá determinar qual polímero adesivo ou *tie layer* deverá ser utilizado. Para que dois polímeros se liguem, primeiramente deve-se estabelecer um íntimo contato entre eles. Em co-extrusão, isso é obtido quando os fluxos dos polímeros fundidos são combinados na matriz. Para revestimentos (*coatings*) e laminados, isso requer boa molhabilidade (do inglês *wettability*), na qual é função da viscosidade, polaridade e tensão superficial e interfacial. Uma vez estabelecido o contato, segmentos moleculares devem se difundir através da interface. Para isso ocorrer, uma série de fatores devem ser atendidos: (a) os dois polímeros devem apresentar interação molecular, (b) os polímeros devem estar acima da temperatura de transição vítrea para permitir mobilidade molecular e (c) deve haver tempo e temperatura suficientes para que ocorra a difusão.

Mesmo que não haja condições favoráveis para o processo de difusão, boa adesão pode ser obtida como resultado de reações químicas na interface. A Tabela 2.3 a seguir ilustra alguns exemplos de adesão entre diferentes combinações de camadas de filmes co-extrudados.

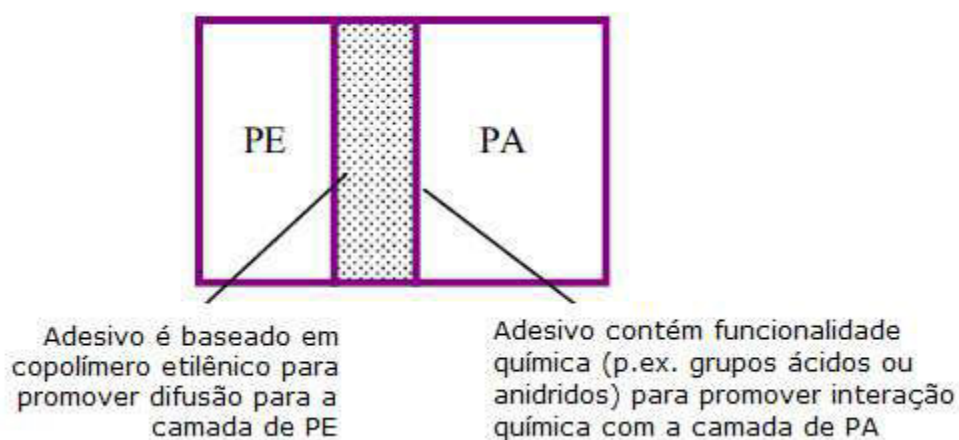
**Tabela 2.3:** Adesão entre polímeros comumente utilizados em filmes multicamadas. [5]

Polímero	HDPE	PP	PA	EVOH
LDPE	+++	+	+	+
LLDPE	+++	+++	+	+
EVA	+++	+++	+	+
EMA	+++	+++	+	+
EAA	++	+	+++	+
ION (Na)	+	+	+	+
ION (Zn)	+	+	+++	+
PE-g-AM <sup>1</sup>	+++	+	+++	+++

<sup>1</sup> PE-g-AM = polietileno enxertado com anidrido maleico

Adesão: +++ boa ++ moderada + ruim

Para os casos onde a adesão é ruim, adesivos poliméricos podem ser desenvolvidos e utilizados. Em geral, os adesivos mais comuns são poliolefínicos ou baseados em copolímeros de matriz etilênica com alguma funcionalidade química. A matriz poliolefínica é escolhida por sua compatibilidade com uma das camadas, propiciando a adesão devido aos mecanismos difusionais. A Figura 2.1 ilustra essa situação, onde uma camada de polietileno está aderida a uma camada de poliamida.



**Figura 2.1:** Ilustração da tecnologia de co-extrusão adesiva. [5]

No caso da Fig. 2.1, a matriz pode ser de PE, EVA ou de algum outro copolímero etilênico que possua afinidade pela camada de PE. A funcionalidade química pode ser incorporada no adesivo via copolimerização ou reação de enxertia. Segundo Wagner Jr., os adesivos mais utilizados atualmente são poliolefinas modificadas com anidrido para promover a ligação com nylon e também EVOH que atuam como material de barreira. Os exemplos mais comuns de funcionalidades químicas utilizados em adesivos são apresentados na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Lista de grupos funcionais comumente encontrados em adesivos. [5]

<b>Funcionalidade</b>	<b>Aderência a</b>
Ácido	PA, Alu-foil <sup>1</sup>
Anidrido	PA, EVOH
Acetato de Vinila	PVDC, PP, PET
Acrilato	Algumas tintas
Epóxi	PET
Silano	Vidro

<sup>1</sup> Alu-foil: lâmina de alumínio

A maneira segundo a qual o filme é produzido também afeta diretamente as propriedades de adesão. Tipicamente, quanto menor a orientação e maior o tempo de contato em temperaturas elevadas, maior a adesão. Alguns parâmetros são importantes na otimização das propriedades de adesão:

- ❖ A adesão geralmente aumenta com o aumento da temperatura de processamento. Tanto a difusão quanto a interação química são favorecidas a altas temperaturas.
- ❖ O aumento do tempo de contato do fundido geralmente melhora a adesão. A ordem em que as camadas são dispostas também pode afetar a aderência.

- ❖ O aumento da razão de puxamento de filmes fabricados por sopro ou por *casting* geralmente reduz a adesão. Isso ocorre porque a orientação aumenta a tensão, reduzindo a espessura e criando novas áreas interfaciais, diminuindo assim a densidade das ligações.
- ❖ O processo de termoformagem pode reduzir a adesão pelos mesmos mecanismos descritos pela orientação.
- ❖ A embalagem que fica suscetível a intempéries como temperatura e umidade relativa pode ter suas propriedades adesivas alteradas. Isto é, a maneira na qual a estrutura é utilizada também impacta a adesão.
- ❖ O próprio contato com o produto pode alterar a aderência. O produto pode conter espécies químicas que migram para a interface e destroem as interações entre as camadas. Um exemplo muito comum é o efeito deletério causado pelas espécies ácidas encontradas em sucos de laranja em embalagens de LDPE e EAA.

Como visto, a escolha correta da resina adesiva é de extrema importância, pois ela influencia diretamente nas propriedades da estrutura, tais como rigidez, barreira à umidade, e limpidez. Por exemplo, uma resina adesiva baseada em HDPE apresentará uma taxa de permeação à umidade menor do que uma resina adesiva baseada em EVA. Finalmente, como em qualquer outro polímero, a qualidade e consistência do produto são importantes para alcançar um bom desempenho da estrutura final.

As embalagens flexíveis do tipo multicamadas geralmente possuem PET como integrante de uma de suas camadas. Com isso, pode-se obter uma embalagem com alto brilho, alta resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito e que permita um armazenamento prolongado de alimentos, uma vez que esses polímeros possuem boa barreira ao oxigênio e umidade. [5]

Tipicamente, uma embalagem de produtos de consumo secos (salgadinhos, etc) possuem a camada externa de PET, algumas camadas internas de material barreira como Nylon e EVOH, e uma (ou mais) camada(s)

interna(s) de poliolefina (PP ou PE). A Figura 2.2 a seguir ilustra<sup>b</sup> uma estrutura típica de uma embalagem flexível multicamadas.



**Figura 2.2:** Estrutura básica de uma embalagem do tipo multicamadas.

Como se observa, nessa estrutura a camada externa é de PET, pois além de funcionar como material barreira, o PET é um material com ótimas características de impressão. Como será visto adiante, a aderência de tintas e pigmentos no PET se deve principalmente à estrutura química polar desse polímero.

Como o PET possui propriedades muito diferentes dos outros componentes, este requer condições de processo muito específicas. Em virtude disso, estas estruturas são tipicamente fabricadas por laminação de um filme de PET produzido separadamente e unido ao resto da estrutura por um adesivo acrílico ou poliuretânico. Por este motivo, i.e. PET ter polaridade e propriedades de fusão muito diferentes dos outros materiais, a reciclagem destas estruturas é bastante difícil. Por consequência, é muito comum o acúmulo de aparas plásticas de filmes multicamadas no setor industrial.

Uma possível aplicação de reciclagem do PET presente em filmes multicamadas consiste em misturá-lo com diferentes polímeros como, por exemplo, poliolefinas. O material resultante é uma blenda polimérica (do inglês, *blend = mistura*). Logo, a produção de blends PET/Poliolefinas é um método atrativo que pode resultar em um material com propriedades diferenciadas em relação aos polímeros que os deram origem.

<sup>b</sup> Vale ressaltar que a Fig. 2.2 é apenas uma representação esquemática de uma possível estrutura multicamadas. A estrutura das aparas industriais que foram utilizadas no trabalho encontra-se disponível na Fig 5.30, na seção de Resultados e Discussão.

A produção de blendas de poliolefinas com poliésteres é de grande interesse tanto para a área científica quanto para a área industrial, de maneira que tal procedimento vem se demonstrando como uma útil ferramenta na produção de materiais com propriedades que podem ser moduladas, dependendo da composição e da morfologia de fases. Nesse sentido, a reciclagem de filmes multicamadas constituídos de PET-PE são de particular interesse nesse presente trabalho.

Apesar de ser uma alternativa muito utilizada, as blendas de polímeros pós-consumo do tipo PET-Poliolefina apresenta alguns empecilhos e dificuldades. Como será mostrado mais adiante, o PET e o polietileno são polímeros imiscíveis e, portanto incompatíveis. Logo, a blenda produzida a partir desses dois polímeros exibe uma morfologia não refinada que leva a propriedades mecânicas insatisfatórias. Portanto, essa incompatibilidade deve ser superada, o que normalmente acontece na prática utilizando um agente que promova a compatibilidade entre as duas fases.

De fato, já foi demonstrado por vários estudos disponíveis na literatura [2,3; 6-8] que o uso de compatibilizantes poliméricos como polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) ou metacrilato de glicidila (PE-g-GMA) pode aumentar significativamente as propriedades mecânicas das blendas PET-poliolefinas. Porém, a maioria destes estudos foi feita de forma muito limitada, muitas vezes considerando o PET proveniente de outros usos (como embalagens rígidas, por exemplo) e também usando compatibilizantes cuja composição não era totalmente conhecida.

Como consequência, atualmente poucas cooperativas e empresas reprocessam as aparas plásticas do tipo PET-PE. Isso ocorre por dois motivos: (i) a separação dos dois componentes é inviável e (ii) a reciclagem energética é pouco rentável. Esse último fator se dá devido à baixa eficiência para reciclagem energética do PET, exigindo alto consumo de energia quando comparada à pirólise de polímeros à base de carbono e hidrogênio. Além disso, as empresas fabricantes desse tipo de embalagens devem arcar com os custos desses produtos no mercado, uma vez que isso é ditado pela PNRS, conforme já



mencionado anteriormente. Em outras palavras, as empresas devem pagar para o governo gerenciar os próprios resíduos por elas gerados.

Do ponto de vista industrial, o acúmulo de aparas plásticas é considerado perda de material e, conseqüentemente, custo. Dessa forma, levando-se em consideração todos os aspectos científicos e tecnológicos supracitados, propõe-se um estudo de compatibilização de blendas PET-PE visando a reciclagem de aparas de embalagens flexíveis laminadas com baixo valor agregado, permitindo seu reuso em distintas aplicações. Com isso, espera-se contribuir para solucionar um problema de acúmulo de aparas plásticas no setor industrial, bem como evitar o possível descarte inadequado desses materiais (até então sem utilidade) por serem constituídos de polímeros incompatíveis e de difícil reutilização.

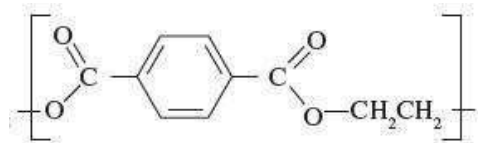
### *2.1.3 Poli(tereftalato de etileno) (PET)*

O PET foi sintetizado pela primeira vez em 1941 por Whinfield e Dickson, dois químicos britânicos que deram continuidade ao trabalho de Wallace Carothers da DuPont. O PET é um polímero termoplástico que apresenta alta temperatura de fusão (~260°C) e anéis aromáticos em sua estrutura, que dificultam (mas não eliminam) degradações hidrolíticas. O PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia, [5] podendo ser utilizado em diversos tipos de aplicações comuns e de engenharia, por exemplo, fibras, filmes e garrafas.

Essa ampla faixa de aplicações é devida a uma combinação de boas propriedades físicas, mecânicas, de permeabilidade e de resistência a solventes. [6] Por essa razão e por seu expressivo volume de aplicação, o PET é atualmente o polímero mais utilizado em operações de reciclagem, despertando o interesse econômico de empresas e cooperativas. A coleta seletiva de PET geralmente é limitada para embalagens de bebidas. Embora a recuperação de PET via reciclagem mecânica envolva um tratamento de muitas etapas (lavagem, moagem, flotação, etc), essas operações normalmente dão origem a um produto (flakes) com propriedades quase similares às resinas virgens,

geralmente a um menor custo. [6] Esse fato, junto com legislações ambientais mais rígidas levaram a indústria a repensar em seu reuso.

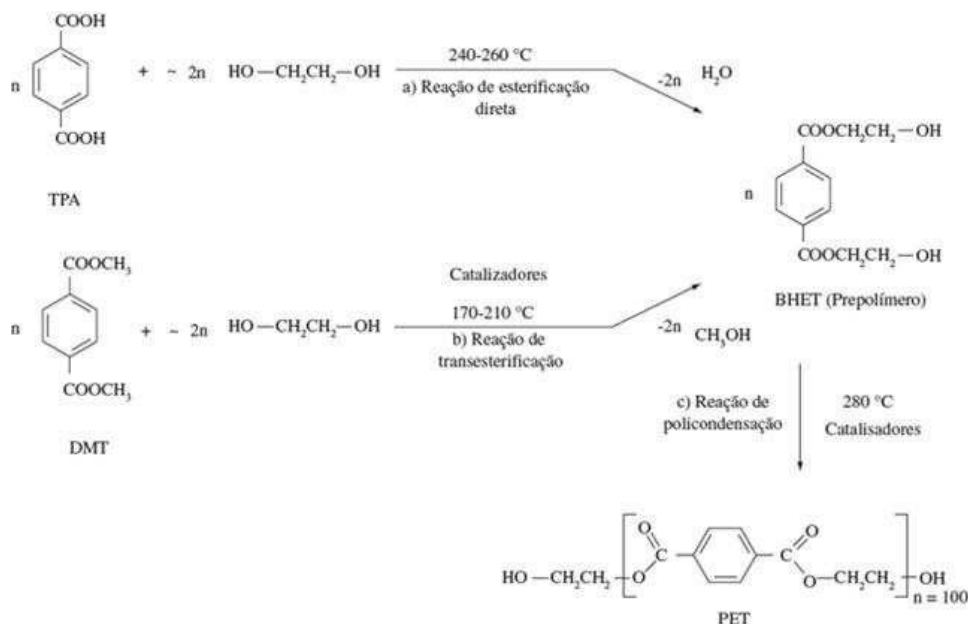
A Figura 2.3 a seguir representa a estrutura química da unidade repetitiva do PET. A cadeia polimérica do PET é rígida devido a dois fatores: (i) presença do grupo *p*-fenil que diminui a flexibilidade e (ii) presença de grupos etilênicos curtos. [9,10] A pequena flexibilidade da cadeia afeta diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do polímero.



**Figura 2.3:** Estrutura química da unidade repetitiva do PET. [11]

O PET pode ser sintetizado a partir de duas reações iniciais: esterificação direta e transesterificação. A esterificação direta é uma reação onde o ácido tereftálico (TPA) reage com o etileno glicol na faixa de temperatura de 240-260°C. Já na transesterificação, o composto dimetil tereftalato (DMT) reage com o etileno glicol em temperaturas mais brandas (170-210°C). [11]

Conforme ilustra a Figura 2.4 a seguir, essas duas reações iniciais dão origem ao mesmo produto: o bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET). O BHET, por sua vez, passa pela última etapa de reação que é a policondensação do PET na presença de catalisadores e altas temperaturas.



**Figura 2.4:** Reações químicas de síntese do Poli(Tereftalato de Etileno). [11]

Segundo Romão e colaboradores, a esterificação direta é uma reação heterogênea e autocatalítica, dispensando portanto a adição de catalisadores. A transesterificação, por sua vez, requer o uso de catalisadores, mas em contrapartida há uma maior facilidade de obtenção do monômero DMT em maior pureza. Entretanto, atualmente o processo de esterificação direta é o mais utilizado na polimerização industrial do PET, devido a um novo método de purificação do monômero TPA. [11]

Costumeiramente, essas duas etapas de síntese (esterificação e policondensação *ou* transesterificação e policondensação) são suficientes para a produção de fibras têxteis. Para a produção de produtos que requerem elevados esforços mecânicos e propriedades reológicas intermediárias, como é o caso do PET grau garrafa, torna-se necessária a adição de mais uma etapa de síntese, chamada de polimerização no estado sólido. Esta etapa caracteriza-se pela ocorrência de um aumento da massa molar do PET, tornando possível a obtenção de artefatos processados por injeção-sopro, como no caso de garrafas de bebidas carbonatadas. Portanto, quando comparado ao processo de obtenção do PET grau garrafa, o PET grau têxtil possui um *grade* de menor custo, uma vez que apresenta um processo de síntese com uma etapa a menos. [12]

Em meados da década de 80, o mercado de PET era quase que exclusivamente para aplicações de engenharia. Porém, a melhoria de sua relação custo/benefício com o passar do tempo fez com que este substituísse vários termoplásticos convencionais em diversas aplicações. [1] Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o PET chegou ao Brasil em meados de 1988, mas inicialmente sua principal utilização era na área da indústria têxtil.

Já na década de 90, o PET passou a ser utilizado em grande escala e assim passou a ter forte expressão principalmente no mercado de embalagens descartáveis para bebidas carbonatadas. No final da década de 90, a produção mundial de PET girou em torno de 24 milhões ton. [11] Atualmente o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, podendo ser utilizado na forma de vários produtos. Dentre eles destacam-se as fibras têxteis (67%), embalagens

processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). [11,13]

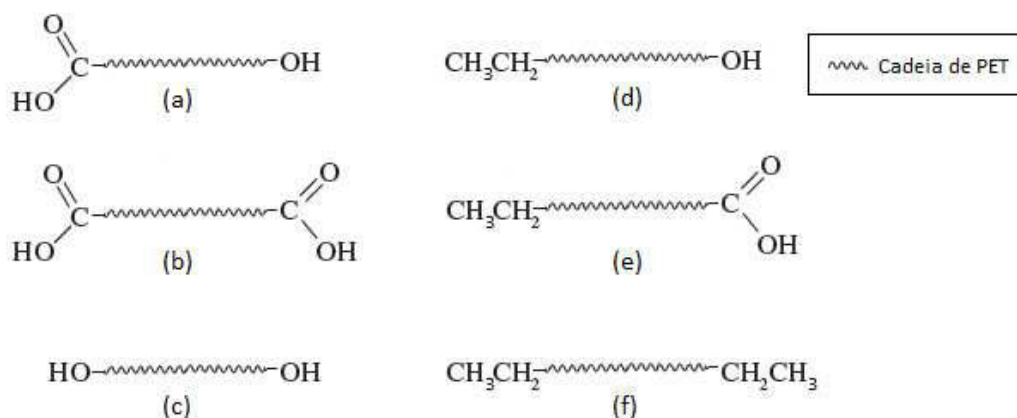
À medida que se aumenta o consumo de PET em diversas aplicações, crescem também as preocupações ambientais oriundas dessa utilização e má destinação desses descartes. Assim como em outros polímeros termoplásticos, a reciclagem do PET é limitada pela degradação sofrida por ele quando submetido a um reprocessamento. Sabe-se que durante o processo de degradação, o polímero sofre diversas cisões de cadeia. Essas cisões levam à redução de sua massa molar. Por consequência, a viscosidade do material diminui, o que resulta em uma menor estabilidade dimensional durante o seu reprocessamento.

Além disso, pode ocorrer também uma queda expressiva da resistência ao impacto do material e também de sua tenacidade. Uma boa alternativa para tentar amenizar esse problema é a adição de partículas de borracha ao PET reciclado, tenacificando-o. Esse processo deve envolver, portanto, a formação de uma blenda polimérica imiscível com partículas de borracha bem dispersas e compatibilizadas com a fase matriz de PET. [14]

A medida da viscosidade intrínseca é muito utilizada para monitorar a variação da massa molar do PET em função dos processos de degradação. [11] Mancini e colaboradores fizeram um estudo da variação da viscosidade intrínseca em garrafas PET em função da marca e do volume da embalagem. Os autores observaram que a viscosidade intrínseca variou de 0,70 a 0,79 dL.g<sup>-1</sup>. Levando em consideração que o valor de viscosidade intrínseca aceito para o processo de injeção-sopro de garrafas PET gira em torno de 0,73 dL.g<sup>-1</sup>, os autores concluíram que boa parte das amostras ainda se enquadraram acima do valor mínimo aceitável. [15] Sendo assim, o uso dessas garrafas para a fabricação de novas embalagens recicladas seria em princípio viável do ponto de vista reológico. Porém, vale ressaltar que a degradação gerada durante a reciclagem pode inviabilizar este processo.

Em outros trabalhos de reciclagem mecânica, evidenciou-se que após três ciclos de processamento a viscosidade intrínseca do PET reduziu de 0,78 a 0,60 dL.g<sup>-1</sup>, o que acarretou em uma mudança drástica nas propriedades mecânicas. O PET se tornou duro e quebradiço, o que impossibilitou sua utilização nas mesmas aplicações do polímero virgem. Sendo assim, pode-se dizer que existe um limite no número de ciclos de reprocessamento sem que as propriedades desejáveis sofram uma variação drástica. [16]

Conforme ilustrado pela Figura 2.5 a seguir, o PET contém dois tipos de grupamentos terminais reativos: grupos hidroxílicos e carboxílicos. Trata-se, portanto, de um polímero polar. As poliolefinas em geral (como o polietileno e o polipropileno) são resinas apolares, ou seja, tratam-se de polímeros desprovidos de funcionalidade. Conseqüentemente, o PET e as poliolefinas são polímeros imiscíveis no estado fundido, pois a tensão interfacial entre eles é alta. Isso significa que blendas do tipo PET/HDPE produzem sistemas com morfologias de fases não finamente dispersas e com propriedades mecânicas insatisfatórias. [14] Como será apresentado posteriormente, esse problema pode ser contornado ou amenizado fazendo uso dos chamados agentes compatibilizantes. A Figura 2.5 também ilustra a pequena concentração de cadeias com terminação desativadas, dependente da estabilidade desejada do *grade*.



**Figura 2.5:** Estrutura química do PET com destaque para as possibilidades de grupos terminais: (a) um grupamento ácido e um grupamento álcool; (b) dois grupamentos ácidos; (c) dois grupamentos álcoois; (d) um grupo desativado e um grupamento álcool; (e) um grupo desativado e um grupamento ácido; (f) dois grupos desativados.

## **2.2 Conceitos fundamentais sobre blendas poliméricas [17]**

### *2.2.1 Desenvolvimento de blendas poliméricas*

Uma das áreas de maior interesse de pesquisa na área de polímeros é a produção de blendas. Basicamente, o processo envolve uma mistura de dois ou mais polímeros, de tal forma que essa mistura possa propiciar um maior desempenho térmico e/ou físico-mecânico do material final quando comparado ao desempenho dos componentes puros. Em outras palavras, o intuito é fazer com que a blenda apresente propriedades superiores às dos constituintes individuais, porém em muitos casos um comportamento aditivo pode ser observado.

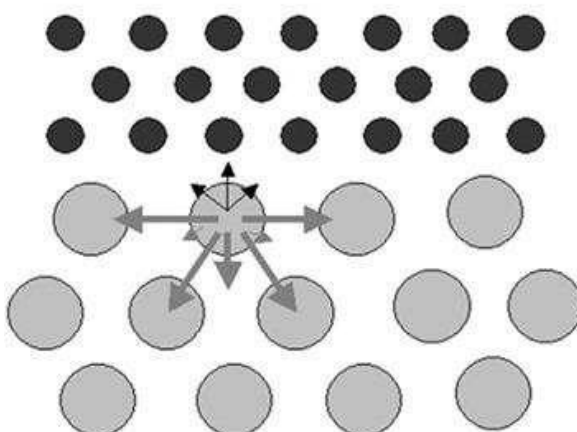
Com o constante desenvolvimento de novas blendas poliméricas, está ocorrendo uma desaceleração na área de desenvolvimento de novos homopolímeros. A principal causa dessa desaceleração é um fator estritamente econômico. Ao longo das últimas décadas, a produção de novos polímeros vem se mostrando um processo de alto custo por diversos motivos. Primeiramente, um novo processo de polimerização exige um catalisador adequado, que muitas vezes encontra-se indisponível. Em segundo lugar, após a implementação do sistema catalítico - o que normalmente demanda tempo e alto custo - é necessário um *scale-up*, ou seja, uma ampliação da escala laboratorial para a escala real de produção, muitas vezes acompanhada da produção de novos equipamentos.

Comparativamente, o desenvolvimento de blendas poliméricas muitas vezes se resume na obtenção de homogeneidade e compatibilidade entre os seus componentes. Para tanto, pode-se utilizar equipamentos convencionais de mistura, como extrusoras, misturadores internos, etc, que normalmente não exigem um alto investimento. Por isso, é economicamente mais vantajoso concentrar esforços para o desenvolvimento de técnicas que visam à modificação de polímeros pré-existentes, do que investir na produção comercial de novos polímeros.

Apesar dos custos normalmente pouco elevados referentes à confecção de uma blenda polimérica, existem algumas desvantagens durante as etapas de seu desenvolvimento. Como será mostrado, alguns aspectos termodinâmicos

limitam a quantidade de sistemas miscíveis envolvendo polímeros. Essa miscibilidade limitada envolve inevitavelmente uma heterogeneidade a nível molecular, o que por sua vez, limita a dispersão das diferentes fases constituintes. Em consequência, a compatibilidade entre fases fica comprometida, o que acarreta em um desempenho físico-mecânico inadequado do produto final. Isso ocorre porque a incompatibilidade impede que a tensão seja transferida de uma fase para outra, acarretando em baixas propriedades físico-mecânicas.

Em geral, devido ao fato de blendas não compatibilizadas apresentarem um alto valor de tensão interfacial, elas possuem grande tendência à coalescer, o que resulta em uma dispersão grosseira de fases. A Figura 2.6 a seguir ilustra o desequilíbrio de forças que atua sobre uma molécula em uma interface, dando origem à tensão interfacial. [5]



**Figura 2.6:** Ilustração da origem da tensão interfacial. Detalhe para o desbalanço de forças que atua na interface. [5]

Em resumo, os principais fatores a serem considerados durante o desenvolvimento de uma blenda polimérica são: (i) o nível de miscibilidade, (ii) o grau de dispersão e (iii) a compatibilidade entre os componentes. Com o intuito de esclarecer melhor essas e outras questões referentes ao desenvolvimento de blendas poliméricas, as seções seguintes abordarão alguns tópicos fundamentais sobre termodinâmica e de físico-química de polímeros para melhor ilustrar esses conceitos.

### 2.2.2 Forças de interação entre polímeros

Dois tipos de forças governam as interações entre espécies poliméricas: as forças intermoleculares e as forças intramoleculares. Segue breve definição:

**Forças intramoleculares:** correspondem a ligações químicas fortes, ditas primárias, que dizem respeito às ligações entre os meros gerados pelas reações dos monômeros durante o processo de polimerização (i.e. ligações dentro da mesma molécula). Normalmente envolvem ligações covalentes.

**Forças intermoleculares:** correspondem a interações físicas fracas, ditas secundárias, que dizem respeito às interações entre as macromoléculas poliméricas após o processo de polimerização, ou seja, no estado agregado.

Quando uma blenda polimérica imiscível é solicitada mecanicamente, a transferência de tensões ocorre na interface, região delimitada por duas fases. A ocorrência de uma boa interação na região da interface é um fator preponderante para um bom desempenho físico-mecânico, caso contrário poderá ocorrer concentração de tensões nesta região levando à falha do material. Daí a importância de se obter partículas de segunda fase com um tamanho médio adequado, com baixa energia interfacial e, por consequência com um bom grau de dispersão.

### 2.2.3 Fatores a serem abordados durante o desenvolvimento de blendas poliméricas

O conhecimento da estrutura molecular dos componentes de uma blenda e de sua morfologia são fatores imprescindíveis para a confecção de uma blenda polimérica adequada. Igualmente, as condições de mistura também desempenham um papel fundamental neste desenvolvimento. Entende-se por condições de mistura todos os parâmetros envolvidos durante o processamento da blenda, tais como: temperatura, velocidade de processamento, projeto do equipamento, composição/formulação adequada, etc.



Obviamente que os componentes individuais terão suas próprias características e, por consequência, um conjunto específico de condições ótimas de processamento. Entretanto, quando combinados, deve-se escolher, por exemplo, uma temperatura de processamento e uma velocidade de mistura nas quais otimizem o grau de dispersão de um polímero no outro. Nesse sentido, como o polietileno e o PET são polímeros muito diferentes em termos moleculares, é muito importante encontrar as melhores condições de processamento, de tal forma que haja um balanço entre os requisitos de processabilidade para cada um dos polímeros durante a mistura e conformação dos mesmos.

#### *2.2.4 Critérios de Miscibilidade e Compatibilidade*

Durante muitos anos, existiu certa controvérsia em relação aos termos miscibilidade e compatibilidade entre polímeros. Cabe aqui ressaltar a diferença entre eles:

**Miscibilidade:** está relacionada à solubilidade de um componente em outro, o que por sua vez envolve aspectos termodinâmicos. Diz-se que dois polímeros são miscíveis quando os segmentos moleculares de ambos os componentes se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação entre as moléculas, formando apenas uma única fase.

**Compatibilidade:** está relacionada aos estados de mistura nos quais as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Diz-se que dois polímeros são compatíveis quando formam uma blenda com um conjunto de propriedades satisfatórias, sem que haja necessariamente uma mistura a nível molecular.

A blenda de PET/HDPE é um exemplo de blenda **imiscível**, já que os dois componentes possuem estruturas químicas bastante distintas. No entanto, com a adição de um terceiro componente (compatibilizante), essa mistura pode resultar em uma blenda **compatível**, na qual apresenta boas propriedades físico-mecânicas, por exemplo. Já uma blenda incompatível apresentaria características inferiores aos dois componentes individuais.

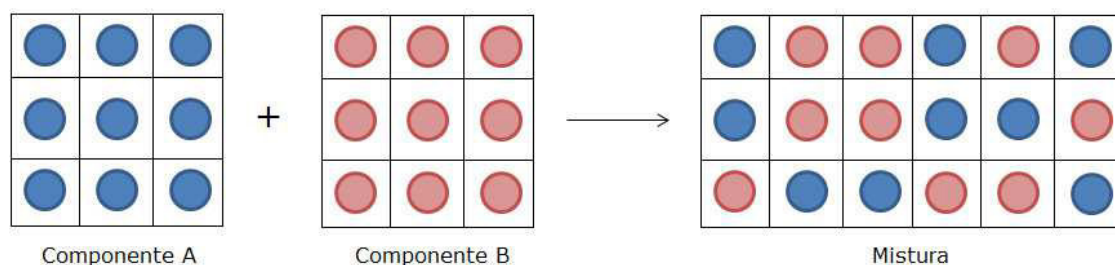
### 2.2.5 Fundamentos Termodinâmicos [17]

A termodinâmica de blendas poliméricas determina os estados de equilíbrio que podem ser alcançados para quaisquer condições quando dois polímeros são misturados, i.e., o diagrama de fases bem como a natureza da interface quando duas fases são formadas. Segundo Paul e Bucknall [18], a aplicação da teoria de Flory-Huggins levou a conclusão de que em blendas poliméricas a imiscibilidade é uma regra e a miscibilidade é uma exceção. No entanto, ao longo das duas últimas décadas, um melhor entendimento das interações polímero-polímero vem propiciando a produção de blendas compatíveis.

A terceira Lei da Termodinâmica estabelece que qualquer mudança na energia livre de um dado sistema pode ser expressa por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

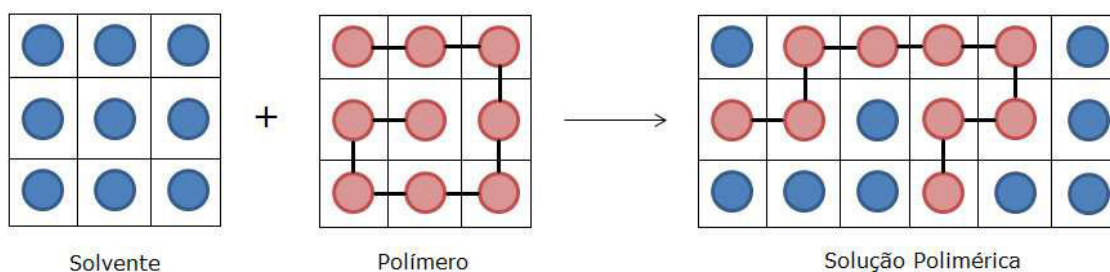
onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $\Delta S$  é a variação de entropia e  $T$  é o valor da temperatura absoluta. No caso de um sistema que envolva a mistura de dois componentes, a entropia de mistura  $\Delta S_m$  está relacionada ao grau de desordem desse sistema. Sendo assim, quanto maior for a variação de entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ), maior será a desordem ou o número de conformações possíveis para esse sistema. Para que haja solubilidade entre dois componentes, é necessário que a variação de energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) seja negativa. Em compostos de baixo peso molecular, uma solução formada pela mistura de dois componentes pode ser esquematizada como se segue:



**Figura 2.7:** Mistura entre dois componentes de baixa massa molecular. A mistura resultante é totalmente aleatória. [17]

Como se vê, as moléculas de um componente se misturam às moléculas do outro, ou seja, os diferentes números de combinações possíveis entre as moléculas do componente 1 e do componente 2 geram um ganho de entropia. Isso significa que a entropia da mistura - isto é, o grau de desordem - é maior do que a entropia dos componentes individuais. Como resultado, o valor de  $\Delta S_m$  é grande e positivo, contribuindo para que o termo  $\Delta G_m$  da Eq. 2.1 se torne negativo (desde que a variação de entalpia da mistura  $\Delta H_m$  não seja positiva e maior do que  $\Delta S_m$ ).

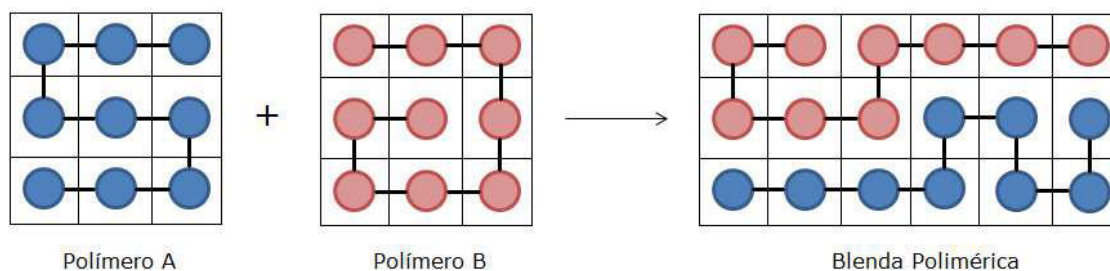
No caso de uma solução polimérica, o esquema de quadriculados apresentado anteriormente se modifica:



**Figura 2.8:** Mistura entre um solvente e um polímero, formando uma solução polimérica. [17]

Neste caso, um dos componentes é uma macromolécula que possui um tamanho de cadeia muito maior. Assim, o número de maneiras pelas quais se podem arranjar os dois componentes se reduz drasticamente. Isso porque a mudança de apenas alguns átomos da macromolécula da posição original fica impossibilitada, uma vez que os segmentos poliméricos estão todos interligados. Consequentemente, o valor de  $\Delta S_m$  se torna menor e, portanto a contribuição do termo  $\Delta H_m$  à Eq. 2.1 tem maior influência sobre o valor de  $\Delta G_m$ .

Já para o caso de uma mistura de dois componentes poliméricos (i.e., onde ambos são macromoléculas de alta massa molecular), a condição termodinâmica para que  $\Delta G_m$  seja menor do que zero é ainda mais restrita:



**Figura 2.9:** Mistura entre dois polímeros, resultando em uma blenda polimérica. [17]

Como se observa, quando dois polímeros de alta massa molecular são misturados, a tendência natural é a de que o número de formas nas quais eles podem ser arranjados se reduza ainda mais. Em outras palavras, com a redução da possibilidade de maiores conformações (ou desordem), o ganho de entropia ( $\Delta S_m$ ) é praticamente nulo. Assim, a variação de energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) fica condicionada à variação de entalpia da mistura. Logo,  $\Delta G_m$  só será negativo se a variação de entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) também for negativa, i.e., se o processo for exotérmico.

Idealmente, para que uma mistura entre dois polímeros seja exotérmica, é necessário que haja interações moleculares específicas entre os componentes da blenda, tais como: ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, interação dipolo-dipolo induzido e interação dipolo induzido-dipolo induzido (forças de dispersão de London). Todas essas são ditas interações intermoleculares secundárias, pois envolvem normalmente baixa energia.

De fato, ligações intermoleculares em polímeros possuem energia na faixa de 5 kcal/mol, enquanto que as ligações intramoleculares possuem energias em torno de 100 kcal/mol, ou seja, 20 vezes mais fortes. Como geralmente em blendas poliméricas ocorrem apenas interações intermoleculares ditas secundárias, isso normalmente não é suficiente para configurar um processo exergônico ( $\Delta G_m < 0$ ). Por essa razão, a miscibilidade de blendas poliméricas não é muito comum. [9]

A variação de energia livre de mistura negativa ( $\Delta G_m < 0$ ) é condição necessária, porém não suficiente para que haja miscibilidade entre duas fases. Para tanto, deve existir a estabilidade de fases, que é garantida quando a segunda derivada da variação de energia livre de mistura é maior do que zero.

Em outras palavras, a condição necessária e suficiente para que haja estabilidade da miscibilidade de fases é:

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

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  da blenda, T e P são respectivamente a temperatura e a pressão constantes. Hildebrand, Flory e Huggins compilaram uma expressão matemática que controla os aspectos termodinâmicos de miscibilidade em sistemas poliméricos:

$$\Delta G_M = B_i \phi_A \phi_B + RT \left[ \frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (2.2)$$

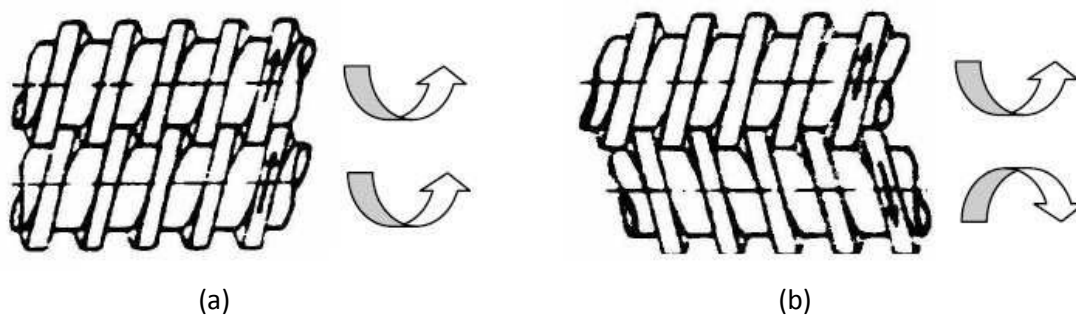
onde  $\Delta G_M$  é a variação de energia livre da mistura em condições isotérmicas,  $B_i$  é a energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura (i.e., parâmetro de interação Flory-Huggins,  $\chi_i$ ), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Os parâmetros  $\rho_i$ ,  $\phi_i$  e  $M_i$  são, respectivamente, a densidade, a fração volumétrica e a massa molar do componente  $i$  da mistura. A Eq. 2.2 pode ser derivada fazendo-se  $(d^2 \Delta G_M / d\phi_i^2) = 0$ , obtendo a seguinte expressão:

$$\frac{d^2 \Delta G_M}{d\phi_i^2} = RT \left[ \frac{\rho_A}{\phi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\phi_B M_B} \right] - 2B = 0 \quad (2.3)$$

Analisando as Eq. 2.2 e 2.3 acima, notamos que a entropia combinatorial Flory-Huggins (termo entre colchetes na Eq. 2.2) sempre favorece a miscibilidade. Isso porque  $\phi$  é um número fracionário e, portanto  $\ln \phi$  é um número negativo. Porém essa contribuição diminui com o aumento das massas molares dos polímeros. Na prática, como as massas molares dos polímeros comerciais geralmente são altas, ocorre que a miscibilidade depende quase que exclusivamente da energia de mistura descrita pelo parâmetro B. Em suma, interações do tipo exotérmicas ( $B < 0$ , ou B pequeno) tendem a levar à miscibilidade, enquanto que interações endotérmicas levam à imiscibilidade.

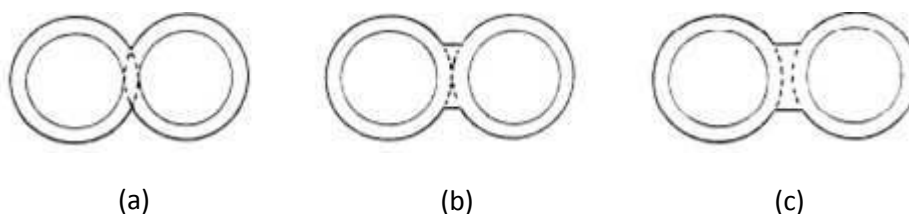
### 2.2.6 Processamento por Extrusora Dupla Rosca [19,20]

Historicamente, em 1930, na Itália, desenvolveu-se a primeira extrusora de rosca dupla para o processamento de materiais poliméricos. Roberto Colombo e Carlo Pasquetti desenvolveram, respectivamente, as extrusoras dupla-rosca co-rotativa e contra-rotativa. Nas extrusoras com movimento co-rotacional, as roscas giram no mesmo sentido. Já nas extrusoras com movimento contra-rotacional, as roscas giram em sentido oposto, tal como ilustrado pela Figura 2.9 a seguir:



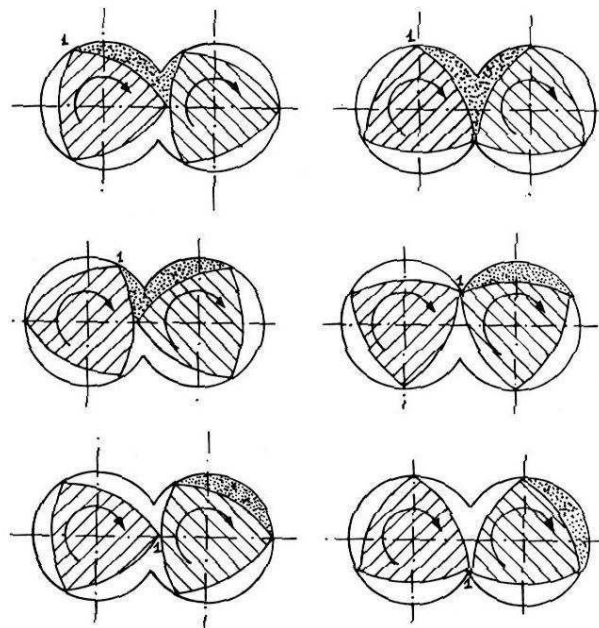
**Figura 2.9:** Extrusora dupla rosca do tipo (a) co-rotativa e (b) contra-rotativa. [19]

As extrusoras de dupla rosca podem ser classificadas como interpenetrantes, tangenciais ou não interpenetrantes. Por definição, as extrusoras do tipo interpenetrantes são aquelas que apresentam distância entre os centros dos eixos das roscas menor do que a soma de seus raios. Em contrapartida, as não-interpenetrantes são aquelas que apresentam a soma de raios maior do que a distância entre os centros dos eixos. As extrusoras do tipo tangenciais, por sua vez, apresentam soma de raios iguais à distância entre os centros. A Figura 2.10 a seguir ilustra os tipos de extrusoras dupla rosca mencionadas.



**Figura 2.10:** Classificação da extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas (a) interpenetrante, (b) tangencial e (c) não-interpenetrante.<sup>19</sup>

Nas extrusoras dupla rosca co-rotativas, o filete de uma rosca se encaixa perfeitamente no canal da outra, caracterizando um efeito auto-limpante que reduz a probabilidade de estagnação polimérica. Esse mecanismo permite eficiência na condução e na mistura do material, além de um aumento gradual de pressão. No ponto de interpenetração rosca-canal, ocorre a transferência do material de uma rosca para a outra, tal como ilustrado pela Figura 2.11 a seguir:



**Figura 2.11:** Esquema de transferência de material em uma extrusora dupla rosca. [19]

Assim, as extrusoras co-rotativas são mais eficientes do ponto de vista de mistura do que as contra-rotativas, visto que ocorre uma maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. Além disso, nas extrusoras co-rotativas, o fundido polimérico passa por um maior tempo de exposição e contato com as paredes aquecidas do barril. Isso ocorre porque o fundido deve contornar todo o canal da rosca de um lado para o outro e repetir o movimento na rosca adjacente, aumentando assim o aquecimento térmico. Por outro lado, as extrusoras contra-rotativas apresentam um transporte de material mais positivo, visto que nas co-rotativas o polímero sofre um escorregamento na região de interpenetração das rosca.

Quando se compara as extrusoras dupla rosca com as extrusoras de rosca simples, deve-se considerar como uma primeira abordagem o tipo de transporte de material. Nas extrusoras de rosca simples, o material é induzido pelo fluxo de arraste, que se caracteriza por um fluxo friccional de partículas sólidas e por um fluxo viscoso de material fundido. Já nas extrusoras dupla rosca, o transporte de material nas depende da quantidade de elementos de condução e de elementos de malaxagem presentes no perfil.

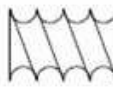
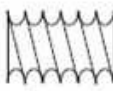




Partindo dessa premissa, as extrusoras dupla rosca possuem inúmeras vantagens, dentre as quais podem se destacar: boa mistura, boa transferência de calor, grande capacidade de fusão, boa capacidade de devolatização e bom controle de temperatura do material. Além disso, as extrusoras dupla rosca possuem um perfil que pode ser modulado, ou seja, possuem elementos de rosca removíveis. Isso propicia uma ampla possibilidade de combinações de elementos, todos eles estrategicamente posicionados ao longo de sua extensão para atender necessidades específicas de condições de processamento.

Em resumo, o padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora de rosca dupla atue com um mecanismo de transporte e mistura bem mais eficiente em relação à extrusora de rosca simples. Por essas razões, as extrusoras dupla rosca são mais recomendadas para operações onde altas taxas de produção são requeridas.

Com relação aos elementos de rosca, pode-se dizer que estes influenciam diretamente no processamento do material polimérico. Os principais fatores que influenciam no processamento são: geometria dos elementos de rosca, ângulo de condução, passo, número e largura de filetes, etc. A Tabela 2.5 a seguir destaca a influência dos elementos de condução e de malaxagem nas características de processamento.

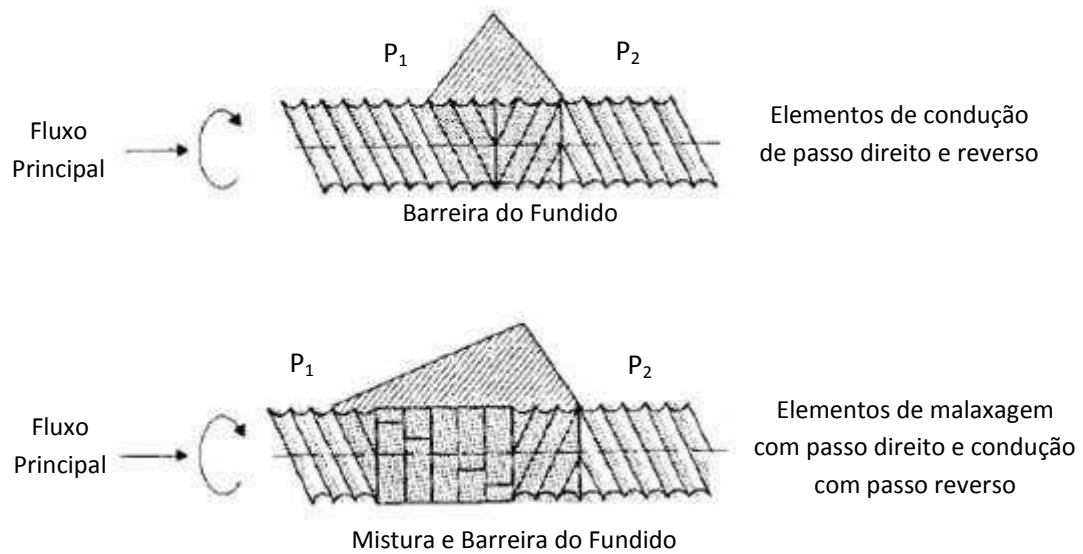


**Tabela 2.5:** Influência dos elementos de condução e malaxagem no processamento por extrusora dupla rosca. [19]

Elemento	Descrição	Mistura	Cisalhamento	Condução
	Fluxo direto, passo de rosca largo.	Baixa	Baixo	Rápido
	Fluxo direto, passo de rosca estreito.	Baixa	Baixo	Lento
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito e reverso.	Baixa (barreira de fundido)	Médio	Contra-fluxo
	90° (neutro)	Alta	Alto	Baixa
	45° (passo direto)	Baixa	Baixo	Alta
	45° (passo reverso)	Média (barreira de fundido).	Médio	Contra-fluxo

Os elementos de condução têm por objetivo conduzir o material até a matriz da extrusora. Possuem um baixo grau de mistura, já que possuem natureza meramente condutiva. A velocidade de condução depende da largura do passo do elemento. Geralmente, elementos de passo largo conduzem o material mais rapidamente, já que nesse caso o volume de material que preenche a cavidade do filete é maior. Já os elementos de passo estreito conduzem o material mais lentamente, pois o volume de preenchimento nesse caso é menor.

Os elementos de passo reverso conduzem o material no sentido inverso e, portanto, são responsáveis por produzirem um fluxo de contrapressão. Sendo assim, o fluxo de material deve superar a resistência que foi imposta pelo elemento de passo reverso, o que ocorre com um aumento da pressão local e do grau de enchimento, criando uma barreira de fundido (*melt seal*). Tal efeito de aumento de pressão é ilustrado pela Figura 2.12 a seguir:



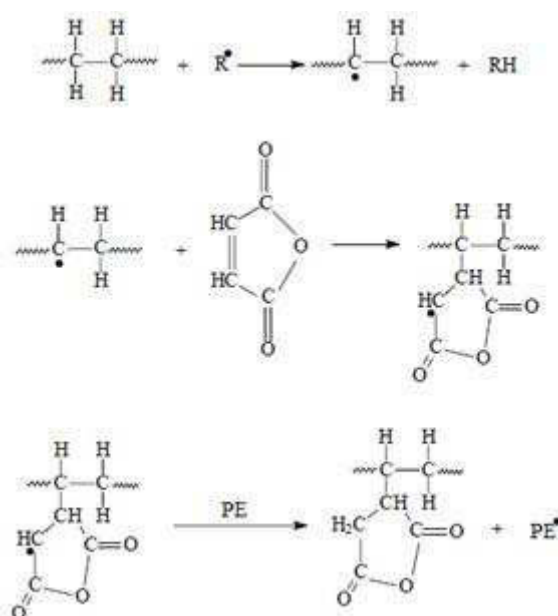
**Figura 2.12:** Influência da presença de elemento de passo reverso e de malaxagem na geração de pressão local e barreira de fundido. [19]

### 2.2.6 Funcionalização de Poliolefinas

O processamento de extrusão reativa é muito usado para a produção de poliolefinas enxertadas. Basicamente, o processo consiste em enxertar monômeros funcionais às cadeias de poliolefinas via reação química. Nesse contexto, entende-se que um monômero funcional é todo aquele que possui pelo menos um grupo reativo, como por exemplo, metacrilato de glicidila ou anidrido maleico. O intuito é fazer com que esses grupos possam reagir quimicamente *in situ* com grupamentos químicos de outro polímero (como hidroxilas, ácidos, aminas, etc) durante a mistura na extrusora ou então que ao menos se estabeleçam fortes interações físicas (ligações de hidrogênio) entre eles. Em outras palavras, esses polímeros modificados podem ser usados como agentes de acoplamento que promovam uma maior adesão entre dois polímeros imiscíveis. [21] Assim, a presença de grupos funcionais reativos confere propriedades diferenciadas, como possibilidade de adesão a metais e a polímeros polares, além de boa impressão e boa aderência à tintas.

Segundo Yildirim [22], a funcionalização das cadeias polietilênicas por enxertia de grupos funcionais é a maneira mais versátil de preparar compatibilizantes com base em polietileno. A enxertia pode ser realizada por métodos térmicos, por radiação de alta energia e principalmente por extrusão reativa.

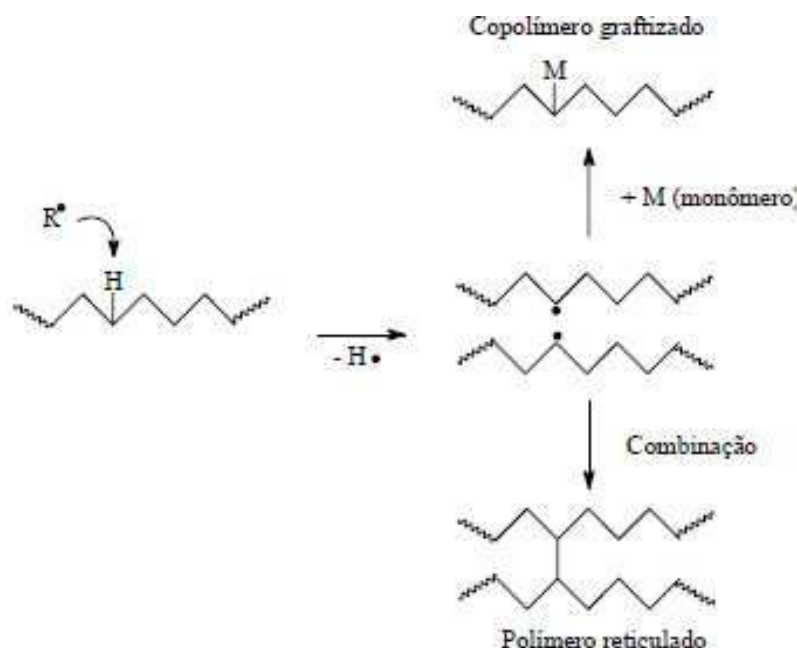
Atualmente o processamento reativo é usado em grande escala para produzir PE ou PP modificados com anidrido maleico. Como já citado, o anidrido maleico é utilizado para aumentar as propriedades de adesão das poliolefinas. Para promover a enxertia do anidrido maleico em poliolefinas, é necessária a utilização de peróxidos orgânicos, pois eles são compostos que iniciam as reações radiculares criando um ponto reativo na cadeia polimérica da poliolefina. A ligação química covalente do tipo O-O é lábil e se rompe de forma homolítica gerando dois radicais livres: R-O• ou R-CO-O•. Esses radicais extraem hidrogênio das cadeias de poliolefina, adicionando o anidrido maleico para iniciar a sequência de enxertia. [21] Essa reação é ilustrada pela Figura 2.13 a seguir.



**Figura 2.13:** Reação de enxertia de anidrido maleico em polietileno. [23]

Paralelamente, podem ocorrer reações secundárias como ligações inter cruzadas entre as cadeias da poliolefina, mudando, portanto as características reológicas do fluxo. A Figura 2.14 a seguir representa a reação

primária (enxertia do PE), bem como a sua reação secundária (reticulação do PE).



**Figura 2.14:** Esquema de reações principais (enxertia) e secundárias (reticulação) resultantes da funcionalização de PE. [23]

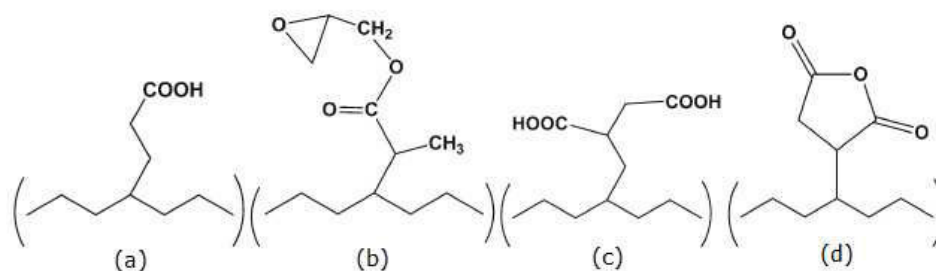
A insolubilidade do anidrido maleico em hidrocarbonetos é um fator limitante para a sua reação de enxertia nestes compostos. O aumento da concentração de iniciador aumenta a enxertia, mas em contrapartida ocorre um aumento da reticulação. [23] Por esse motivo, em produtos comerciais os níveis de enxertia não são grandes, girando em torno de 1% em massa, pois a adição de maiores teores de anidrido maleico envolve a degradação da poliolefina, tornando o processo inviável.

Em resumo, durante o processamento reativo, ocorre uma modificação química do polímero durante a extrusão. Geralmente se utiliza extrusora de rosca dupla, por esta promover uma melhor distribuição e dispersão dos componentes em virtude do desenho de rosca possuir perfil distributivo e cisalhante. [21] Nesse contexto, tanto o tipo de peróxido utilizado quanto as condições de processamento influenciam na eficiência do processo de enxertia e também nas propriedades reológicas do produto final. [24]

### 2.2.7 Agentes Compatibilizantes

Em termos de propriedades mecânicas, considerando que a transferência de tensão ocorre na interface, é essencial que se garanta uma boa adesão interfacial, prevenindo o crescimento das fraturas antes que ocorra a ruptura. [23] Uma das soluções é fazer uma modificação interfacial com a adição de um terceiro componente. Esses aditivos são chamados de compatibilizantes e podem levar a uma dispersão mais fina de fase e também a uma morfologia mais estável, pois reduzem a energia interfacial, aumentando a adesão. Nesse caso, o uso de agentes compatibilizantes pode superar a incompatibilidade entre dois polímeros, garantindo boas propriedades do produto final. [25] Em suma, o principal objetivo dos compatibilizantes é atuar majoritariamente na interface, região de alta transferência de tensões, servindo assim como uma espécie de “ponte mecânica” entre as fases dos componentes.

Em termos de arquitetura molecular, um agente compatibilizante deve possuir um pequeno grupo funcional reativo, enxertado ou copolimerizado, ao longo da extensão de uma cadeia polimérica. Segundo Chiu, [8] os exemplos mais comuns de grupamentos polares reativos são: ácido acrílico, metacrilato de glicidila, ácido itacônico, anidrido maleico, etc. A Figura 2.15 a seguir ilustra alguns exemplos de agentes compatibilizantes contendo grupos polares em suas estruturas.

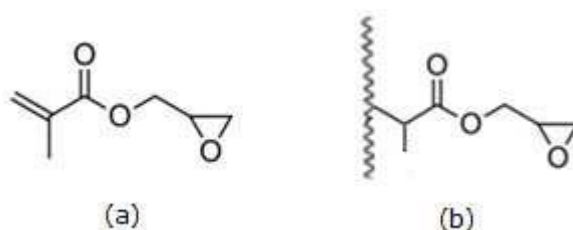


**Figura 2.15:** Estruturas químicas de alguns agentes compatibilizantes (a) PE-g-AA, (b) PE-g-GMA, (c) PE-g-IA e (d) PE-g-MA. [8]

É importante ressaltar que o uso de agentes compatibilizantes não induz necessariamente a “miscibilidade termodinâmica”, isto é, não há obrigatoriamente a formação de uma fase homogênea entre os constituintes da blenda. Do ponto de vista comercial, uma compatibilização que envolva dois

polímeros imiscíveis mas que gere um produto com alto valor agregado já é suficiente. [23]

Em especial, blendas produzidas a partir de polímeros pós-consumo representam um meio alternativo para expandir a aplicação de plásticos reciclados. Para esses fins, o uso de um compatibilizante efetivo é muito importante. [25] Um grupamento reativo muito citado na literatura como compatibilizante de blendas olefínicas com poliésteres é o metacrilato de glicidila (GMA). Após a reação de compatibilização, esse compatibilizante apresenta a seguinte estrutura química:



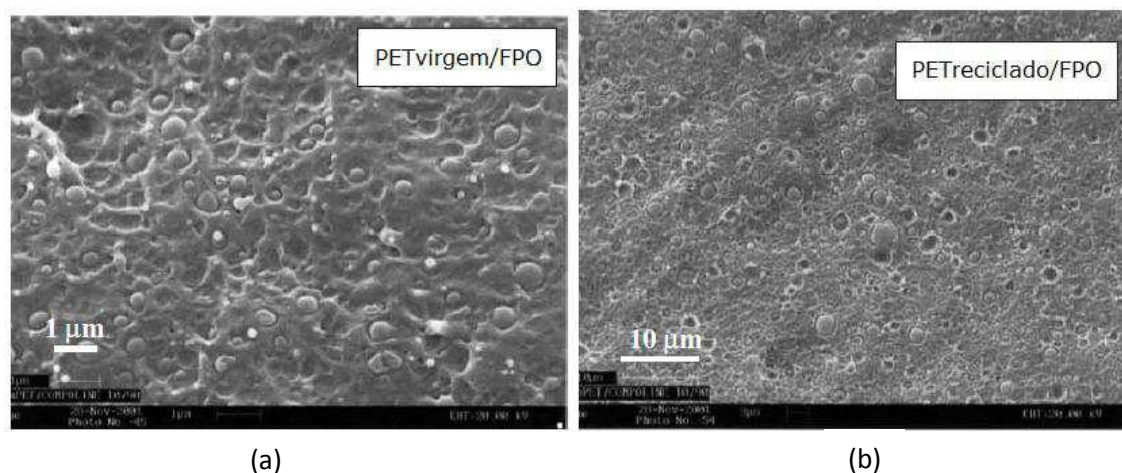
**Figura 2.16:** (a) Estrutura química da molécula de GMA e (b) estrutura química do compatibilizante (PE-g-GMA).

Conforme ilustrado, o GMA apresenta em sua estrutura um anel epóxi. Trata-se de um éter cíclico que é capaz de reagir tanto com grupamentos do tipo ácido como grupamentos do tipo álcool. Conforme já mencionado, o PET é um polímero termoplástico que pode apresentar em sua estrutura grupamentos terminais hidroxilas (OH) e carboxilas (COOH). Dessa maneira, o GMA se torna um excelente agente compatibilizante para PET, pois seu anel epóxi é capaz de reagir com ambas as funcionalidades terminais reativas desse polímero.

Além disso, quando o GMA é enxertado em PE ou copolimerizado com etileno, forma-se um copolímero de polietileno-co-metacrilato de glicidila (E-GMA). Esse copolímero possui dupla característica: (i) é capaz de reagir seu grupamento glicidila com os grupamentos terminais (COOH e OH) do PET e (ii) possui afinidade física com polietileno, pois já possui em sua estrutura longas cadeias poliolefínicas outrora copolimerizadas. O objetivo da fração olefínica do compatibilizante é de penetrar a uma profundidade suficiente na fase *bulk* do componente apolar da blenda, no caso, PE, de tal forma a propiciar um entrelaçamento entre eles. [23] Sendo assim, o E-GMA é um exemplo de

copolímero que pode ser utilizado na compatibilização de blendas poliméricas do tipo PET/HDPE.

Muitos estudos já foram publicados na área da compatibilização de blendas de PET e poliolefinas. Segundo Coltelli e colaboradores [6] a presença de um copolímero que possua mútua afinidade pela fase de poliéster e pela fase poliolefínica propicia a redução do diâmetro das partículas da fase dispersa e aumento da adesão entre as duas fases pela redução da energia interfacial. No entanto, a utilização de copolímeros contendo grupos glicídila sempre resulta em um aumento de viscosidade. Isso é devido a possível formação de ligações inter cruzadas durante a formação da blenda, gerando reticulação. Esse efeito será abordado posteriormente, na seção de Resultados e Discussão. Segundo os autores, o PET pós-consumo é mais reativo com anidrido maleico do que o PET virgem de alta massa molar. Isso ocorre porque a degradação causa cisão de cadeias e, portanto, um aumento do número de grupos terminais hidroxílicos. Ou seja, maiores concentrações de grupos OH favorecem a reação do PET com poliolefinas enxertadas com anidrido maleico. Além disso, o PET de baixa massa molar apresenta uma melhor difusão das macromoléculas no estado fundido, facilitando a migração para a interface. Esses resultados estão de acordo com as observações experimentais de Aglietto e colaboradores [2] (Figura 2.17) que mostraram que as blendas com PET reciclado resultaram em uma morfologia mais finamente dispersa.



**Figura 2.17:** Micrografias de blendas de PET/FPO (poliolefina funcionalizada) (a) PET virgem e (b) PET reciclado. [2]

De acordo com Kalfoglou e colaboradores [3] para se classificar a eficiência de um compatibilizante deve-se levar em conta parâmetros físicos (reológicos), parâmetros físico-químicos (tensão interfacial) e reatividade química do mesmo. Levando em conta esses fatores, os autores investigaram e compararam a eficiência de quatro compatibilizantes em blendas de PET/HDPE. Os compatibilizantes utilizados foram: (i) copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA); (ii) terpolímero de etileno-acrilato de etila-metacrilato de glicidila (EEA-GMA); (iii) copolímero de SEBS enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) e (iv) copolímero de etileno-metilacrilato modificado com anidrido maleico (EMA-g-MA). As blendas foram preparadas pela mistura no estado fundido de PET/HDPE/compatibilizante nas proporções de 70/20/10. De acordo com os resultados morfológicos obtidos por microscopia ótica e eletrônica, observou-se que a dispersão se tornou gradativamente mais fina na seguinte ordem: EMA-g-MA, SEBS-g-MA, EEA-GMA e E-GMA.

Segundo os autores, uma boa interação interfacial dos componentes da blenda depende da área interfacial entre eles, na qual aumenta na mesma ordem supracitada. As diferentes funcionalidades do GMA e do MA se traduzem em diferentes reatividades, que por sua vez explicam os resultados obtidos nessa ordem. Em outras palavras, a maior eficácia foi conseguida com o GMA, pelo fato de ser mais reativo com os grupamentos terminais do poliéster. [3]

Lopes e colaboradores [25] fizeram uso de embalagens pós consumo Tetra Pak contendo LDPE, alumínio e copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA) para a produção de blendas contendo PET reciclado. Os autores notaram que a presença de alumínio nas blendas de PE-PET podem causar uma redução na flexibilidade do material, pois há um aumento do número de interfaces atuando como concentradores de tensão. Como resultado, há uma diminuição no valor da resistência ao impacto dessas blendas.

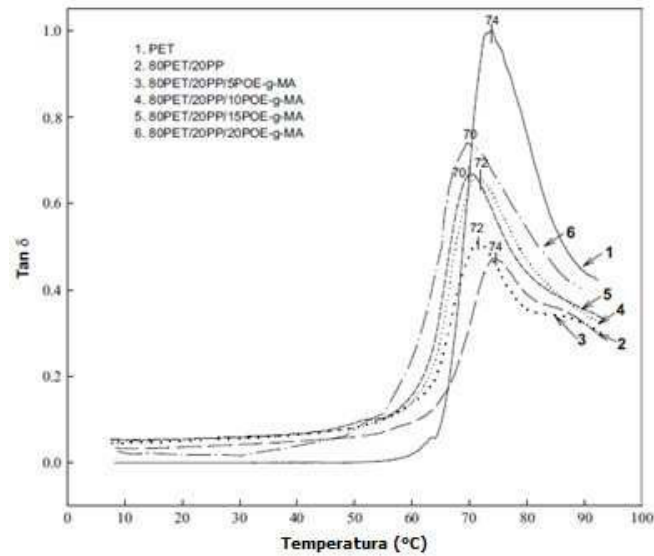
Skafidas e colaboradores [26] estudaram a compatibilidade de uma mistura no estado fundido de PET com o ionômero EMMA em toda a faixa de composição. Os autores relatam que apesar dos dois componentes aparentarem imiscibilidade devido seus diferentes tipos de estruturas químicas, ambos possuem grupos reativos que reagem nas temperaturas de mistura no estado



fundido, dando origem a interação interfacial. Essa interação propicia boas propriedades mecânicas das blendas em grande parte das formulações. Por esse motivo, segundo os autores o ionômero copolímero EMAA pode ser usado como agente de compatibilização em blendas de PET/LLDPE. Em resumo, pode-se dizer que os copolímeros utilizados como compatibilizantes funcionam como um emulsificante, que proporciona uma morfologia mais fina e aumenta a força adesiva entre as duas fases.

Li e colaboradores [27] investigaram a evolução da morfologia e a variação da espessura da interface polímero-polímero durante o processamento reativo de uma blenda de Polipropileno/Poliâmida. Utilizou-se como compatibilizante um polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA). Para efeitos comparativos, os autores produziram a mesma blenda, porém sem a utilização do agente compatibilizante enxertado. Observou-se que o processamento reativo (i.e., com PP-g-MA) propiciou partículas de menores tamanhos, com melhor estabilidade morfológica e uma interface bem mais grossa, quando comparado ao processamento sem compatibilizante.

Chiu e colaboradores [8] avaliaram a eficiência de um aditivo do tipo polietileno-octeno enxertado com anidrido maleico (POE-g-MA) na compatibilização de blendas do tipo PET/PP 80/20 wt %. Segundo os autores, o segmento olefínico do POE apresentou uma interação do tipo van der Waals com as cadeias de PP, enquanto o grupo MA estabeleceu interações com os grupos hidroxílicos do PET. Tal interação pôde ser evidenciada através de análises de DMA, onde houve um deslocamento da Tg do PET em relação ao PP, tal como ilustra a Figura 2.18 a seguir:



**Figura 2.18:** Propriedades dinâmico-mecânicas para PET puro, blenda PET/PP e PET/PP/POE-g-MA. [8]

Além disso, a análise em reometria capilar indicou uma maior viscosidade aparente para o caso das blendas PET/PP compatibilizadas sendo, portanto mais um indício da ocorrência da reação química de compatibilização. A incorporação de POE-g-MA melhorou as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e deformação na ruptura. Segundo os autores, os dois principais fatores que resultaram no aumento da tenacidade da blenda em estudo foram a redução do tamanho de partículas de fase dispersa e a melhor interação interfacial entre o PET e o PP. Os autores concluem que o POE-g-MA aparentemente atuou como espécie de “micro-ponte” responsável por reduzir a tensão ou energia interfacial, o que resultou na tenacificação da blenda.

### 2.2.8 Correlação compatibilidade x propriedades mecânicas

O desempenho físico-mecânico de uma blenda polimérica normalmente é considerado como o principal critério para avaliar a compatibilidade da mesma. O comportamento de uma dada propriedade mecânica em função da composição da blenda pode ser classificado de três maneiras distintas:

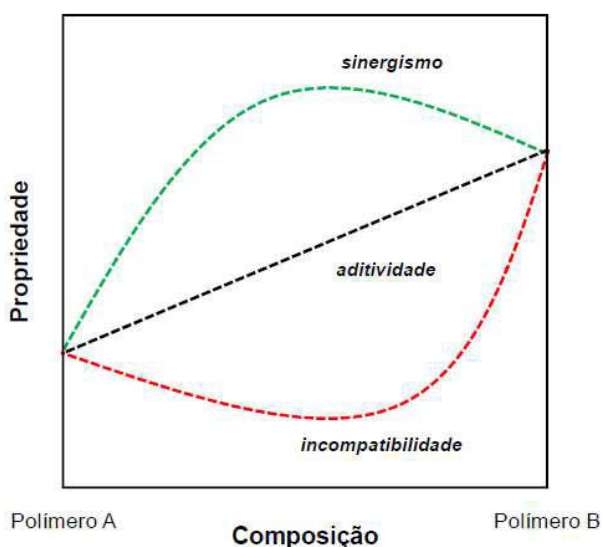
- i. comportamento aditivo
- ii. comportamento sinérgico
- iii. comportamento incompatível

i. Quando uma blenda formada por dois polímeros, A e B, apresenta uma determinada propriedade cujo valor é definido pela média aritmética ponderal à fração de A e B (composição da blenda), diz-se que nesse caso essa propriedade segue a regra da aditividade. Nesse caso caracteriza-se, portanto um comportamento aditivo.

ii. Por outro lado, quando determinada propriedade de uma blenda é superior às propriedades dos polímeros individuais (ditos puros), diz-se que se estabeleceu um sinergismo entre os dois componentes. O comportamento sinérgico pode ser observado quando ocorre um valor máximo no gráfico da propriedade em questão versus a composição da blenda.

iii. Finalmente, algumas blends exibem propriedades com uma ampla faixa de valores mínimos, localizados abaixo dos valores das propriedades dos componentes individuais. Neste caso, um comportamento do tipo deletério é observado, no qual se deve principalmente ao baixo grau de interação interfacial entre os componentes. Esse comportamento é característico de blends poliméricas incompatíveis.

Os três comportamentos supracitados podem ser representados através do gráfico da Figura 2.19 a seguir:



**Figura 2.19:** Gráfico de propriedades de blenda hipotética A+B em função da composição relativa dos dois componentes.

Com o intuito de esclarecer melhor a relação morfologia x propriedades, a próxima seção abordará brevemente um pequeno resumo de alguns conceitos sobre microrreologia. A importância dos mecanismos de cominuição e coalescência em blendas poliméricas também será abordado.

### *2.2.9 Princípios básicos de Microrreologia*

No processo de extrusão, o tamanho dos domínios de segunda fase são reduzidos drasticamente, principalmente durante as primeiras voltas dos elementos da rosca. A morfologia final também será dependente das condições de fluxo resultante na seção final da extrusora e na saída da matriz. Além disso, as propriedades mecânicas finais dependerão do tamanho médio das partículas de segunda fase, bem como da sua distribuição.

Segundo Wu [28], o tamanho da segunda fase é diretamente proporcional à tensão interfacial. Assim, o tamanho de partícula será menor quando a tensão interfacial for pequena e quando a razão de viscosidades entre a fase matriz e a fase dispersa tender à unidade.

Vários tipos de morfologia podem ser formadas, dentre as quais destacam-se: morfologias fibrilares, lamelares e elipsoides. Todas elas são resultantes da deformabilidade da fase dispersa durante o processamento no estado fundido. Existem também vários parâmetros que podem influenciar diretamente no tipo de morfologia formada, tais como a razão de viscosidade, a composição da blenda, a modificação interfacial, as características elastoplásticas, etc.

Utracki [29] destacou alguns parâmetros que governam a deformação e quebra de gotas de líquidos Newtonianos, dentre eles o número capilar crítico e o tempo de ruptura. Em seu artigo de revisão, o autor destaca que um fluxo do tipo elongacional é mais eficiente na quebra das gotas do que um fluxo puramente cisalhante.

Pode-se dizer que a morfologia também influencia diretamente na qualidade do produto final obtido após processamento. Durante o desenvolvimento da morfologia, dois processos distintos e concorrentes ocorrem

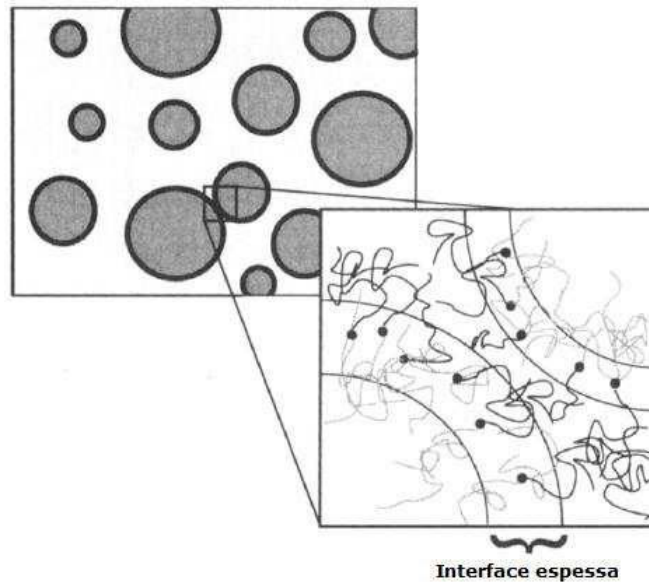
simultaneamente: a cominuição e a coalescência dos domínios. Cabe aqui uma breve definição.

**Cominuição:** é o processo segundo o qual ocorrem quebras e/ou fragmentações dos domínios da fase dispersa de uma blenda polimérica.

**Coalescência:** é o processo inverso da cominuição, i.e., trata-se de um fenômeno onde as gotas de fase dispersa sofrem uma aglutinação.

A competição entre esses dois efeitos (i.e., cominuição/coalescência) depende de diversos fatores, tais como a razão de viscosidade, composição, estabilização interfacial e condições de processamento. Logo, o conhecimento do grau de influência desses parâmetros no processo de cominuição e coalescência pode auxiliar na obtenção de uma morfologia adequada através do ajuste desses parâmetros. Além disso, a incorporação de copolímeros interfaciais ou compatibilizantes pode propiciar uma redução do tamanho das partículas de fase dispersa, aumentando a estabilidade morfológica pela supressão da coalescência e abaixamento da tensão interfacial.

Durante a compatibilização reativa, a redução do tamanho dos domínios de fase dispersa provém de dois efeitos distintos. Primeiramente, deve-se considerar o efeito de supressão de coalescência induzida pela presença do terceiro componente (compatibilizante). O compatibilizante geralmente possui afinidade química por um dos componentes. Estes reagem entre si no estado fundido, dando origem a uma espécie de copolímero em bloco ou enxertado na região da interface. Por consequência, quando duas partículas de fase dispersa se aproximam, o processo de coalescência é dificultado devido ao efeito de compressão e repulsão elástica dos segmentos enxertados presentes na interface, tal como ilustrado pela Figura 2.20 a seguir:



**Figura 2.20:** Ilustração esquemática do mecanismo de supressão de coalescência. A presença de um copolímero di-bloco ou enxertado na região da interface dificulta a coalescência entre duas gotas, visto que os copolímeros formam uma casca ao redor das partículas. [28]

O outro efeito que possivelmente auxilia na prevenção de processos de coalescência é a redução da tensão interfacial entre as fases, quando se utiliza um agente compatibilizante. O compatibilizante, neste caso, funcionaria como uma espécie de surfactante que seria responsável por reduzir a tensão interfacial. Porém, segundo Sundararaj e Macosko [30], essa contribuição seria comparativamente menos significativa do que a contribuição promovida pela supressão da coalescência.

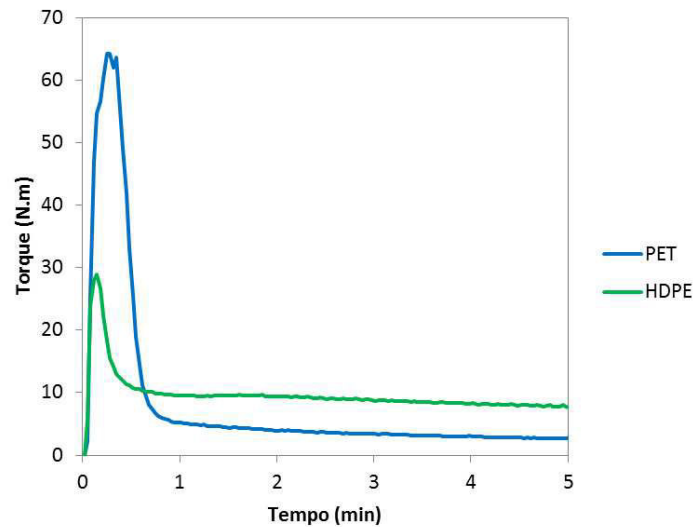
Nessa seção, fica evidente a importância de se obter uma morfologia de blendas adequada, com partículas de segunda fase bem dispersa que influenciarão diretamente nas propriedades finais da blenda. Na seção seguinte, será dado início a uma breve discussão sobre o processamento em reometria de torque, técnica escolhida para realização de um estudo preliminar do comportamento das blendas PET/HDPE no estado fundido.

### *2.2.10 Reometria de torque*

Durante o processamento de materiais poliméricos, sabe-se que tanto os parâmetros operacionais de processo (temperatura, vazão, pressão) quanto as características e aspectos estruturais do polímero (viscosidade, massa molar, distribuição de massa molar) influenciam diretamente nas propriedades reológicas do material. Partindo dessa premissa, idealmente a medição das propriedades reológicas do material deve ser realizada mais próxima possível das condições de processamento. No entanto, a correlação entre os parâmetros estruturais e os de processo é determinada através de reometria em condições muito particulares. Como resultado, poucas medidas reológicas são realizadas em condições próximas ou similares aquelas do processamento destes materiais. [31]

O reômetro de torque é um equipamento com geometrias complexas que procuram reproduzir, ainda que em pequena escala, a geometria dos equipamentos industriais convencionais (extrusoras e misturadores contínuos). Neste tipo de reometria, é possível observar as características de fusão do polímero e também estimar a viscosidade do polímero fundido sob fluxo de arraste. Geralmente, utiliza-se geometrias de processamento de um misturador interno (tipo HAAKE), onde é possível estudar as propriedades de mistura de polímeros. Alternativamente, também é comum o uso de um sistema de extrusão (mono e dupla rosca).

Na reometria de torque, a amostra é adicionada a uma câmara fechada, pré-aquecida, na presença de dois rotores que operam em regime contra-rotacional. Uma vez dentro da câmara, o material irá impor certa restrição ao movimento dos rotores. Em seguida, quantificam-se os valores de torque em função do tempo, que nada mais é do que o trabalho realizado pelo motor para que haja a fusão, mistura e homogeneização do material a uma dada velocidade rotacional. Dessa maneira, além da curva torque versus tempo, podem ser obtidas curvas da temperatura do material em função do tempo. A Figura 2.21 mostra um exemplo típico das curvas de torque vs tempo para HDPE e PET.



**Figura 2.21:** Curvas de torque versus tempo para HDPE e PET puros.

É muito comum as curvas de torque apresentarem dois picos no primeiro minuto de processamento. Um desses picos está relacionado com o torque máximo relativo ao efeito de alimentação do material no estado sólido. O segundo, por sua vez, relaciona-se com o torque máximo devido a fusão do material. Seguindo esse raciocínio, a curva de temperatura geralmente apresenta uma queda nos primeiros segundos do processamento. Isso se deve ao fato da amostra se encontrar a uma temperatura mais baixa antes da alimentação. Imediatamente após a adição, a temperatura decai, pois a amostra absorve o calor da câmara. Também é comum um aumento de temperatura, superior ao valor pré-fixado inicialmente. Isso se deve ao fato de ocorrer a geração de calor viscoso durante o cisalhamento imposto pelos rotores à massa fundida.

A área delimitada pela curva de torque versus tempo é denominado quantidade de torque total (TTQ). O TTQ representa o trabalho total para submeter a massa polimérica sob fluxo, i.e., a energia total da mistura consumida até o tempo determinado, que pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$E = (2\pi N)TTQ$$



onde  $E$  é a energia mínima necessária para a mistura e  $N$  a velocidade rotacional dos rotores, expressa em RPM. Adicionalmente, é possível estimar a potência gasta durante o processo utilizando a seguinte expressão:

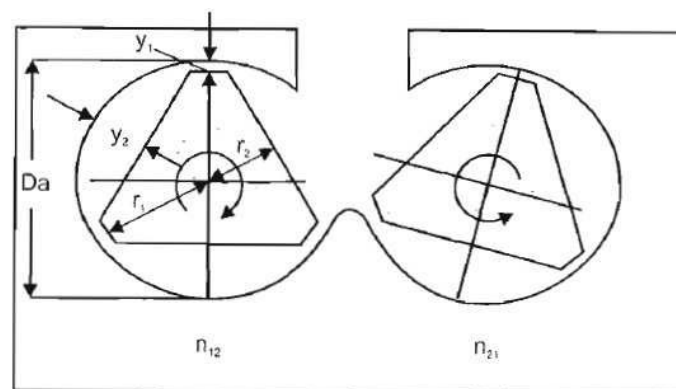
$$W = \frac{7,326}{1,98 \cdot 10^6} \cdot E$$

onde  $W$  é a potência gasta em HP-hr. Além disso, quando a câmara de mistura é utilizada para observar a fusão e o fluxo do material polimérico, é possível estimar o valor da viscosidade do material através da seguinte relação:

$$\eta = \frac{k_1 \tau}{k_2 \gamma} = k \frac{T}{N}$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento ( $\text{dinas/cm}^2$ ),  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento ( $\text{seg}^{-1}$ ),  $T$  é o valor de torque (N.m) e  $N$  é a velocidade rotacional dos rotores da câmara (RPM). As constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k$  são constantes geométricas que dependem das características geométricas da câmara, incluindo os rotores. Assume-se que o valor de  $k$  será 541 caso a geometria da câmara de mistura seja do tipo cilindros concêntricos. [31]

Outra característica da reometria de torque é que como a distância entre os rotores e a superfície da câmara varia pontualmente, as taxas de cisalhamento são variáveis ao longo da superfície dos rotores. Em outras palavras, como o sistema apresenta geometria complexa, os valores de taxas de cisalhamento não são únicos e, por consequência, o cálculo da viscosidade é apenas aproximado. A Figura 2.22 abaixo ilustra a geometria de um misturador interno com rotores contra-rotativos.



**Figura 2.22:** Representação esquemática da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque. [31]

Onde  $D$  é o diâmetro da câmara,  $r_1$  é o raio da maior seção do rotor,  $r_2$  é o raio da menor seção do rotor,  $y_1$  é a menor distância entre o rotor e a câmara,  $y_2$  é a maior distância entre o rotor e a câmara,  $n_{12}$  é a velocidade do rotor 1 e  $n_{21}$  é a velocidade do rotor 2.

Observa-se que devido ao formato dos rotores, haverá uma região de maior estrangulamento do material ( $y_1$ ) e maior relaxação ( $y_2$ ). Com isso, as taxas de cisalhamento serão diferentes em  $y_1$  e em  $y_2$ , correspondendo às taxas de cisalhamento máximo e mínimo, respectivamente. Desse fato resulta uma importante observação: na reometria de torque é impossível calcular um valor único de viscosidade a uma dada velocidade de rotação. Essa é a principal desvantagem desse misturador interno: a incapacidade de medir um único valor de viscosidade a uma dada taxa de cisalhamento. [31]

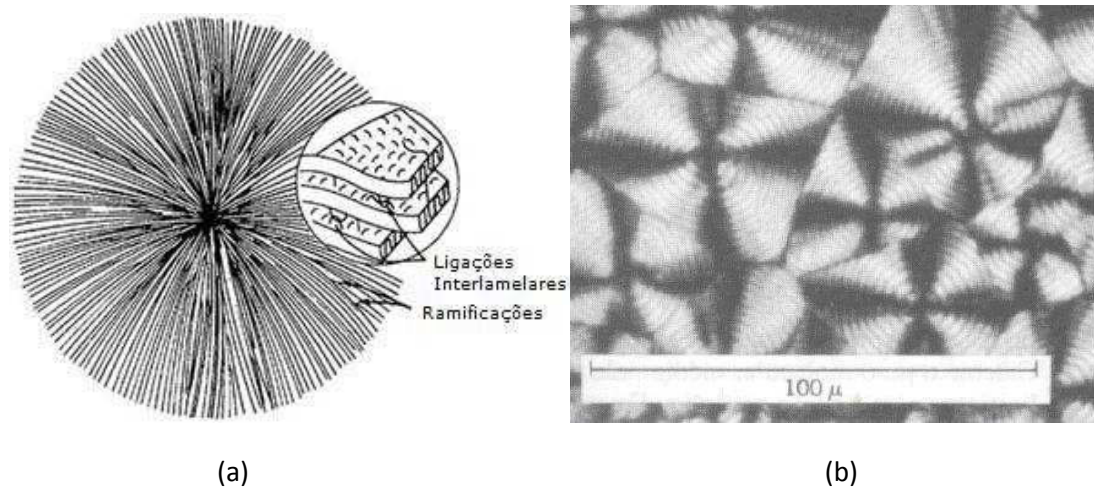
### *2.2.11 Influência da Cristalinidade de Polímeros na Miscibilidade e Compatibilidade*

Polímeros semicristalinos podem ser definidos como aqueles que possuem uma temperatura de fusão definida. Geralmente, são opacos ou translúcidos no estado puro. O HDPE e o PET são exemplos de polímeros semicristalinos.

Conforme o próprio nome indica, os polímeros semicristalinos não se cristalizam totalmente. Isso porque parte de sua estrutura é constituída por uma fase amorfa não cristalizável. Sob essa ótica, os polímeros semicristalinos podem ser considerados como um sistema bifásico, onde coexistem as fases cristalina e amorfa, sendo que cada uma dessas fases apresenta um conjunto de características distintas.

Em termos morfológicos, a fase cristalina é constituída por um conjunto de vários cristalitos. Por definição, cristalitos são regiões onde as cadeias poliméricas se ordenam em escala microscópica, de maneira quase perfeita, na forma de um cristal. Durante o resfriamento de um polímero semicristalino, ocorre o crescimento dos cristalitos na forma de fibrilas a partir de um centro esférico. O crescimento ocorre na direção radial de uma esfera, dando origem a

formação da estrutura conhecida como esferulitos, tal como ilustrado pela Figura 2.23 a seguir.



**Figura 2.23:** (a) Representação esquemática de um esferulito. (b) Micrografia óptica da estrutura esferulítica. [9]

Os esferulitos se relacionam diretamente com as propriedades mecânicas de um material, visto que grande parte das tensões se concentra em suas interfaces. Logo existe uma dependência entre o tamanho esferulítico e propriedades como resistência ao impacto, resistência à tração, módulo de elasticidade, etc.

Vários aspectos da cristalização de um ou ambos componentes em uma blenda polimérica podem ser estudados. Por exemplo: a diminuição da temperatura de fusão, o aumento ou o decréscimo do grau de cristalinidade, etc. Parâmetros cinéticos, como a variação da taxa de cristalização, também podem ser avaliados. Sabe-se que a cinética de cristalização de uma blenda pode ser alterada de acordo com a composição relativa dos seus componentes. Por exemplo, o aumento da concentração de segunda fase pode acarretar em uma retardação no crescimento esferulítico e subsequente atenuação da taxa de nucleação. Em blendas de dois polímeros semicristalinos, as propriedades dependem não somente da composição da blenda e da morfologia de fases, mas também do comportamento de cristalização dos componentes. Assim, é importante estudar o efeito da formação de blendas no comportamento de cristalização dos componentes para melhor elucidar o desenvolvimento de sua

estrutura que influencia diretamente nas propriedades. A discussão que se segue é dedicada exclusivamente ao tópico sobre cinética de cristalização.

### *2.2.12 Cinética de Cristalização [9; 32,33]*

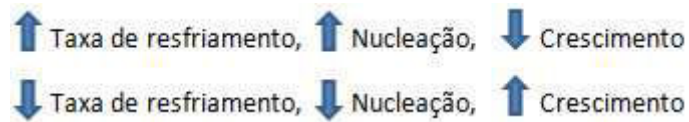
Cristalização é o processo segundo o qual uma estrutura ordenada é produzida a partir de uma fase amorfa. Trata-se de um processo que pode ser dividido em duas etapas distintas: nucleação e crescimento.

Primeiramente, quando a temperatura de um fundido polimérico é reduzida abaixo de sua temperatura de fusão, existe uma tendência dos emaranhados moleculares se alinharem e formarem pequenas regiões ordenadas. Esse processo é chamado de **nucleação**, na qual as regiões ordenadas são os denominados núcleos. Esses núcleos são estáveis apenas abaixo da  $T_m$  polimérica, onde as cadeias não possuem energia suficiente para rompê-los.

A nucleação pode ser classificada em nucleação homogênea ou heterogênea. Durante a cristalização homogênea, pequenos núcleos são formados randomicamente a partir do fundido. Já na cristalização heterogênea, a nucleação pode se iniciar na presença de partículas de fase dispersa.

A segunda etapa do processo de cristalização é chamada de **crescimento**. Nesse processo, os núcleos cristalinos crescem através da adição sucessiva de cadeias poliméricas à massa cristalina.

Normalmente, o número de núcleos formados depende da temperatura de cristalização e da taxa de resfriamento. Se a taxa de resfriamento é baixa, a nucleação tende a ser esporádica, isto é, durante a cristalização é formado um pequeno número de grandes esferulitos. Em contrapartida, se a taxa de resfriamento é alta ocorre intensa nucleação, porém com pouco crescimento dos esferulitos. A Figura 2.24 a seguir apresenta um esquema que sumariza essas informações:



**Figura 2.24:** Relação entre taxa de resfriamento, nucleação e crescimento.

O crescimento de um núcleo cristalino pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões, nas quais os cristais apresentam-se na forma de hastes, discos ou esferas, respectivamente. O crescimento dos cristais poliméricos ocorre através da incorporação das cadeias macromoleculares dentro de cristais que normalmente são lamelares.

O grau de cristalinidade tem um efeito importante nas propriedades físicas de um polímero. A cristalinidade de um polímero aumenta conforme ocorre um aumento da forma e do crescimento dos esferulitos. Dessa maneira, a análise da cristalização polimérica torna-se de profunda importância no entendimento da relação estrutura-propriedade. A nucleação e o crescimento de esferulitos podem ser analisados partindo-se de algumas suposições.

Considere inicialmente um polímero no estado fundido com massa  $M_0$  sendo resfriado abaixo de sua temperatura de cristalização. Segue que os esferulitos irão nuclear e crescer durante certo período de tempo. Assumindo que a nucleação é do tipo homogênea e que, a uma dada temperatura, o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume (i.e., a taxa de nucleação,  $N$ ) seja constante, então o número total de núcleos formados em um dado intervalo de tempo  $dt$  será:

$$N^{\circ} \text{ de núcleos} = \frac{NM_0 dt}{\rho_L} \quad (2.4)$$

Onde  $\rho_L$  é a densidade do polímero que ainda se encontra no estado fundido (não cristalizado). Decorrido um certo valor de  $t$ , os núcleos terão crescido e se transformado em esferulitos de raio  $r$ . Assumindo que o raio do esferulito varia linearmente com  $t$ , então o volume de cada esferulito será:

$$Volume_{(esferulito)} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4}{3} \pi v^3 t^3 \quad (2.5)$$

Onde  $v$  é a taxa de crescimento linear, sendo  $r = vt$ . Considerando agora a densidade dos esferulitos como sendo  $\rho_s$ , então a massa de cada esferulito será dada por:

$$\begin{aligned} \text{Massa}_{(\text{esferulito})} &= \text{Volume}_{(\text{esferulito})} * \rho_s \\ \text{Massa}_{(\text{esferulito})} &= \frac{4}{3} \pi v^3 t^3 \rho_s \end{aligned} \quad (2.6)$$

Com isso, resulta que a massa total dos esferulitos,  $dM_s$ , presente no tempo  $t$ , crescida a partir do núcleo no intervalo de tempo,  $dt$ , será dada por:

$$\begin{aligned} \text{massa total}_{(\text{esferulitos})} &= \text{massa}_{(\text{esferulito})} * \text{número total}_{(\text{núcleos})} \\ dM_s &= \frac{4}{3} \pi v^3 t^3 \rho_s N M_0 \frac{dt}{\rho_L} \end{aligned} \quad (2.7)$$

A Eq. 2.7 acima pode ser integrada, resultando em:

$$\begin{aligned} M_s &= \int_0^t \frac{4\pi v^3 \rho_s N M_0 t^3}{3\rho_L} dt \\ M_s &= \frac{4\pi v^3 \rho_s N M_0}{3\rho_L} \int_0^t t^3 dt \\ M_s &= \frac{4\pi v^3 \rho_s N M_0}{3\rho_L} \cdot \frac{t^4}{4} \\ \frac{M_s}{M_0} &= \frac{\pi v^3 \rho_s N t^4}{3\rho_L} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Alternativamente, a Eq. 2.8 pode ser expressa em termos da massa da fase amorfa,  $M_L$ , remanescente após tempo  $t$ , sabendo que  $M_s + M_L = M_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{M_s}{M_0} &= \frac{M_0 - M_L}{M_0} = \frac{\pi v^3 \rho_s N t^4}{3\rho_L} \\ 1 - \frac{M_L}{M_0} &= \frac{\pi v^3 \rho_s N t^4}{3\rho_L} \\ \frac{M_L}{M_0} &= 1 - \frac{\pi v^3 \rho_s N t^4}{3\rho_L} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Evidentemente, a análise é bastante simplificada e as equações são válidas apenas para os primeiros estágios de cristalização. Porém, as principais características da cristalização esferulítica podem ser previstas. Ainda assim, o modelo necessita ser refinado, visto que durante a cristalização pode ocorrer uma redução no volume global do sistema, resultando em uma aproximação dos centros dos esferulitos e posterior colisão entre eles. Quando o efeito dessa colisão é levado em consideração, pode-se mostrar que  $M_L/M_0$  se relaciona com  $t$  através da seguinte equação:

$$\frac{M_L}{M_0} = \exp(-kt^n) \quad (2.10)$$

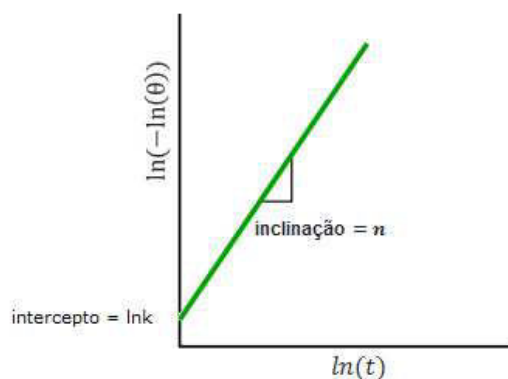
Esse tipo de expressão é conhecida como equação de Avrami, devido a contribuições de Melvin Avrami no estudo de cristalizações isotérmicas em meados de 1940. [34] Nesta equação,  $k$  é a constante de taxa de crescimento e  $n$  é o chamado expoente de Avrami. O expoente de Avrami revela o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. Os valores de  $n$  costumam variar entre 1 e 4, sendo  $n = 1$  correspondente ao crescimento unidimensional,  $n = 2$  crescimento bidimensional e assim por diante. Em outras palavras, cada valor de  $n$  corresponde a um tipo específico de cristalização. A Eq. 2.10 é mais comumente apresentada na seguinte forma:

$$\theta = 1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (2.11)$$

Onde  $\theta = 1 - X_t$  = fração a cristalizar e  $X_t$  = fração já cristalizada. Aplicando-se um duplo logaritmo natural em ambos os lados da igualdade, a Eq. 2.11 pode ser desenvolvida tal como se segue:

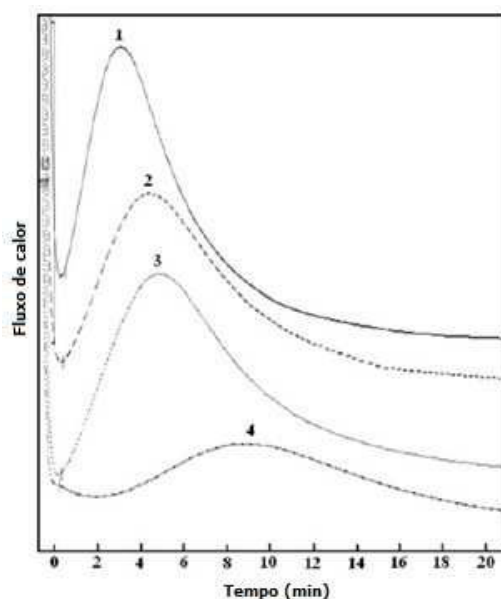
$$\begin{aligned} \ln(1 - X_t) &= \ln[\exp(-kt^n)] \\ \ln(1 - X_t) &= -kt^n \\ \ln[-\ln(1 - X_t)] &= n \ln(t) + \ln(k) \end{aligned} \quad (2.12)$$

A Eq. 2.12 representa uma reta com coeficiente angular igual a  $n$  e intercepto com o eixo das ordenadas em  $\ln k$ , tal como ilustrado pela Figura 2.25 a seguir:



**Figura 2.25:** Representação esquemática da curva Avrami para cristalização isotérmica.

As curvas de cristalização isotérmica do tipo Avrami podem ser determinadas via ensaios de dilatométrica, mas atualmente, técnicas automatizadas e mais precisas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão sendo mais utilizadas. [9] No DSC, mede-se a variação de entalpia de cristalização ( $\Delta H$ ) de uma amostra submetida a um ciclo térmico. A amostra é fundida a uma dada taxa de aquecimento e resfriada até uma dada temperatura de cristalização. Como durante a cristalização a amostra necessita liberar calor (transformação exotérmica), essa transformação é facilmente detectada pelo calorímetro. Assim, a amostra é mantida nessa temperatura (i.e., isotermicamente) durante um período de tempo, enquanto se mede o fluxo de calor gerado com a cristalização com o passar do tempo. O pico exotérmico obtido no DSC normalmente possui um perfil assimétrico, tal como representado pela Figura 2.26 a seguir. [35]



**Figura 2.26:** Picos de cristalização isotérmica de PET medidos a diferentes  $T_c$ . (1) 185, (2) 195, (3) 200, (4) 205 $^{\circ}$ C. [35]



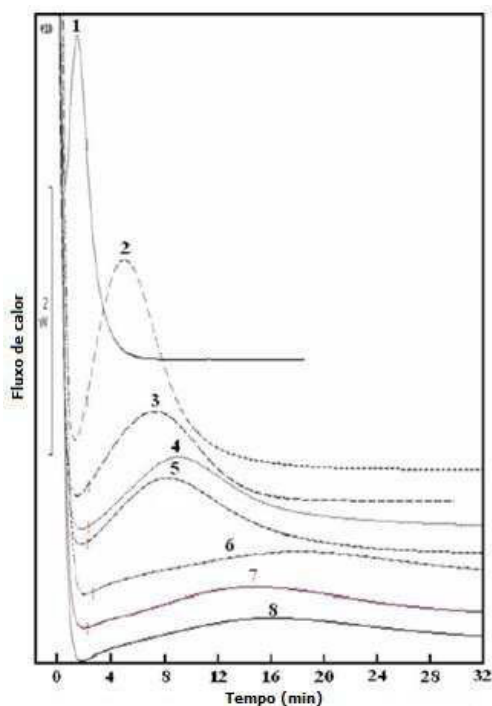
A área total sob a curva representa o valor total da entalpia de cristalização ( $\Delta H_{\infty}$ ). O grau de cristalinidade da amostra em um dado instante pode ser calculado através da razão entre a entalpia de fusão no instante  $t$  ( $\Delta H_t$ ) e a entalpia total de cristalização ( $\Delta H_{\infty}$ ). Matematicamente, utiliza-se a Eq. 2.13 a seguir:

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH_t}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH_t}{dt} dt} \quad (2.13)$$

Finalmente, pode-se aplicar a equação de Avrami (Eq. 2.12) para calcular as curvas características da cinética de cristalização do polímero.

Com relação às propriedades de engenharia do PET, pode-se dizer que elas são dependentes do grau e da qualidade da cristalização. O PET é um polímero que cristaliza em um amplo intervalo de temperatura, e as amostras cristalizadas com o mesmo grau de cristalinidade em diferentes temperaturas possuem características de fusão diferentes. [35]

Zendehzaban e colaboradores [35] estudaram a cinética de cristalização isotérmica de amostras de PET com diferentes massas molares, por meio da técnica de DSC. Nesse estudo, averiguou-se que o processo de cristalização mostrou-se dependente da temperatura de cristalização escolhida. Com o aumento da temperatura de cristalização, os picos exotérmicos se deslocaram para maiores tempos, indicando que a  $T_c$  é um parâmetro que influencia diretamente no tempo da cristalização. Além disso, as amostras de PET com maior massa molar tendem a se cristalizar em maiores tempos, apresentando um pico exotérmico mais largo do que os demais, tal como ilustra a Fig. 2.27 a seguir.



**Figura 2.27:** Curvas de DSC a 205 °C para amostras de PET com diferentes valores de viscosidade intrínseca.  $[\eta] = (1) 0.3, (2) 0.48, (3) 0.56, (4) 0.62, (5) 0.67, (6) 0.70, (7) 0.79, (8) 0.82$ . [35]

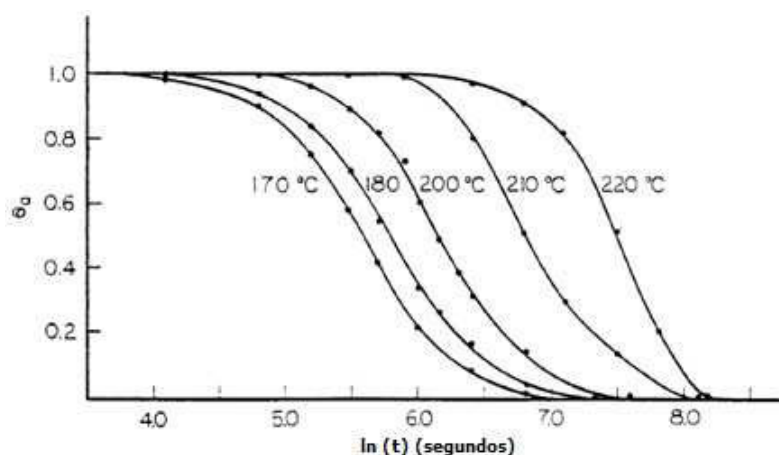
Para as amostras de PET com baixa massa molar (viscosidade intrínseca baixa), pôde-se notar que os valores de  $n$  obtidos foram praticamente constantes, independentemente do valor da  $T_c$ . Em contra partida, no caso onde se utilizou amostras de alta massa molar, os valores de  $n$  aumentaram com o aumento da temperatura de cristalização. Isso indica uma tendência do PET de alta massa molar em modificar o seu mecanismo de cristalização, saindo de uma condição de cristalização bidimensional (morfologia lamelar), chegando numa condição de cristalização tridimensional (morfologia esférica). Os autores concluem que as amostras de PET de alta massa molar apresentaram cristalização primária e secundária, sendo controladas principalmente por crescimento via mecanismos de difusão. [35]

Os valores de  $k$  também mostraram dependência com o valor de  $T_c$ . Uma vez que  $k$  está relacionado com a taxa de cristalização, quanto maior for o valor de  $T_c$ , menor será o valor de  $k$ , visto que as cadeias macromoleculares de PET terão menos tempo (mais dificuldade) para conseguirem se arranjar em sua estrutura cristalina. Porém, esse efeito se mostrou mais pronunciado para amostras de baixa massa molar. Isso pode estar relacionado com o fato das

cadeias mais curtas apresentarem uma cinética de cristalização mais rápida, visto que o processo de difusão é favorecido em cadeias menores. Em resumo, os parâmetros de cristalização  $n$ ,  $k$  e  $t_{1/2}$  não somente são dependentes dos valores de  $T_c$ , mas também da massa molecular do polímero em questão.

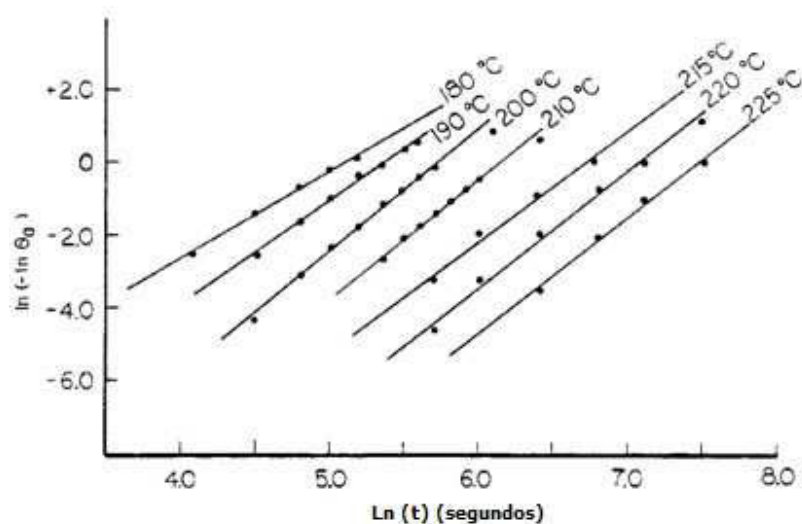
Jabarin [36] investigou o comportamento da cristalização de diversos tipos de PET comerciais em função das massas molares, temperatura de cristalização e do sistema catalítico empregado na síntese, durante a reação de policondensação. A cristalização naturalmente mostrou-se dependente de todos esses parâmetros, mas o sistema catalítico possui maior influência no controle da taxa de cristalização do que a massa molecular. Em concordância com o trabalho de Zendezhaban e colaboradores, a cristalização mostrou-se altamente sensível à temperatura da isoterma selecionada. [36]

As isotermas podem ser representadas por gráficos de fração a cristalizar em função do tempo. Esses apresentam uma forma sigmoidal, comportamento típico da cristalização polimérica, tal como ilustrado pela Figura 2.28 a seguir:



**Figura 2.28:** Isotermas de cristalização de PET em 170, 180, 200, 210 e 220°C. [34]

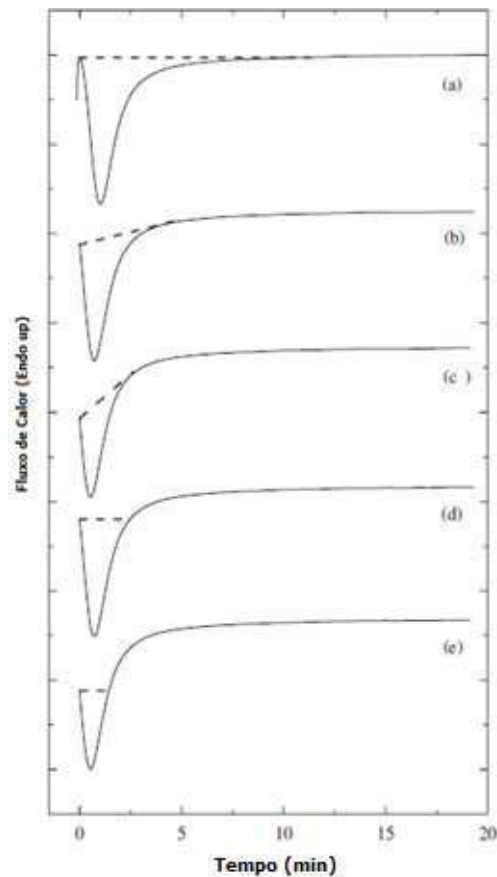
Em muitos casos, as curvas para diferentes temperaturas de cristalização podem ser superpostas se deslocadas horizontalmente umas em relação às outras ao longo do eixo  $x$ . Nesses casos, isso pode ser uma indicação de que mecanismos de cristalização similares podem estar ocorrendo. [36] A Figura 2.29 abaixo apresenta curvas do tipo Avrami da cinética de cristalização isotérmica do PET.



**Figura 2.29:** Curvas Avrami de cristalização de PET a diversas temperaturas.[34]

De acordo com a figura acima, curvas Avrami de uma mesma amostra de PET tendem a ser paralelas em diferentes temperaturas (i.e., possuem o mesmo coeficiente angular  $n$ ), porém com diferentes valores de intercepto (i.e., diferentes coeficientes lineares,  $k$ ). Amostras distintas possuem valores de  $n$  diferentes, indicando que o mecanismo de cristalização varia de amostra para amostra. Duas amostras de PET com a mesma massa molar podem apresentar cinética de cristalização totalmente distintas, a depender do sistema catalítico utilizado durante a etapa de policondensação. [36]

Como mencionado, a equação de Avrami leva em consideração uma taxa de nucleação e um crescimento linear, ambos constantes. Para qualquer homopolímero, espera-se que a teoria de Avrami resulte em um fitting adequado dos dados experimentais pelo menos durante a cristalização primária, isto é, até que 50% da massa total de material amorfo (fundido) seja convertida para o estado sólido semicristalino. Apesar da teoria de Avrami ser extensivamente aplicada, erros muito comuns são cometidos pelos usuários da técnica. Segundo Lorenzo e colaboradores [37], dentre os erros mais comumente encontrados na literatura, destacam-se: a estipulação do tempo inicial de cristalização e o estabelecimento da linha de base do pico de cristalização. Esta última pode adquirir diversas formas, tal como ilustrado pela Figura 2.30.

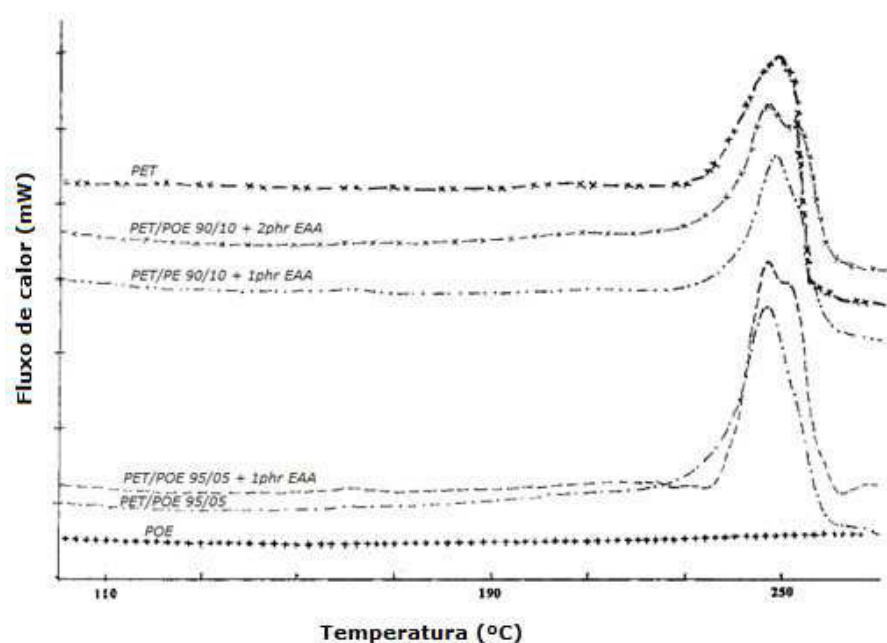


**Figura 2.30:** Curvas isotérmicas obtidas no DSC e suas linhas de base. A figura (a) mostra o caso ideal, enquanto que nas restantes ((b) até (e)) o pico de cristalização está incompleto e a linha de base não considera a área total sob os picos. [37]

Segundo os autores, o caso ideal é representado pela Figura 2.30(a), pois nesse caso tem-se a curva de cristalização completamente registrada. Além disso, a linha de base extrapolada coincide exatamente com o começo e o final da cristalização. Assim, a área a ser integrada fica perfeitamente delimitada pela curva experimental e pela linha de base horizontal. Cuidados devem ser tomados com curvas de cristalização incompletas (Figura 2.30(b) até (e)). Geralmente elas são causadas pela escolha indevida da temperatura de cristalização. Quanto menor a  $T_c$ , mais o material tenderá a se cristalizar durante o resfriamento até atingir a isotérmica.

Outro erro bastante comum reportado pelos autores é a determinação da taxa de resfriamento do fundido até a temperatura de cristalização isotérmica. Idealmente, deve-se optar pelo maior valor de taxa possível. Dessa maneira, evita-se que a amostra cristalize durante o resfriamento, garantindo assim a completa detecção da cristalização do tipo isotérmica.

Chaudari e colaboradores investigaram a reação de compatibilização de uma blenda de PET/Poliolefina elastomérica (POE) utilizando como compatibilizante um copolímero de poli(etileno-co-ácido acrílico) (EAA). A Figura 2.31 a seguir ilustra o termograma típico para as blendas obtidas durante o aquecimento.



**Figura 2.31:** Curvas de aquecimento de DSC para as blendas de PET/POE compatibilizadas com EAA.

Segundo os autores, os grupos reativos ácidos do EAA reagem com a extremidade hidroxílica do PET. Essa reação resulta em um ancoramento químico dos dois polímeros na região da interface. Assim, é possível que haja dois tipos diferentes de cristais de PET, a saber: cristais de PET da fase *bulk* e cristais de PET presos por ancoramento na interface. A presença desses dois tipos de cristais pode ser o motivo da formação dos dois picos localizados próximos de 250°C para as blendas compatibilizadas. No entanto, os autores

ressaltam que mais estudos da estrutura PET-EAA-elastômero são necessários para postular tal hipótese.

Aglietto e colaboradores [2] estudaram blendas de PET pós consumo com diferentes tipos de poliolefinas. O objetivo do estudo foi obter novos materiais com propriedades satisfatórias. Os autores prepararam blendas ternárias de VLDPE/PET/poliolefina funcionalizada (FPO) na proporção 70/20/10 (em peso). Blendas binárias do tipo FPO/PET na proporção 90/10 wt% também foram preparadas e estudadas para se obter poliolefinas termoplásticas reforçadas. As blendas foram preparadas em um misturador interno tipo Brabender com câmara interna de 30 ou 50 cm<sup>3</sup>, a 250°C e 40 RPM, durante 10 minutos.

Dentre as técnicas de caracterização, destacam-se as curvas de DSC obtidas para as blendas. Os autores reportaram a ausência do pico de cristalização do PET no caso das blendas compatibilizadas. Isso ocorre devido ao possível estabelecimento de ligação química entre os grupos reativos do compatibilizante e do PET. O estabelecimento dessa ligação levaria à formação de uma estrutura do tipo PO-g-PET na interface, o que dificultaria a cristalização do poliéster. [2]

O presente trabalho visou um estudo paralelo sobre medidas de cinética de cristalização isotérmica em blendas PET/HDPE via DSC. No entanto, os resultados obtidos para essa parte experimental não foram conclusivos. Ainda assim, optou-se por disponibilizar esses resultados no Anexo B, ao final dessa dissertação, onde se pode encontrar uma pequena discussão sobre os dados obtidos.

## **2.3 Quimiometria e *Design* de Experimentos (DOE)**

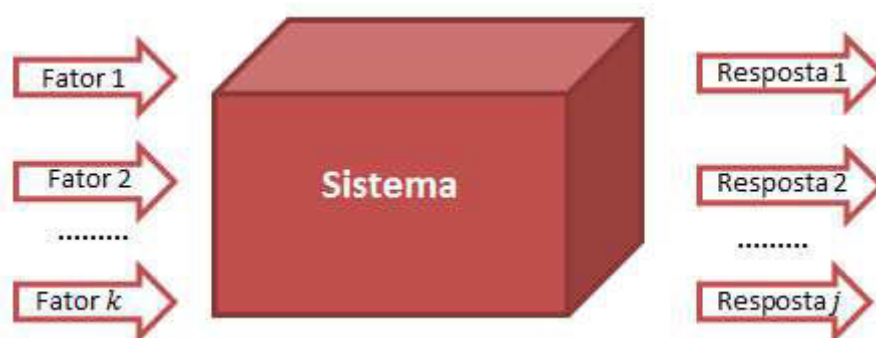
### *2.3.1 Conceitos básicos sobre Quimiometria*

É muito comum, principalmente em indústrias químicas, surgirem processos nos quais é necessário estudar várias propriedades ao mesmo tempo, sendo que cada uma delas depende de um número muito grande de fatores experimentais. Assim, planejar um experimento se torna tão importante quanto

executá-lo. Nesse sentido, a quimiometria vem demonstrando ser uma ferramenta bastante útil na resolução desses problemas industriais.

Segundo Bruns [38], a quimiometria pode ser definida como o emprego de técnicas estatísticas, matemáticas e gráficas para resolver problemas químicos. Essa técnica faz o uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, que tem por objetivo extrair o máximo de informações úteis, i.e. estatisticamente relevantes, com um número mínimo de experimentos. A aplicação de ferramentas quimiométricas aliadas com um planejamento experimental adequado pode trazer inúmeras vantagens, dentre as quais se podem destacar: diminuição de custos, redução de experimentos, diminuição do tempo de desenvolvimento de um produto, aumento da produtividade de processos, etc.

Na nomenclatura quimiométrica, as propriedades de interesse são chamadas de **respostas**. As diversas variáveis que podem influenciar nas respostas são os **fatores**. De acordo com o esquema da Figura 2.32, um certo número de fatores  $F_1, F_2, \dots, F_k$  atuando sobre um dado sistema, pode produzir diferentes tipos de respostas  $R_1, R_2, \dots, R_j$ . O sistema atuaria como uma função – até então desconhecida – que operaria sobre as variáveis de entrada (fatores) e produziria como saída as respostas observadas.



**Figura 2.32:** Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). [38]



Assim, no caso específico do presente trabalho, pode-se dizer que o sistema em estudo é a blenda PET/HDPE; as suas propriedades físico-mecânicas são as respostas; a concentração de compatibilizante e a razão PET/HDPE são dois fatores (dentre vários) que influenciam nas respostas. A função que descreve a dependência “resposta versus fatores” é chamada de superfície de resposta. Um dos principais objetivos dos usuários das técnicas quimiométricas está em obter uma estimativa aproximada para a função que descreve o modelo. Com esse conhecimento, pode-se entender melhor a natureza da blenda em estudo, e dessa forma escolher os níveis das variáveis que irão levar às melhores propriedades físico-mecânicas do sistema.

### *2.3.2 Análise Univariável x Análise Multivariável*

Durante o desenvolvimento desse trabalho, uma das preocupações iniciais foi a de obter propriedades mecânicas satisfatórias para blendas poliméricas compatibilizadas. Para isso, foi necessário descobrir quais os valores – os **níveis** – dos fatores considerados que produziram a maior resposta possível. Para realizar a otimização de experimentos, é muito comum optar-se pela solução **univariável**. Nesse caso, fixar-se-ia um dos fatores num determinado nível, enquanto o outro seria variado até descobrir qual o nível que produziria a melhor resposta. O próximo passo seria manter esse fator no nível otimizado, variando-se agora o primeiro fator (o que anteriormente fora fixado), até descobrir qual o valor que resultaria em uma resposta máxima. No entanto, apesar de ser um raciocínio aparentemente lógico, esse é um erro muito comum do ponto de vista experimental e estatístico. Variar apenas um dos fatores pode resultar na falsa impressão de que qualquer mudança na resposta terá sido causada pela modificação do nível desse fator. Se por algum motivo as duas variáveis se influenciarem mutuamente, o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Esse comportamento é chamado de **interação** entre fatores, e é um fenômeno muito comum. Por esse motivo, no presente trabalho decidiu-se trabalhar de maneira **multivariável**, na qual os experimentos foram conduzidos variando todos os fatores ao mesmo tempo.

### *2.3.3 Modelos Empíricos*

A quimiometria também é baseada em modelos empíricos, isto é, modelos que tem por objetivo descrever um determinado sistema, com base em evidência experimental. Um modelo empírico satisfatório é aquele capaz de descrever um sistema de maneira acertada, na qual os valores previstos pelo modelo são os mais próximos possíveis dos valores reais. Por consequência, um bom modelo deve advir de um bom planejamento inicial. Assim, a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, mas sim o planejamento de experimentos em que esses dados foram obtidos. Logo, a essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. [38]

Um dos principais objetivos do presente trabalho foi a proposição de modelos científicos de regressão para as propriedades mecânicas (respostas) de blendas-referências do tipo PET/HDPE. Esses modelos foram então utilizados para avaliar a potencialidade da reciclagem de embalagens flexíveis laminadas, também confeccionadas a partir de PET/HDPE. Para a construção dos modelos de regressão, é necessária além da análise multivariada dos dados, a obtenção das equações de regressão e a confecção das superfícies que regem a formação do sistema PET/HDPE. A metodologia de superfície de resposta é uma técnica que permite a obtenção de ambos os requisitos supracitados.

### *2.3.4 Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)*

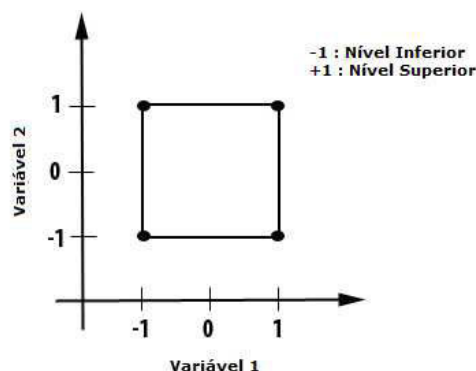
Muitas vezes, o principal objetivo dos experimentos que envolvem quimiometria é otimizar o sistema estudado, maximizando ou minimizando algum tipo de resposta. Na indústria, particularmente, deseja-se satisfazer simultaneamente, alguns critérios pré-determinados. Por exemplo: maximizar a produção de um determinado processo, ao menor custo possível e sem fugir das especificações. Em situações como essas, é muito comum o uso da técnica da **Metodologia de Superfície de Resposta (RSM)**, na qual é baseada na modelagem pelo método dos mínimos quadrados. Alternativamente, pode-se utilizar a técnica **Simplex**, na qual determina-se o ponto ótimo sem que haja a construção de um modelo empírico.

### 2.3.5 Planejamento Inicial

No planejamento de qualquer experimento, o primeiro passo é definir quais são os fatores e as respostas de interesse. Pode-se dizer que os fatores normalmente são as variáveis nas quais o experimentador consegue controlar. Os fatores podem ser qualitativo, tal como o tipo de compatibilizante, ou quantitativos, tal como a porcentagem de grupos funcionais reativos. Conforme já mencionado, as respostas são as variáveis de interesse. Elas podem ou não ser afetadas pelas modificações/manipulações dos fatores pré-determinados. Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do sistema em estudo, é possível ter várias respostas de interesse, tais que necessitam ser consideradas simultaneamente (p.ex: balanço entre as propriedades de tração e impacto). Uma vez identificado todos os fatores e suas respostas, o próximo passo é definir o objetivo pretendido com o experimento, para que assim possa-se escolher o planejamento mais apropriado. A especificação detalhada das operações experimentais que serão realizadas irá depender do objetivo que se deseja atingir.

### 2.3.6 Planejamento fatorial completo do tipo $2^2$

Em um planejamento fatorial completo, os experimentos devem ser realizados em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Por exemplo, o planejamento fatorial  $2^2$  é um tipo de planejamento que envolve duas variáveis que serão estudadas em dois níveis cada uma totalizando, portanto 4 experimentos. A Figura 2.33 a seguir ilustra o exemplo típico de um planejamento do tipo  $2^2$ .



**Figura 2.33:** Planejamento fatorial completo do tipo  $2^2$ .

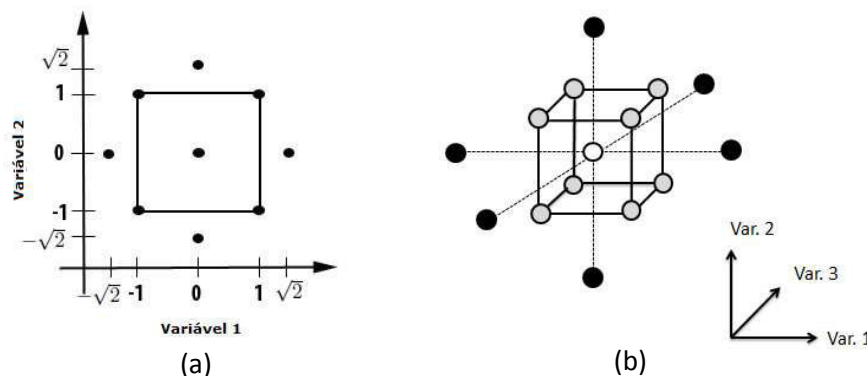
Os planejamentos fatoriais do tipo  $2^2$  são muito utilizados em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores influenciam diretamente na resposta. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é preciso fazer com que esse fator varie de nível, observando o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Para isso é necessário que o fator apresente, no mínimo, dois níveis diferentes. Conclui-se, portanto que o planejamento fatorial mais simples é aquele em que os fatores são estudados em apenas dois níveis ( $2^2$ ).

### 2.3.7 Planejamento composto central.

Planejamentos do tipo fatoriais podem ser expandidos para que se obtenha uma melhor estimativa dos parâmetros que regem o modelo. Essa expansão pode ser realizada de diversas maneiras. Nesse trabalho optou-se pela chamada ampliação do **planejamento em estrela**. Esse *design* de experimentos é um exemplo de **planejamento composto central** para dois fatores. Um planejamento do tipo composto central para  $k$  fatores é formado por três partes:

1. Uma parte chamada fatorial (ou cúbica).
2. Uma parte axial (ou em estrela).
3. Uma parte contendo réplicas realizadas no ponto central.

Como será visto na Parte Experimental, em um planejamento do tipo composto central existem pontos experimentais adicionais, que podem ser obtidos rotacionando o planejamento  $2^2$  inicial. A Figura 2.34 a seguir sumariza os dois principais tipos de planejamento composto central.



**Figura 2.34:** Planejamento composto central para (a) dois e (b) três fatores.

### **3. OBJETIVOS**

Estudar a viabilização da reciclagem de aparas de embalagens flexíveis descartadas, compostas por filmes multicamadas laminados de PET-HDPE, para a produção de blendas com bom desempenho físico-mecânico. Para tanto, foram desenvolvidas e testadas formulações de blendas-modelos (referências), contendo compatibilizantes poliméricos reativos com a fase de PET, tais como copolímero etileno- $\alpha$ -olefina enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) e copolímero aleatório de polietileno-metacrilato de glicidila (E-GMA).

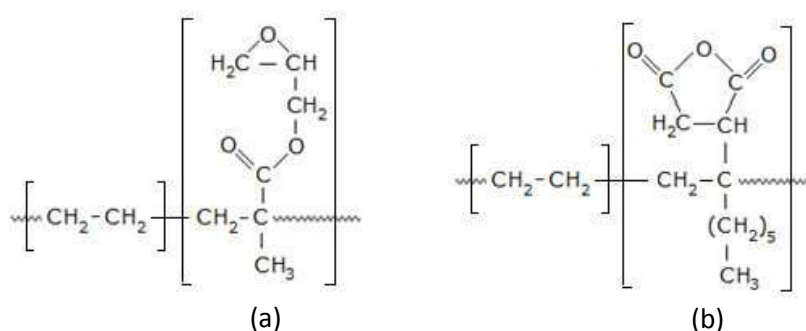


## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Para a produção das blendas-modelos, foi necessária a utilização de resinas virgens que possuíssem características as mais próximas possíveis dos polímeros que efetivamente são utilizados pela indústria de fabricação de filmes multicamadas geradora das aparas. Para tal, foram utilizados polímeros puros de Polietileno de Alta Densidade (HDPE), nome comercial Dowlex™ 2050B, MFI = 1 dg/10 min, fornecido pela Dow Brasil S/A e Poli(Tereftalato de Etileno) (PET), nome comercial Cleartuf Turbo™, IV = 0,74 (vide Anexo A), fornecido pela M&G Polímeros.

A compatibilização das blendas-modelos ocorreu através da mistura no estado fundido desses polímeros puros e compatibilizantes. Dois diferentes tipos de compatibilizantes foram utilizados. O primeiro deles foi um copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), nome comercial LOTADER™ AX8840, fornecido pela Arkema. Este compatibilizante possuía teor de grupos reativos (GMA) em torno de 8 wt%. O segundo compatibilizante utilizado foi um copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA), nome comercial AMPLIFY™ GR216, fornecido pela Dow do Brasil S/A. Este compatibilizante possui teor de grupos reativos (MA) em torno de 1 wt%. A Figura 4.1 a seguir ilustra a possível estrutura química para ambos os compatibilizantes utilizados.



**Figura 4.1:** Estrutura química dos compatibilizantes a base de (a) E-GMA e (b) PE-g-MA.

O potencial técnico para reciclagem de aparas de filmes multicamadas de PET/HDPE também foi analisado. Essas aparas eram constituídas por refugos industriais de embalagens do tipo *stand-up pouch* para aplicação na indústria cosmética. O material reciclado foi fornecido diretamente pelo fabricante e estava livre de contaminantes, uma vez que não tiveram contato prévio com o material a ser embalado. A Figura 4.2 ilustra o aspecto das aparas plásticas tal como recebidas.



**Figura 4.2:** Aparas plásticas de filmes multicamadas do tipo PET-HDPE fornecidas para o estudo da reciclagem.

#### **4.2 Secagem do PET**

Antes do uso, o PET virgem foi seco em estufa à vácuo a 160°C durante 5 horas para evitar a hidrólise durante o processamento no estado fundido. A seguir o material foi pesado nas devidas proporções e as misturas foram posteriormente processadas no estado fundido em reômetro de torque e em extrusora dupla rosca.

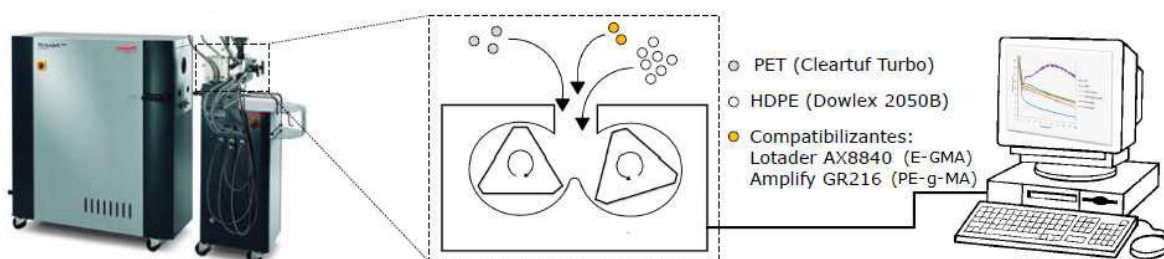
#### **4.3 Processamento por Reometria de Torque**

Um estudo preliminar de compatibilização reativa foi realizado em um reômetro de torque tipo HAAKE. A eficiência dos dois compatibilizantes foi



estudada levando em consideração blendas PET/HDPE na proporção 25/75 wt%. Foram preparadas blendas sem compatibilizantes e blendas compatibilizadas com 5 wt% de cada aditivo.

Na Figura 4.3, os componentes das blendas foram misturados em uma câmara pré-aquecida a 270°C, com rotores operando em regime contra-rotacional, a uma velocidade constante de 100 RPM durante 10 minutos. Após a fusão, mistura e homogeneização do material, acompanhou-se quantitativamente o valor de torque em função do tempo como forma de se parametrizar a eficiência da reação de compatibilização.



**Figura 4.3:** Reômetro de torque tipo HAAKE com detalhe para a câmara de mistura e sistema de aquisição de dados.

Além da comparação dos compatibilizantes em base mássica, avaliou-se a eficiência da reação em base molar. Como os dois compatibilizantes utilizados (PE-g-MA e E-GMA) possuíam diferentes tipos e teores de grupos reativos (1 wt% de MA contra 8 wt% de GMA), ambos tiveram que ter sua concentração fixada para manter constante a concentração de grupos funcionais reativos. Sendo assim, o compatibilizante E-GMA, por ser mais concentrado, foi “diluído” com suficiente quantidade de HDPE, para compensar o maior número de grupos reativos. Essa diluição foi realizada misturando-se os pellets de E-GMA com HDPE, em quantidade suficiente para o preenchimento da câmara do HAAKE. Realizaram-se misturas com e sem diluição para fins comparativos.

O cálculo da massa de material puro a ser processado foi feito considerando um volume de enchimento da câmara de mistura igual a 70%, seguindo a Eq. 4.1:

$$m_a = \rho_{a(\text{fundido})} \cdot V_{Haake} \cdot 70\% \quad (4.1)$$

sendo  $m_a$  a massa da amostra pura (HDPE ou PET),  $\rho_a$  a densidade do material no estado fundido e  $V_{Haake}$  o volume da câmara de mistura do Haake. O cálculo da massa das misturas foi realizado considerando-se a densidade ponderal no estado fundido, seguindo a Eq. 4.2:

$$\rho_m = \frac{\rho_{HDPE} \cdot \rho_{PET}}{\phi_{HDPE} \cdot \rho_{PET} + \phi_{PET} \cdot \rho_{HDPE}} \quad (4.2)$$

sendo  $\rho_m$  a densidade ponderal da mistura,  $\rho_{HDPE}$  e  $\rho_{PET}$  as densidades do HDPE e PET no estado fundido e  $\phi_{HDPE}$  e  $\phi_{PET}$  as frações mássicas de HDPE e PET, respectivamente. Assim o cálculo da massa da mistura pôde ser determinado por meio da seguinte expressão:

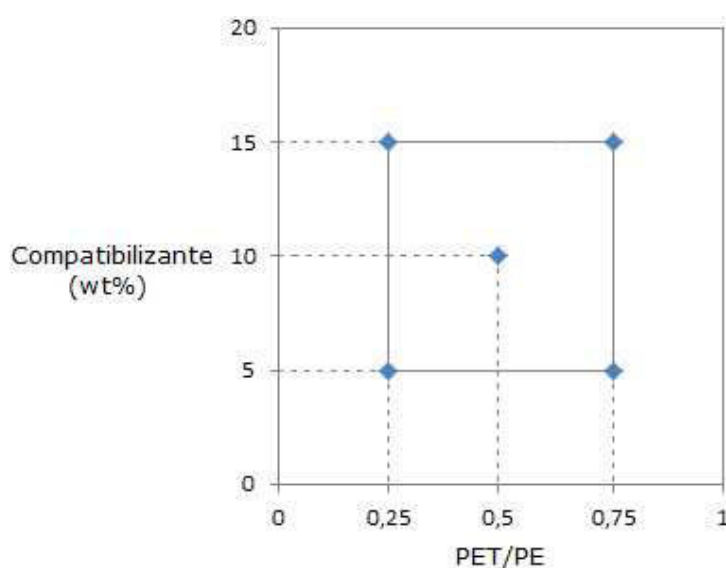
$$M_m = \rho_m \cdot V_{Haake} \cdot 70\% \quad (4.3)$$

#### 4.4 Planejamento Experimental (DOE)

Partindo de uma perspectiva estatística, é de suma importância descobrir como a resposta de um sistema depende dos diversos fatores que nele influenciam. No contexto deste projeto, entende-se que o “sistema” é a própria blenda polimérica PET-PE, a “resposta” seria uma dada propriedade mecânica específica dessa blenda, e os “fatores” seriam as variáveis que se pretende estudar. Assim, o sistema atuaria como uma função – até então desconhecida – que opera sobre as variáveis de entrada e que produz como saída as respostas observadas. Dessa forma, o principal objetivo de realizar um planejamento experimental é obter uma aproximação satisfatória à função que rege o sistema. [38]

Planejamentos experimentais normalmente são utilizados para se extrair o máximo de informações estatisticamente relevantes com o menor número de experimentos possíveis. Em particular, os planejamentos fatoriais de dois níveis são muito utilizados em investigações preliminares. Tratam-se de planejamentos simples de executar e que, futuramente podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, caso se torne necessária uma melhor compreensão da relação entre a resposta e os fatores.

O estudo da compatibilização das blendas foi realizado tomando como base ferramentas estatísticas por meio de um *design* de experimentos do tipo fatorial completo. Inicialmente, o planejamento experimental envolveu dois fatores em dois níveis com ponto central, isto é, um planejamento do tipo fatorial completo  $2^2$  com ponto central. Os fatores analisados foram (a) a composição relativa dos polímeros PET-HDPE (isto é, a razão PET/HDPE) e (b) a concentração de cada compatibilizante (PE-g-MA e E-GMA), tal como ilustrado pela Figura 4.4 e pela Tabela 4.1 a seguir:



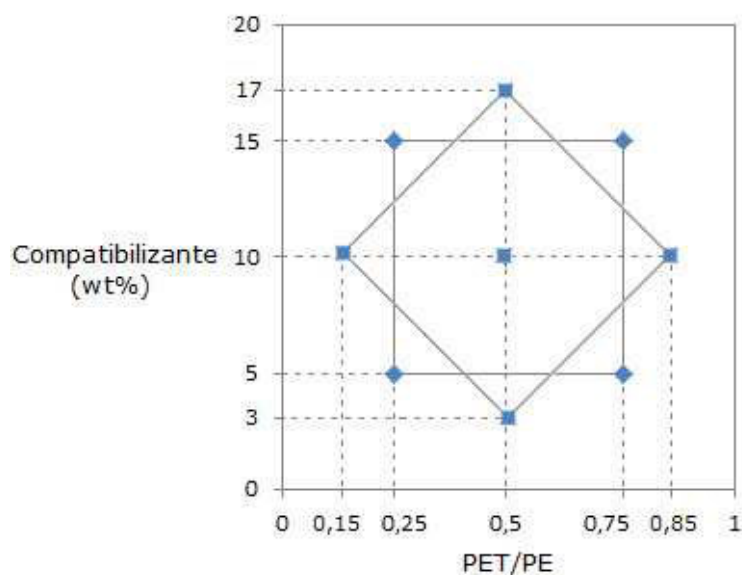
**Figura 4.4:** Esquema de um planejamento experimental do tipo Fatorial Completo  $2^2$  com ponto central.

**Tabela 4.1:** *Design* de experimentos: fatorial completo  $2^2$  com ponto central.

Extrusão No.	Codificação		Variáveis	
	PET/HDPE	Compatibilizante	PET/HDPE (%)	Compatib. (wt%)
1	-1	-1	25/75	5
2	+1	-1	75/25	5
3	-1	+1	25/75	15
4	+1	+1	75/25	15
5	0	0	50/50	10
6	0	0	50/50	10
7	0	0	50/50	10

De acordo com a Tabela 4.1, observa-se que o planejamento  $2^2$  com ponto central é composto por 7 extrusões, cada uma com uma dada razão PET/HDPE, com um tipo específico de compatibilizante a uma dada concentração. O experimento número 5 corresponde ao ponto central do planejamento. As corridas 6 e 7 correspondem às réplicas. Em um experimento fatorial completo normalmente repete-se o experimento do ponto central para estimar o erro experimental a partir das réplicas, bem como estimar a variabilidade do processo e, dessa maneira, avaliar a significância estatística dos efeitos.

A partir desse ponto, o planejamento  $2^2$  foi expandido para um planejamento do tipo composto central (*design* tipo estrela), de maneira a melhorar a sensibilidade do modelo de regressão calculado pelo método dos mínimos quadrados. Um *design* do tipo composto central é similar ao planejamento fatorial completo  $2^2$ , exceto que o primeiro possui quatro pontos adicionais (experimentos) que são obtidos rotacionando o planejamento inicial em  $45^\circ$  em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição octogonal, tal como ilustrado pela Figura 4.5, onde os novos pontos experimentais estão situados a uma distância de  $\sqrt{2}$  unidades codificadas do ponto central. Assim, todos os pontos de vértice do planejamento encontram-se sobre uma circunferência de raio  $\sqrt{2}$ . Para realizar a expansão experimental, utilizou-se o software Statistica 7. Uma análise multivariada dos dados foi realizada com o intuito de escanear as propriedades físico-mecânicas das blendas através da metodologia de superfície de resposta (RSM). A Tabela 4.2 ilustra os pontos adicionais do DOE resultante após a expansão experimental.



**Figura 4.5:** Esquema do planejamento experimental do tipo Composto Central (*design* do tipo estrela).

**Tabela 4.2:** *Design* de experimentos: composto central (*design* tipo estrela).

Experimento	Codificação		Variáveis	
	Extrusão No.	PET/HDPE	Compatibilizante	PET/HDPE (%)
1	-1	-1	25/75	5
2	+1	-1	75/25	5
3	-1	+1	25/75	15
4	+1	+1	75/25	15
5	0	0	50/50	10
6	0	0	50/50	10
7	0	0	50/50	10
8	$-\sqrt{2}$	0	15/85	10
9	$+\sqrt{2}$	0	85/15	10
10	0	$-\sqrt{2}$	50/50	3
11	0	$+\sqrt{2}$	50/50	17

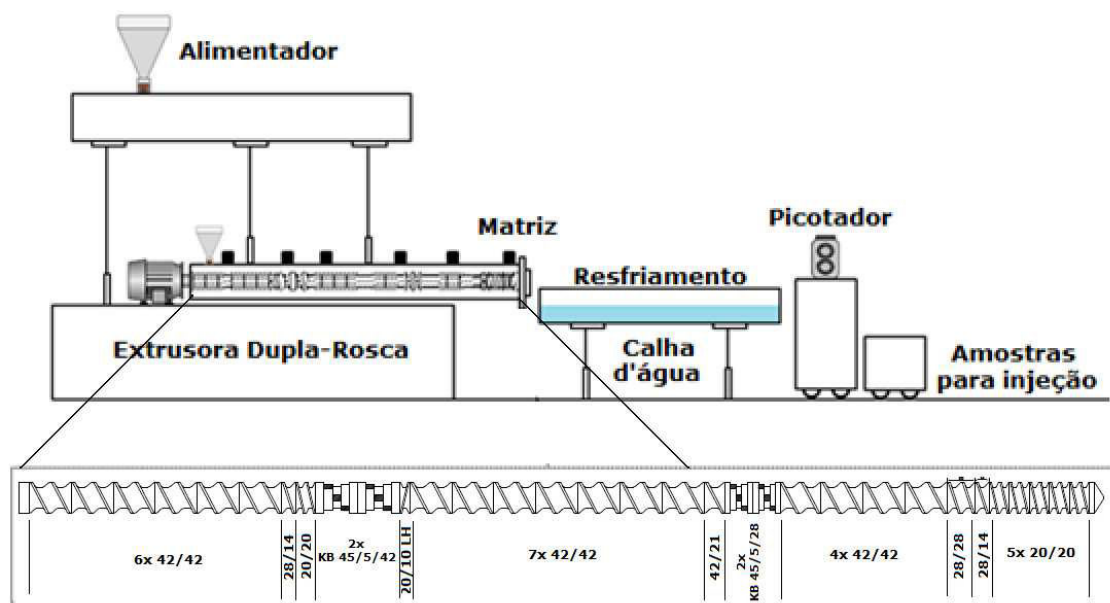
As últimas 4 corridas (i.e., extrusões de 8 a 11) da Tabela 4.2 referem-se aos vértices rotacionados do planejamento fatorial completo da Figura 4.4. Após a expansão experimental, houve um total de (11 extrusões) x (2

compatibilizantes) = 22 corridas de blendas-modelos compatibilizadas. Adicionalmente, 3 formulações das blendas-modelos foram processadas nas seguintes proporções 25/75, 50/50, 75/25, porém, sem a adição de compatibilizantes, como forma de poder avaliar a influência dos mesmos. As resinas puras (HDPE e PET) também foram extrudadas como forma de se obter valores referência durante as análises das propriedades físico-mecânicas das blendas, totalizando, portanto 27 extrusões.

Em resumo, o planejamento experimental envolveu a produção de blendas-modelos do tipo PET-HDPE partindo de polímeros puros, os quais possuíam características similares às resinas que efetivamente são utilizadas pela indústria de fabricação dos filmes multicamadas geradoras das aparas. Após a análise criteriosa do comportamento físico-mecânico das blendas, as aparas plásticas industriais foram misturadas com os compatibilizantes gerando formulações dentro dos pontos ótimos (vide seção 4.5 a seguir) como forma de criar rotas de reutilização e reciclagem das aparas pós-industriais produzindo produtos com certo valor agregado.

#### **4.5 Processamento em Extrusora Dupla-Rosca**

Todas as formulações das blendas foram processadas em uma extrusora dupla rosca Werner & Pfleiderer modelo ZSK 30 em regime co-rotativo. O perfil de temperatura, mantido constante em todas as formulações, foi 240 – 260 – 260 – 260 – 260 – 210°C. A Figura 4.6 ilustra a linha de extrusão bem como o perfil de rosca utilizado.



**Figura 4.6:** Extrusora dupla-rosca Werner&Pfleiderer ZSK30 e o perfil de rosca.

O perfil de rosca escolhido possui uma barreira do fundido responsável por reter partículas sólidas, garantindo que todos os pellets dos polímeros se fundam durante a passagem através dessa região. O “macarrão” foi coletado, resfriado, peletizado e mantido em sacos plásticos selados por pelo menos 24 horas em temperatura ambiente antes de se injetar os corpos-de-prova.

Após todas as corridas experimentais para as blendas-modelos terem sido realizadas, construiu-se diversos modelos para as propriedades físico-mecânicas dessas blendas utilizando o software Statistica 7. Esses modelos foram utilizados em um teste prático, como forma de avaliar a viabilidade da reciclagem das aparas de filmes multicamadas.

Antes de serem reprocessados, os filmes multicamadas tiveram que ser picotados para que estes pudessem ser alimentados na extrusora. Utilizou-se um moinho de facas de pequeno porte (marca Primotécnica) para picotar as aparas. O material picotado foi então seco em estufa à vácuo a 80°C durante 5 horas para evitar a hidrólise do componente de PET durante o processamento no estado fundido. A Figura 4.7 ilustra o moinho utilizado para cortar as aparas e o material posteriormente picotado e seco.



(a)

(b)

**Figura 4.7:** (a) Moinho de facas utilizado para picotar as aparas de filmes multicamadas. (b) Aspecto das aparas após o processo de picotagem.

Em seguida, as aparas plásticas foram misturadas com os compatibilizantes nas devidas proporções. A concentração de cada compatibilizante foi variada em uma larga escala (0, 3, 5, 10 e 15 wt%). Utilizou-se um alimentador gravimétrico automático tipo K-tron acoplado com sistema mecânico de roscas que ajudam a alimentar a extrusora. Assim, as misturas foram processadas no estado fundido e blendas foram produzidas utilizando a mesma extrusora usada na confecção das blendas-modelos, sempre mantendo as prévias condições de processamento constantes. A Figura 4.8 ilustra o alimentador utilizado e processo de extrusão para as aparas compatibilizadas.





(a)

(b)



(c)

(d)

**Figura 4.8:** (a) Alimentador automático tipo K-tron, (b) alimentação do material assistida por sistema mecânico de roscas, (c) e (d) detalhe para o puxamento do macarrão das aparas plásticas compatibilizadas.

Como ilustrado pela Figura 4.8, o “macarrão” das aparas compatibilizadas foi então coletado, resfriado, peletizado e mantido em sacos plásticos selados por pelo menos 24 horas em temperatura ambiente. Antes da injeção dos corpos de prova, os pellets das aparas compatibilizadas tiveram que ser diluídos com resina virgem de HDPE na proporção de 50/50 wt%, de maneira a facilitar o processo de injeção, uma vez que as aparas puras não originaram corpos de prova regulares e uniformes. A Figura 4.9 ilustra os corpos de prova obtidos para as amostras de aparas injetadas com e sem diluição de HDPE virgem (50/50 wt%).



**Figura 4.9:** Corpos de prova injetados para as aparas compatibilizadas (a) sem diluição e (b) com diluição de HDPE virgem (50/50 wt%).

#### 4.6 Caracterização Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Termogramas das aparas plásticas multicamadas pós-industriais foram medidos utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura, DSC-Q2000 da TA Instrument. A Figura 4.10 a seguir ilustra o equipamento de DSC utilizado para a análise térmica.



**Figura 4.10:** Calorímetro Diferencial de Varredura utilizado na caracterização térmica das aparas de filmes multicamadas.

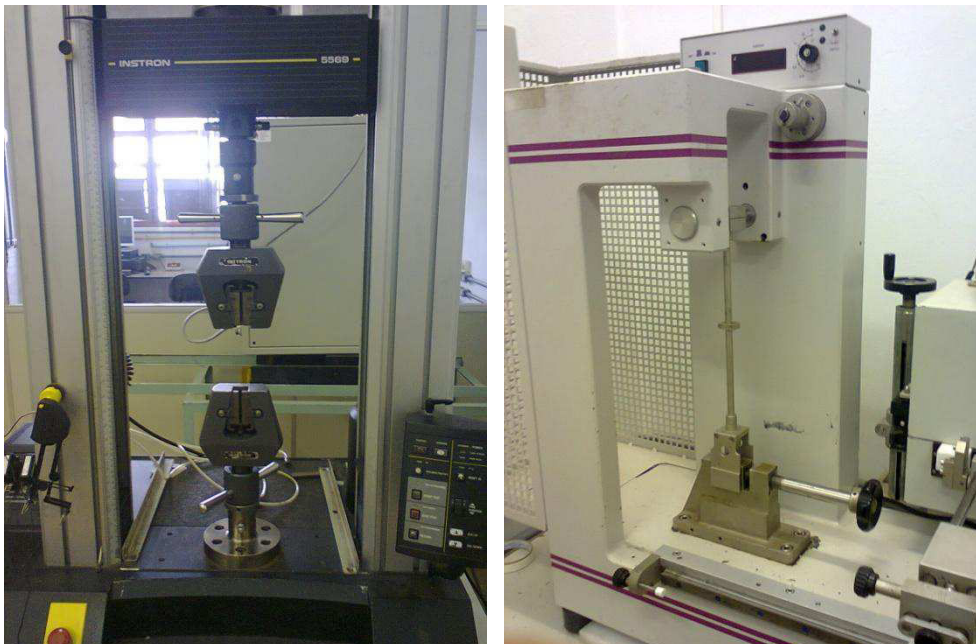
Cerca de 10 mg das amostras foram pesados, adicionados a uma panela de alumínio e testados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 50 mL/min, à taxa de 10°C/min até 280°C. Em seguida, manteve-se a temperatura durante 5 minutos e em seguida as amostras foram resfriadas à mesma taxa até 30°C. A entalpia de fusão foi calculada integrando-se a área sob a curva dos picos endotérmicos. Ao todo foram realizadas 8 corridas de DSC onde as amostras foram coletadas aleatoriamente de diferentes regiões das aparas.

Com o intuito de obter uma aproximação da composição das aparas, uma curva de calibração PET/HDPE foi construída com algumas das composições das blendas previamente extrudadas. As composições escolhidas para construir a curva de calibração foram: PET puro, HDPE puro, e três blendas não compatibilizadas nas seguintes proporções: 25/75, 50/50 e 75/25.

#### 4.7 Ensaios Físico-Mecânicos de Tração e Impacto

Ensaios de tensão-deformação foram realizados na temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D638 [39], com velocidade de puxamento de 50 mm/min. Durante o ensaio, uma garra é estacionária enquanto a outra se afasta, tracionando o corpo-de-prova na taxa estipulada. A máquina mede continuamente a distância de separação entre as garras e a força exercida sobre elas enquanto a amostra é estirada. O teste é finalizado quando as amostras se rompem ou quando o limite de tração do equipamento é atingido.

Os ensaios de resistência ao impacto (tipo Izod) foram realizados na temperatura ambiente utilizando um instrumento tipo pêndulo (4J) da marca Ceast, modelo 6545, de acordo com a norma ASTM D256 [40]. As amostras foram previamente entalhadas de acordo com os requisitos da referida norma, e mantidas em sala com temperatura e umidade controladas por um período de pelo menos 24 horas antes da realização dos testes de impacto. A Figura 4.11 ilustra os equipamentos utilizados para os testes físico-mecânicos.



**Figura 4.11:** Instrumentos utilizados para realização dos testes físico-mecânicos. (a) Instron para ensaios de resistência à tração e (b) instrumento pendular para ensaios de impacto.

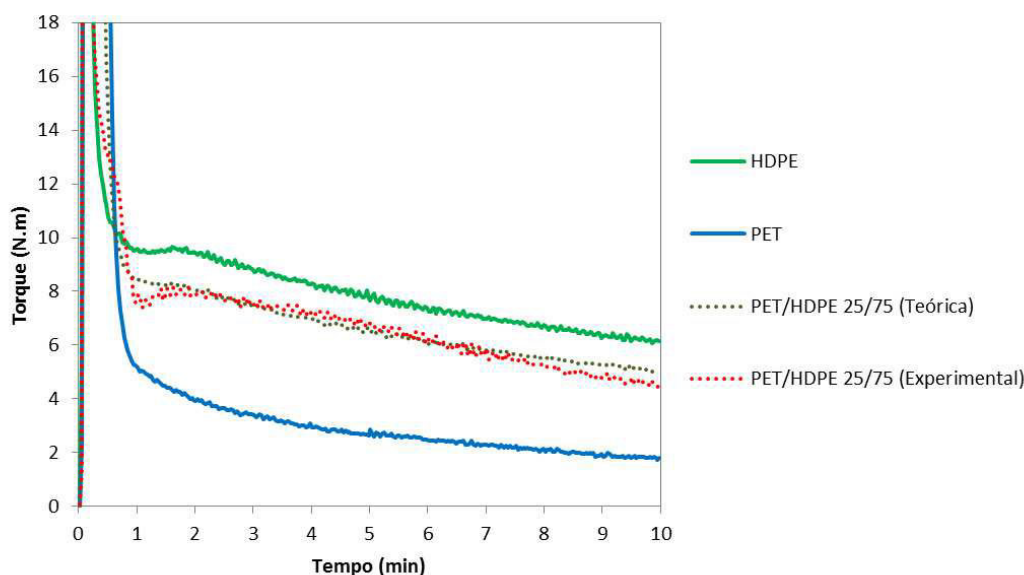


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curvas obtidas pela reometria de torque

#### 5.1.1 Misturas não compatibilizadas

O comportamento do estado fundido dos polímeros puros e da blenda referência PET/HDPE 25/75 foi analisado através de curvas de torque. Para melhorar a confiança nas medidas, 10 corridas foram realizadas para cada polímero puro, 5 para as blends e o comportamento médio foi então calculado. A Figura 5.1 mostra as curvas de torque médias dos polímeros puros e da mistura não compatibilizada. Passado o período de fusão dos componentes, aproximadamente 1 minuto, a curva de PET estabiliza abaixo da curva de HDPE, durante todo o decorrer do processamento, mostrando sua menor viscosidade no estado fundido. A curva teórica para a mistura 25/75 foi simulada assumindo-se um comportamento aditivo, a qual mostrou boa similaridade à curva experimental, indicando que a mistura não compatibilizada segue como esperado a Regra da Aditividade.

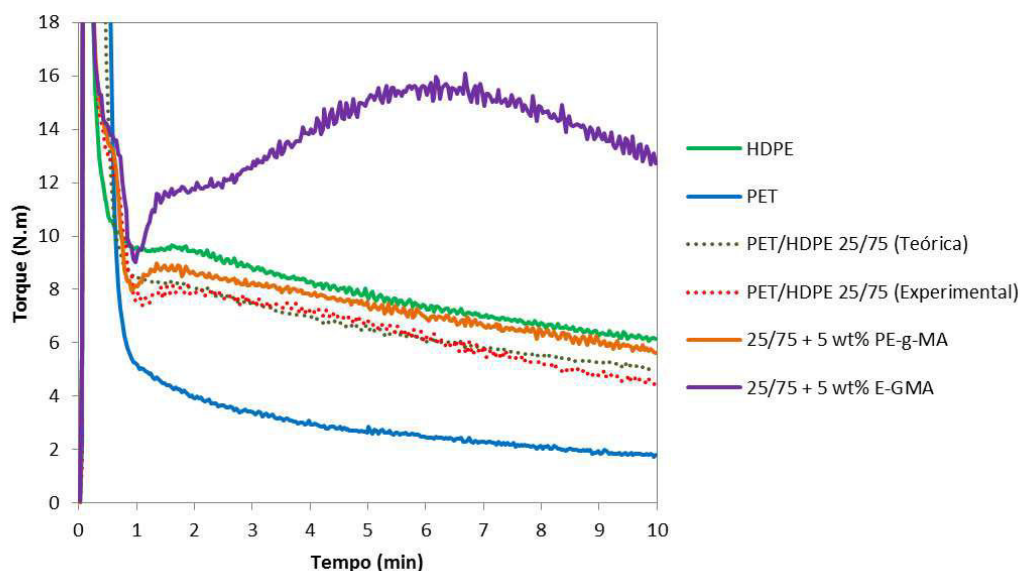


**Figura 5.1:** Curvas de torque dos polímeros puros e da mistura PET/HDPE 25/75 não compatibilizada. Condições: 100 RPM a 270°C.

Outra característica notada foi que nenhuma das curvas de torque obtidas estabilizaram para altos valores de tempo, i.e., todas as curvas mostraram um decaimento em função do tempo. Isso é um indício de que a degradação ocorre durante todo o decorrer do processamento.

### 5.1.2 Misturas compatibilizadas

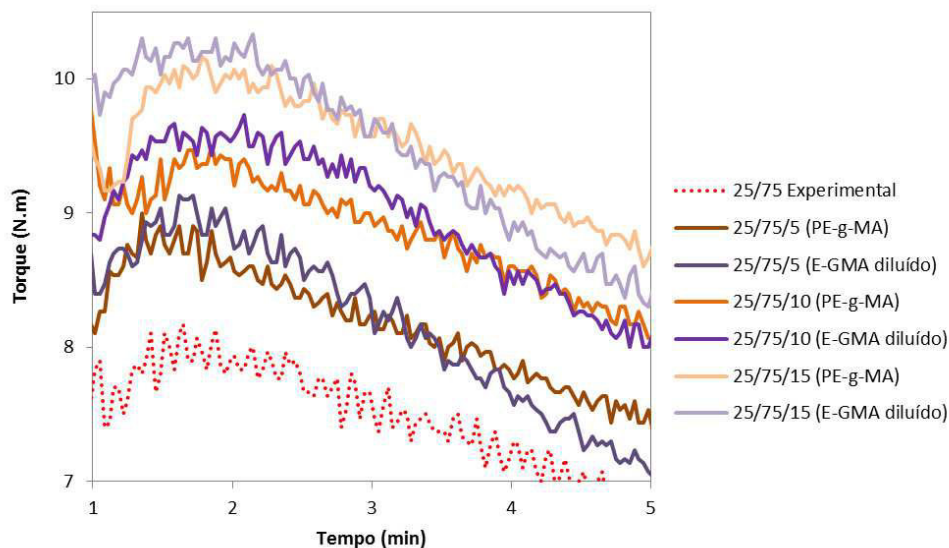
A Figura 5.2 ilustra as curvas de torque para as misturas PET/HDPE 25/75 compatibilizadas com 5 wt% dos compatibilizantes PE-g-MA e E-GMA. Os compatibilizantes apresentaram comportamentos distintos. Após o primeiro minuto, observa-se que o compatibilizante PE-g-MA aparentemente mostrou um pequeno aumento do torque em relação à blenda não compatibilizada. Esse fato pode ser o indício de uma reação de compatibilização. Já o compatibilizante E-GMA mostrou um aumento de torque notavelmente superior, quando comparado à blenda compatibilizada com o aditivo PE-g-MA, indicando a formação de reticulação. Esse comportamento já era esperado devido a maior concentração de grupos reativos do tipo oxirano presentes no E-GMA por peso de aditivo.



**Figura 5.2:** Curvas de torque versus tempo da mistura PET/HDPE 25/75 com 5 wt% de compatibilizantes.

O aumento de torque para o caso de blendas compatibilizadas com GMA também foi reportado no trabalho feito por Canto, L.B. e colaboradores, onde se estudou blendas do tipo PBT/ABS. [41] Segundo Kalfoglou e colaboradores o grupamento glicídila do E-GMA é capaz de reagir com os grupamentos terminais do tipo COOH e OH do PET. Isso propicia uma eficiência reacional mais vantajosa frente ao anidrido maleico, que reage apenas com o grupamento OH do PET. Entretanto, vale ressaltar que os dois compatibilizantes possuem teores distintos de grupamentos reativos. Enquanto o compatibilizante E-GMA é um copolímero com 8% em peso de grupamentos glicídila, o compatibilizante PE-g-

MA é um aditivo enxertado com apenas 1% em peso de anidrido maleico (i.e., 8 vezes menos concentrado em termos mássicos). Assim, para se obter uma comparação mais correta entre os compatibilizantes diluiu-se o aditivo mais concentrado até ambos terem a mesma concentração molar de grupos reativos. As curvas de torque resultantes são mostradas na Figura 5.3.



**Figura 5.3:** Curvas de torque pós-fusão da mistura PET/HDPE 25/75 com 5, 10 e 15 wt% de compatibilizantes.

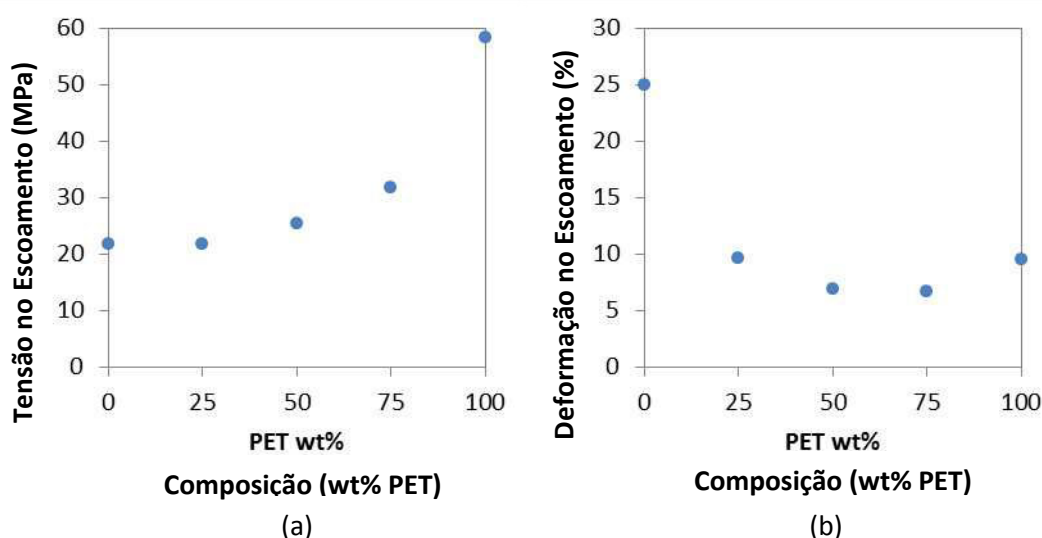
Analisando-se as curvas de torque para as misturas compatibilizadas com os dois aditivos, fixados na mesma base de concentração molar, após os 2 minutos iniciais de fusão do material, nota-se que a resposta dos dois compatibilizantes é muito parecida, dentro do erro experimental, independente do nível de compatibilização. Utilizando-se apenas a reometria de torque não é possível diferenciar a eficiência de compatibilização entre os dois aditivos. Outras técnicas quantitativas mais discriminativas devem ser empregadas. Deve-se notar a importância de se trabalhar com base molar em detrimento da mássica, pois esta elimina a aparente diferença de desempenho entre os compatibilizantes, conclusão que poderia ser erroneamente tirada observando-se o resultado do experimento inicial mostrado na Fig. 5.2. Por outro lado pode-se concluir que em todas as formulações ocorreu efeito de compatibilização reativa, visto que as curvas apresentaram valor de torque superior ao mostrado pela mistura não compatibilizada.

## 5.2 Propriedades Mecânicas das Blendas-Modelos

### 5.2.1 Blendas PET/HDPE não compatibilizadas

A Figura 5.4 mostra o comportamento mecânico das blendas PET/HDPE sem compatibilizantes durante os testes de resistência à tração. Em geral, blendas imiscíveis apresentam morfologia de duas fases, a qual consiste de uma matriz contínua e uma fase dispersa na forma de gotas. [30]

Isso é mais comum quando a composição da blenda está além da região de inversão de fases. A morfologia final é dependente de diversos parâmetros, como as condições de processamento, a razão PET/HDPE, a temperatura de cristalização dos componentes individuais e a razão de viscosidades. Além disso, os componentes podem cristalizar em diferentes taxas e de diferentes maneiras, levando a diferentes morfologias e, portanto diferentes propriedades finais. [42]



**Figura 5.4:** (a) Tensão no escoamento e (b) deformação no escoamento de blendas PET/HDPE vs. composição relativa.

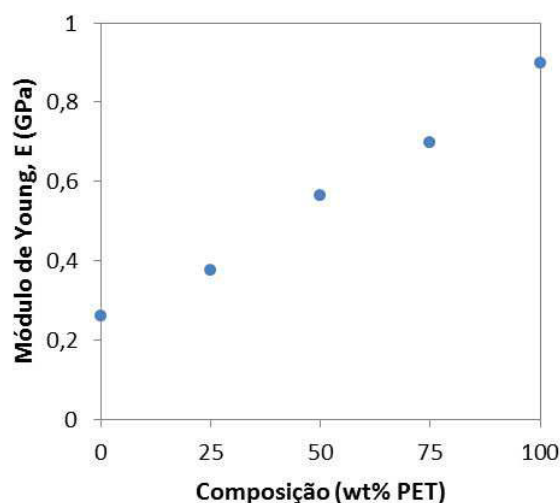
Como pode ser observado na Figura 5.4(a) a adição de HDPE tende a diminuir a tensão no escoamento da blenda. Isso pode ser explicado pelo fato do PET ser considerado um polímero relativamente frágil, o qual possui altos valores de tensão no escoamento. Assim, a adição de uma fase poliolefínica à matriz de PET faz com que ocorra uma diminuição da área ocupada por PET na seção transversal da blenda, diminuindo assim a tensão no escoamento. No



outro extremo, quando HDPE era a fase matriz, a adição de partículas rígidas de PET tende a aumentar a tensão no escoamento.

Outra possível explicação pode ser a redução da taxa de cristalização e o grau de cristalinidade pela formação da blenda. Isso se deve ao gasto de energia necessário para que a linha de frente de cristalização deforme as gotas de fase dispersa poliolefínica no estado fundido, na qual pode causar uma diminuição acentuada da taxa de crescimento dos esferulitos. [43]

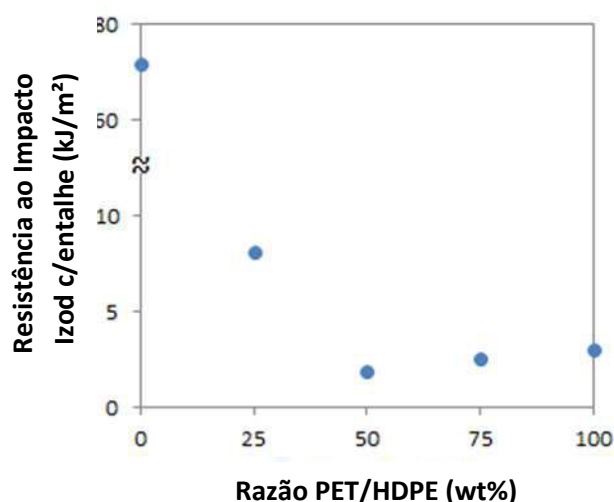
A Figura 5.4(b) mostra também um efeito deletério na deformação na ruptura das blendas PET/HDPE sem compatibilizante. O gráfico mostra um ponto de mínimo de 6,7 MPa, para uma composição de 75 partes de PET para 25 partes de HDPE. Esse resultado parece apresentar boa concordância com os resultados obtidos por Boutevin e colaboradores [44] em um estudo semelhante. Já o módulo de Young, por outro lado, apresentou uma redução praticamente linear com a adição de HDPE na blenda, tal como ilustrado pela Figura 5.5 a seguir.



**Figura 5.5:** Módulo de Young de blendas PET/HDPE vs. composição relativa.

A Figura 5.6 mostra as propriedades mecânicas de resistência ao impacto para os polímeros puros (HDPE e PET) e das blendas incompatíveis produzidas a partir deles. Como se observa, há um efeito deletério quando se produz blendas PET/HDPE sem a adição de agentes compatibilizantes, uma vez que a

propriedade de resistência ao impacto resultou em valores abaixo dos valores referência para os polímeros puros. De fato, notou-se a ocorrência de um ponto de mínimo na resistência ao impacto na composição 50/50. A esse fato atribui-se a possível formação da fase co-contínua da blenda, em que ambos os componentes (PET e HDPE) são fases matriz.

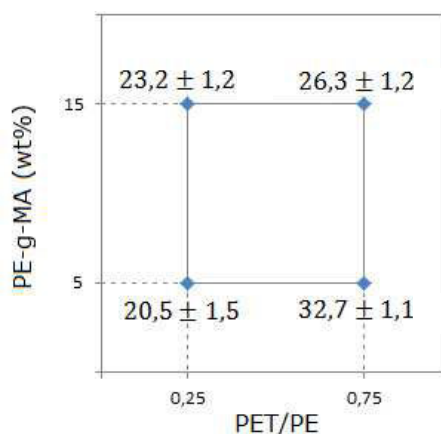


**Figura 5.6:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE em função da concentração relativa entre os dois componentes.

A produção de blendas permite que as propriedades dos produtos finais sejam moldadas/adaptadas para aplicações específicas. No entanto, essa situação é mais complexa quando aplicada para os casos de polímeros imiscíveis, uma vez que as propriedades desejáveis não são facilmente obtidas. Uma possível solução é a utilização de agentes compatibilizantes. Esses aditivos são responsáveis por aumentar a dispersão da segunda fase, da mesma maneira que aumentam também a adesão entre a fase matriz e fase dispersa. [45] Os compatibilizantes também afetam ambas a morfologia e a cristalização da blenda. Assim, uma vez que esses fatores estão fortemente relacionados com as propriedades finais dos produtos manufaturados, é importante estudar e compreender a influência dos compatibilizantes no comportamento físico-mecânico das blendas.

### 5.2.2 Blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA

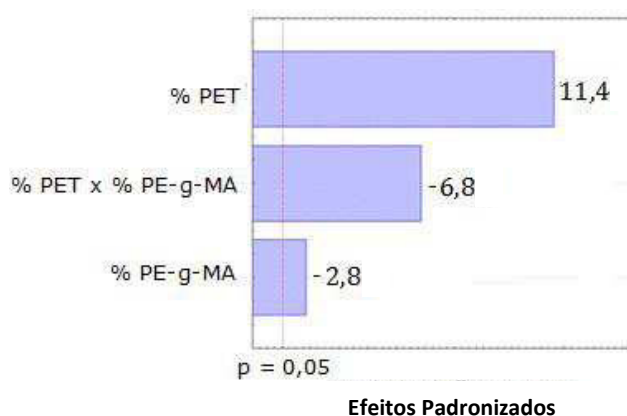
A Figura 5.7 mostra as previsões para os valores médios de tensão no escoamento para as blendas compatibilizadas com PE-g-MA. Em geral, a tensão no escoamento é prevista a aumentar com o aumento da fração de fase de PET nas blendas. De acordo com a Tabela 5.1, o efeito referente à concentração de PET (%PET) gira em torno de 7,4. Isso significa que quando a fração de PET aumenta de 25 para 75 wt%, a tensão no escoamento aumenta, em média, 7,4 MPa. Similarmente, também de acordo com a Tab. 5.1, quando a concentração de compatibilizante aumenta de 5 para 15 wt%, ocorre uma redução na tensão de escoamento de 2,2 MPa, em média. Adicionalmente, uma análise tipo Pareto foi realizada (Figura 5.8), onde se detectou que todos os efeitos mostraram-se como sendo estatisticamente significativos.



**Figura 5.7:** Valores médios previstos para tensão no escoamento (em MPa) com 2 fatores em 2 níveis. O modelo inclui: efeitos principais e efeito secundário (interação de 2ª ordem). Os erros foram estimados com base em um intervalo de confiança de 95%.

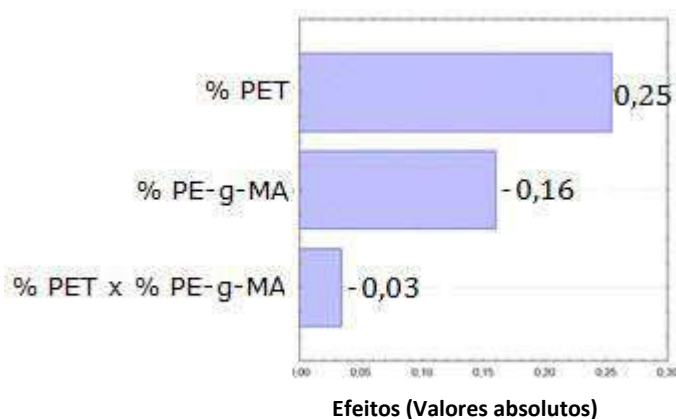
**Tabela 5.1:** Cálculo de efeitos (principais e de 2ª ordem) para tensão no escoamento de blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.

Extrusão No.	Codificados		Reais		Resposta Tensão no Escoamento (MPa)	Efeitos		
	Razão PET/HDPE	Comp.	Razão PET/HDPE	% Comp.		1	2	12
1	-1	-1	25	5	22,0	-22,0	-22,0	22,0
2	1	-1	75	5	33,7	33,7	-33,7	-33,7
3	-1	1	25	15	24,1	-24,1	24,1	-24,1
4	1	1	75	15	27,2	27,2	27,2	27,2
5	0	0	50	10	24,2	0	0	0
6	0	0	50	10	23,8	0	0	0
7	0	0	50	10	25,4	0	0	0
<b>Soma</b>						14,8	-4,4	-8,6
<b>Cálculo dos Efeitos</b>						<b>7,4</b>	<b>-2,2</b>	<b>-4,3</b>



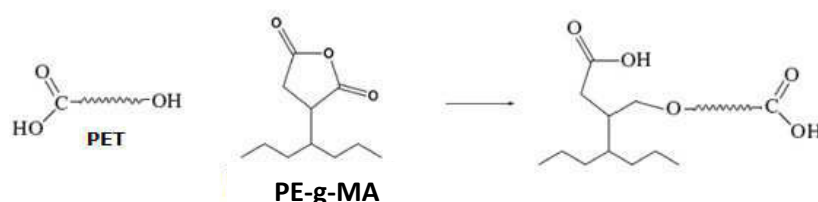
**Figura 5.8:** Gráfico de Pareto para efeitos padronizados de tensão no escoamento (MPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.

É interessante notar que, para esse caso em específico, a interação de segunda ordem entre as variáveis (%PET x %PE-g-MA) deu origem a um efeito de valor superior (em módulo) ao próprio efeito principal de % PE-g-MA. Isso pode estar relacionado com uma interação sinérgica entre as variáveis estudadas. Um comportamento oposto foi notado quando o módulo de Young (E) foi analisado. A Figura 5.9 mostra o gráfico de Pareto para os valores de E.



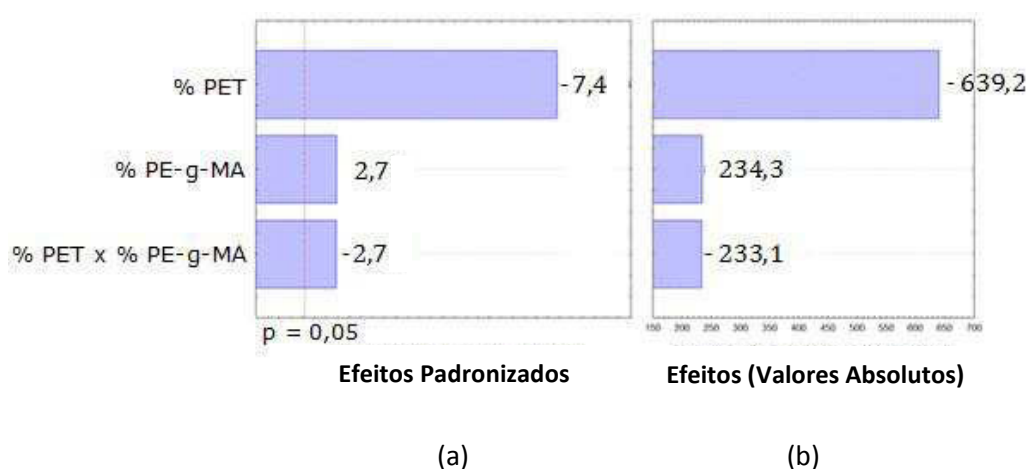
**Figura 5.9:** Gráfico de Pareto para os efeitos de módulo de Young (GPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.

Como se observa, a variável % PET teve um efeito de 0,25, enquanto a % PE-g-MA teve um efeito de -0,16. Isso significa que quando ocorre um aumento na fração de PET de 25 para 75 wt%, o módulo de elasticidade aumenta, em média, 0,25 GPa (ou seja, o material se torna mais rígido). Por outro lado, quando ocorre um aumento da concentração de PE-g-MA de 5 para 15 wt%, o valor do módulo diminui, em média, 0,16 GPa. Esse é um resultado coerente, uma vez que o compatibilizante PE-g-MA possui uma fase elastomérica que contribui para a diminuição do módulo de elasticidade. Além disso, os grupos succínicos do anel de anidrido maleico podem reagir com grupos hidroxílicos terminais do PET. Essa reação promove um ancoramento químico entre o poliéster e o compatibilizante. [46] Além disso, a fase de poliolefina do PE-g-MA possui afinidade pela fase de HDPE, permitindo seu ancoramento físico. A Figura 5.10 ilustra a reação de compatibilização entre grupos terminais hidroxílicos do PET com o anel succínico (anidrido maleico) do compatibilizante PE-g-MA.



**Figura 5.10:** Reação entre grupos terminais hidroxílicos do PET com anidrido maleico do compatibilizante PE-g-MA.

A Figura 5.11 mostra os gráficos de Pareto para os efeitos (padronizados e absolutos) para deformação na ruptura. Os dados indicam que todos os efeitos mostraram significância estatística sob um intervalo de confiança de 95% ( $p = 0,05$ ). Além disso, o aumento da razão PET/HDPE reduz a deformação na ruptura. Por outro lado, o aumento da concentração de PE-g-MA tende a aumentá-la devido sua característica elastomérica. Mais uma vez, a explicação reside no fato de que as cadeias macromoleculares do compatibilizante demandam mais tempo para se desemaranharem durante os testes de resistência à tração.

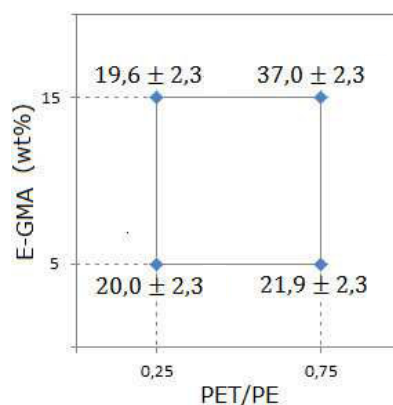


**Figura 5.11:** Gráfico de Pareto para (a) efeitos padronizados e (b) efeitos de deformação na ruptura (%) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.

### 5.2.3 Blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA

A Figura 5.12 mostra as predições dos valores médios para tensão no escoamento das blendas compatibilizadas com E-GMA. De maneira geral, como no caso do PE-g-MA, prevê-se um aumento da tensão no escoamento com o aumento da fração de PET nas blendas. De acordo com a Tabela 5.2, o efeito referente à concentração de PET (%PET) gira em torno de 9,6. O mesmo argumento é válido: quando a concentração de PET aumenta de 25 para 75 wt%, a tensão no escoamento aumenta, em média, 9,6 MPa. Por outro lado, quando a concentração do compatibilizante aumenta de 5 para 15 wt%, ocorre um aumento médio da tensão no escoamento de 7,3 MPa. Esse resultado difere dos valores observados para as blendas compatibilizadas com PE-g-MA, onde

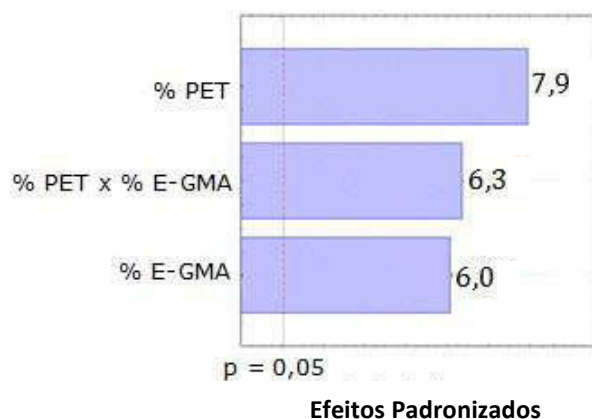
houve uma redução da tensão no escoamento com o aumento da concentração de compatibilizante. Uma análise de Pareto foi realizada (Figura 5.13) onde todos os efeitos mostraram ser estatisticamente significativos.



**Figura 5.12:** Valores médios preditos para tensão no escoamento (em MPa) com 2 fatores em 2 níveis. O modelo inclui: efeitos principais e efeito secundário (interação de 2ª ordem). Os erros foram estimados com base em um intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 5.2:** Cálculo de efeitos (principais e de 2ª ordem) para tensão no escoamento de blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.

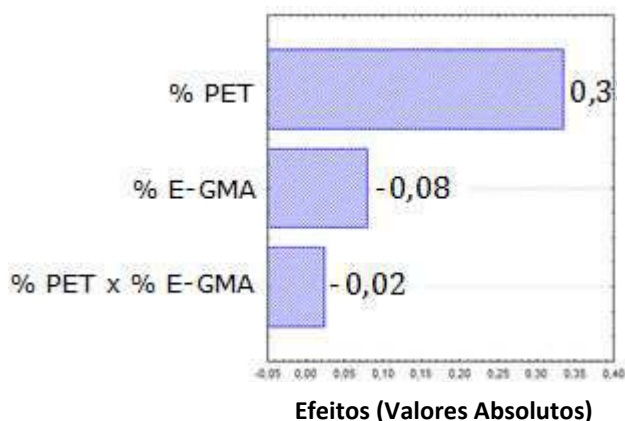
Extrusão No.	Codificados		Reais		Resposta Tensão no Escoamento (MPa)	Efeitos		
	Razão PET/HDPE	Comp.	Razão PET/HDPE	% Comp.		1	2	12
1	-1	-1	25	5	22,0	-22,0	-22,0	22,0
2	1	-1	75	5	24,0	24,0	-24,0	-24,0
3	-1	1	25	15	21,7	-21,7	21,7	-21,7
4	1	1	75	15	39,1	39,1	39,1	39,1
5	0	0	50	10	21,4	0	0	0
6	0	0	50	10	20,9	0	0	0
7	0	0	50	10	23,2	0	0	0
<b>Soma</b>						19,3	14,7	15,5
<b>Cálculo dos Efeitos</b>						9,6	7,3	7,7



**Figura 5.13:** Gráfico de Pareto para efeitos padronizados de tensão no escoamento (MPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.

De acordo com o gráfico de Pareto da Figura 5.13, a interação de segunda ordem parece ter um valor similar ao efeito principal. Isso significa que as variáveis são de fato interdependentes, i.e., o efeito de uma depende do nível da outra. Esse é um dos motivos pelo qual a análise multivariada desempenha um papel fundamental durante a avaliação dos dados obtidos experimentalmente.

Outra análise de Pareto foi feita (Figura 5.14), dessa vez para o módulo de Young, E. Como esperado, o aumento da fração de PET aumenta os valores de E. Por outro lado, E-GMA parece reduzir o módulo de elasticidade, porém essa redução é menos acentuada quando comparada às blendas compatibilizadas com PE-g-MA. A isso atribui-se as diferentes estruturas químicas dos compatibilizantes. A ausência de uma fração elastomérica no E-GMA faz com que a redução do módulo de Young seja menos pronunciada.

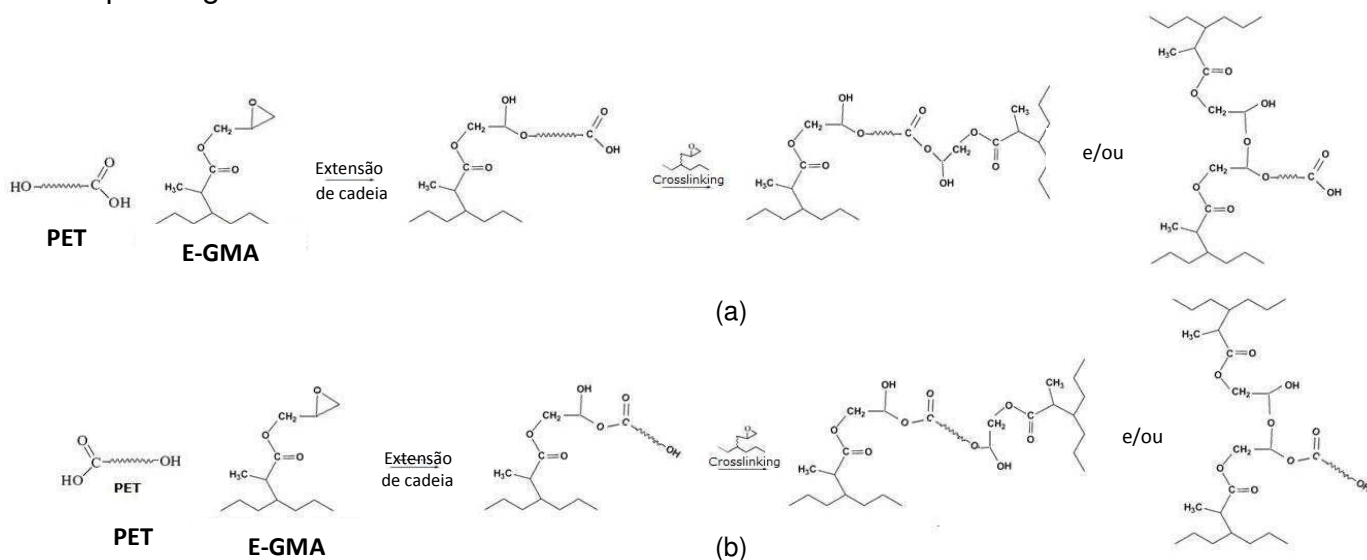


**Figura 5.14:** Gráfico de Pareto para os efeitos de módulo de Young (GPa) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.



Enquanto PE-g-MA é um compatibilizante enxertado, E-GMA é um compatibilizante do tipo copolimérico. Sua fração poliolefínica induz interação com a fase de HDPE, mas diferentemente do PE-g-MA, o grupo epóxido presente em sua estrutura pode reagir com ambas as funcionalidades reativas de PET, seja hidroxílica ou carboxílica.

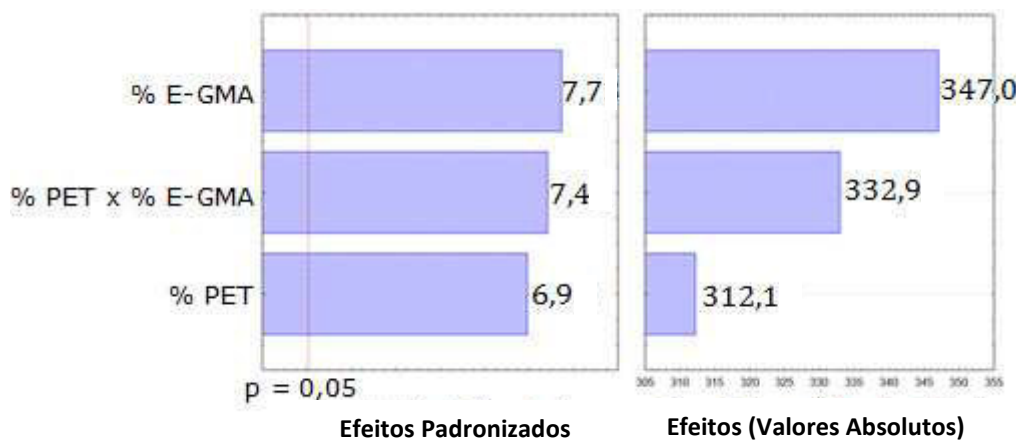
A presença de um copolímero que possua mútua afinidade entre as fases de poliéster e de poliolefina promove a redução do diâmetro das partículas de segunda fase, aumentando a adesão entre a fase matriz e fase dispersa. No entanto, o uso de copolímeros contendo grupos GMA sempre resulta em um aumento da viscosidade. [6] Isso provavelmente está atribuído à formação de transreações (*crosslinking*) durante a a mistura dos componentes como ilustrado pela Figura 5.15.



**Figura 5.15:** Reação de compatibilização entre grupos terminais reativos de PET com E-GMA e a subsequente formação de *crosslinking*. (a) Reação com grupos terminais do tipo carboxílicos (COOH) e (b) hidroxílicos (OH).

As reações de compatibilização ilustradas pela Figura 5.15 podem ocorrer simultaneamente, dando origem a complexas estruturas macromoleculares. Esse fato pode impactar diretamente nas propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas com E-GMA, como será detalhado posteriormente na seção 5.3.

A Figura 5.16 ilustra os gráficos de Pareto para a propriedade de deformação no escoamento. Como no caso das blendas compatibilizadas com PE-g-MA, os dados da Figura 5.16(a) indicam que todos os efeitos são estatisticamente significativos considerando um intervalo de confiança de 95% ( $p=0,05$ ). Todas as variáveis apresentaram níveis de significância similares. Ainda assim, de acordo com o gráfico de Pareto, a concentração de E-GMA aparentemente mostrou-se como sendo a variável mais significativa. O seu aumento de 5 para 15 wt% tende a aumentar a deformação no escoamento das blendas em média 347%. Isso está relacionado com a maior concentração de grupos reativos de E-GMA, em comparação com o compatibilizante de PE-g-MA.

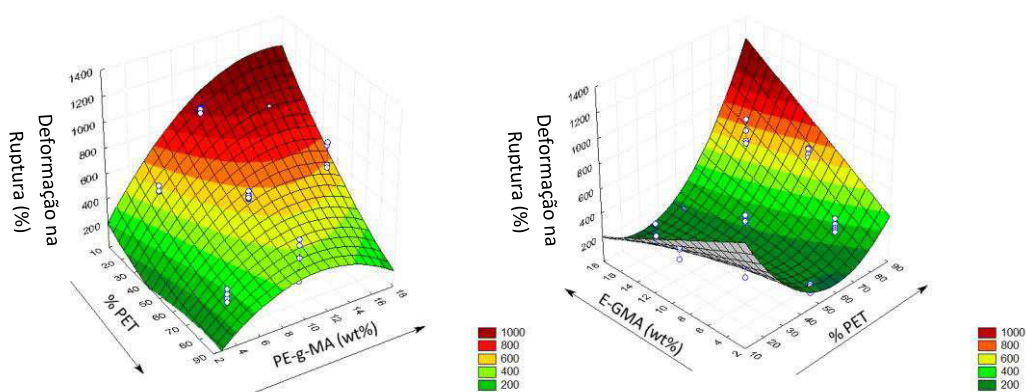


**Figura 5.16:** Gráfico de Pareto para (a) efeitos padronizados e (b) efeitos de deformação no escoamento (%) para blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.

## 5.3 Expansão Experimental

### 5.3.1 Propriedades de Tração para as Blendas-Modelos

Após executar e analisar o planejamento de experimentos do tipo 2<sup>2</sup> fatorial completo, realizou-se uma expansão experimental de maneira a refinar a sensibilidade dos dados. Um *design* do tipo composto central pôde ser obtido realizando-se os experimentos dos vértices do quadrado rotacionado da Figura 4.5. Assim, os experimentos adicionais permitiram a utilização da metodologia de superfície de resposta para realizar um escaneamento do comportamento físico-mecânico das blendas-modelos PET/HDPE compatibilizadas. A Figura 5.17 mostra os efeitos da razão PET/HDPE e da concentração dos compatibilizantes na deformação na ruptura das blendas.



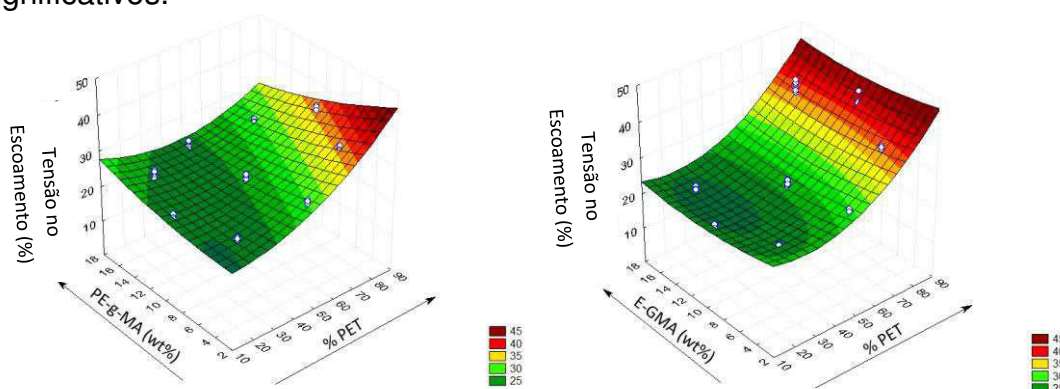
**Figura 5.17:** Superfícies de resposta para deformação na ruptura em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

De acordo com a Figura 5.17, as blendas compatibilizadas com PE-g-MA mostraram um maior valor de deformação na ruptura principalmente quando ambas as concentrações de HDPE e de compatibilizante foram mantidas altas. Já para as blendas compatibilizadas com E-GMA, altos valores de deformação na ruptura também foram obtidos quando a concentração do compatibilizante era alta, mas diferentemente do caso anterior, esse comportamento foi notado nos casos onde se tinha altas frações mássicas de PET ao invés de HDPE. Isso pode ser atribuído ao maior grau de conversão da reação de extensão de cadeia advinda da reação entre os grupos terminais reativos do PET com GMA. A extensão de cadeias aumenta a probabilidade de entrelaçamento entre as macromoléculas da blenda. Como consequência, as macromoléculas oferecerão maior resistência ao desmembramento, aumentando assim os valores de

deformação na ruptura. De fato, as reações de GMA com ambos os grupos terminais reativos de PET e o efeito de transreações como *crosslinking* já foram extensivamente reportadas na literatura.[3;14;22,23]

Já para o caso das blendas compatibilizadas com PE-g-MA, não há possibilidade de *crosslinking*. No entanto, a fase  $\alpha$ -olefínica do compatibilizante é miscível com a fase de HDPE que, nesse caso, é a fase matriz. Isso por um lado não deve gerar um ancoramento químico tão acentuado como no caso do E-GMA, mas em contrapartida, existe a possibilidade de ancoramento físico devido à miscibilidade dos dois componentes. Esse fato explica os maiores valores de deformação evidenciados para os casos onde se tinha HDPE como fase matriz.

Com relação aos valores de tensão no escoamento, pode-se dizer que estes foram bastante similares entre os dois compatibilizantes, como se observa na Figura 5.18. Um teste ANOVA foi realizado e indicou que as blendas compatibilizadas com E-GMA não mostraram significância estatística para a interação secundária (i.e., % E-GMA x % PET). No caso das blendas compatibilizadas com PE-g-MA, por outro lado, o teste ANOVA mostrou que todos os parâmetros (linear, quadrático e de interação) foram estatisticamente significativos.

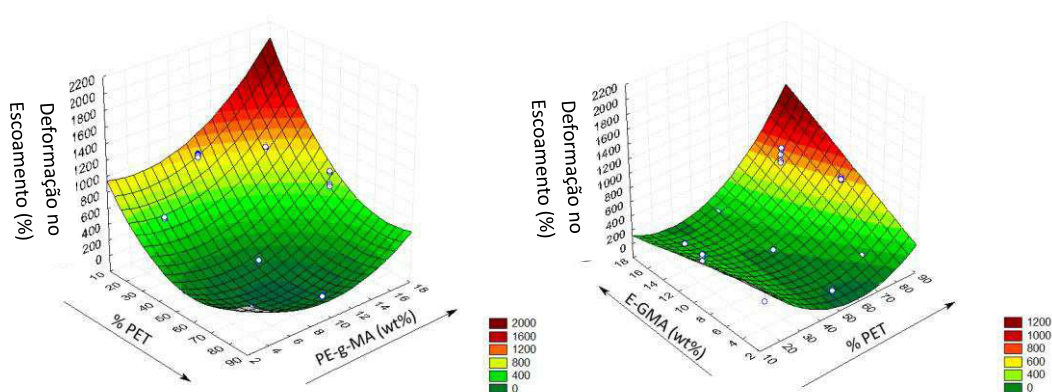


**Figura 5.18:** Superfícies de resposta para tensão no escoamento em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

De acordo com Barros Neto [38], os coeficientes do modelo de regressão obedecem a uma hierarquia onde na maioria dos casos os termos de ordem mais baixa são mais importantes do que os de ordem mais alta. Assim, os efeitos principais exercem uma maior influência na formulação do modelo, seguido pelas interações de 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> ordem. Por esse motivo, a superfície de

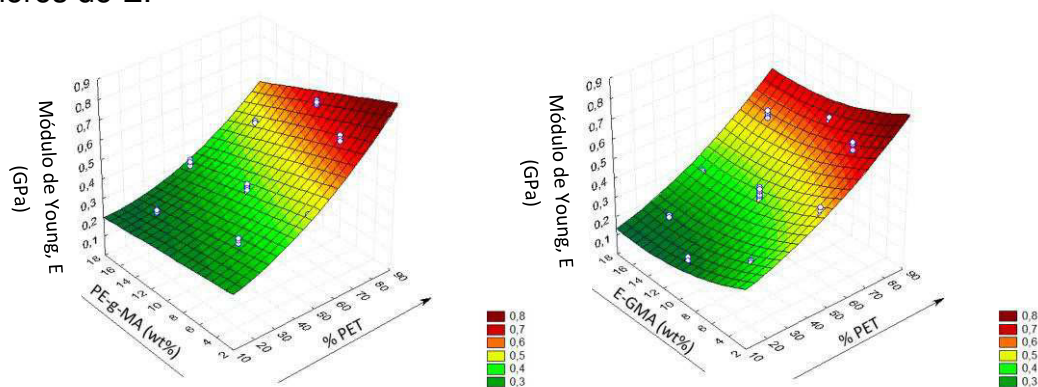
resposta é robusta a pequenas variações nos fatores, i.e., uma pequena variação nos fatores não causa variações abruptas na resposta.

A Figura 5.19 mostra que PE-g-MA é um melhor compatibilizante do ponto de vista de deformação no escoamento. Mais uma vez, esse efeito deve estar atribuído à natureza elastomérica do compatibilizante que aumenta a deformação das blendas. O compatibilizante E-GMA também mostrou bom desempenho, particularmente na região de altas concentrações de compatibilizante e alta razão PET/HDPE, seguindo o mesmo comportamento observado para a propriedade mecânica de deformação na ruptura (Fig. 5.17).



**Figura 5.19:** Superfícies de resposta para deformação no escoamento em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

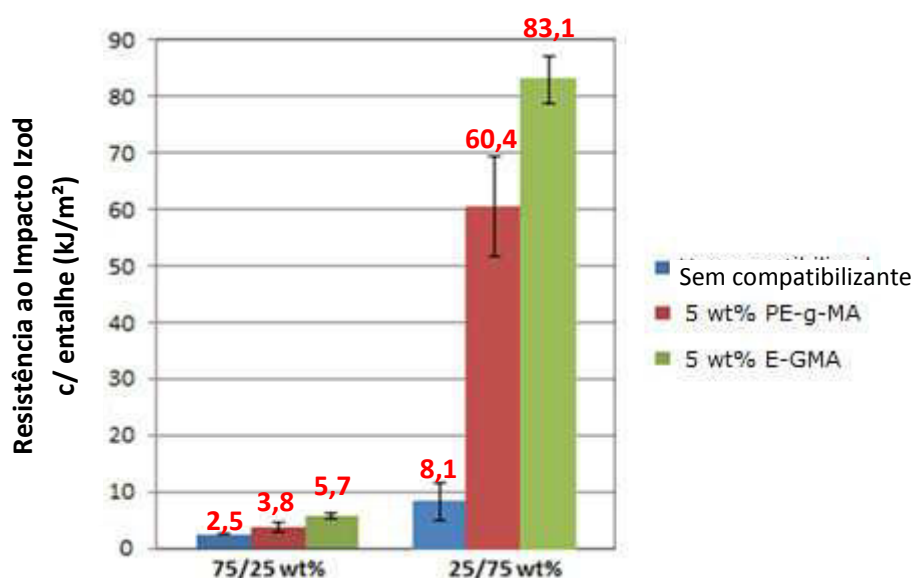
Os valores obtidos para módulo de Young das blendas foram similares entre os dois sistemas compatibilizados. A Figura 5.20 mostra que em ambos os casos, o módulo de elasticidade tende a um aumento com o aumento da fração de PET. Por outro lado, o aumento da concentração de compatibilizante reduz os valores de E.



**Figura 5.20:** Superfícies de resposta para módulo de Young em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

### 5.3.2 Propriedades de Impacto para as Blendas-Modelos

Com relação às propriedades de resistência ao impacto, pode-se dizer que estas tiveram uma sensível melhoria mesmo usando baixas concentrações de compatibilizantes. A Figura 5.21 mostra o efeito da adição de 5 wt% de PE-g-MA e E-GMA na propriedade de resistência ao impacto das blendas, em função da razão PET/HDPE.

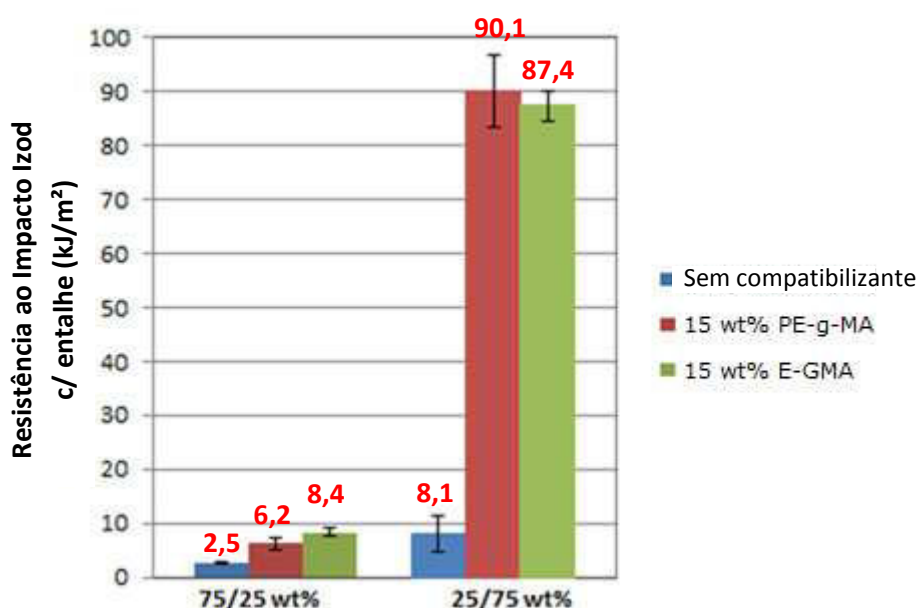


**Figura 5.21:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 5 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação.

Em ambas as composições de PET/HDPE testadas, existe uma clara tendência de aprimoramento das propriedades de impacto em relação às blendas não compatibilizadas. No entanto, observa-se um efeito mais pronunciado na composição 25/75. Enquanto na razão 75/25 os valores de energia aumentaram de 2,5 kJ/m<sup>2</sup> (não compatibilizada) para 3,8 e 5,7 kJ/m<sup>2</sup> para PE-g-MA e E-GMA, respectivamente, em 25/75 houve um salto nos valores das energias de 8,1 kJ/m<sup>2</sup> (não compatibilizada) para 60,4 e 83,1 kJ/m<sup>2</sup> para PE-g-MA e E-GMA, respectivamente. Esses valores representam um aumento de mais 645% (para PE-g-MA) e 926% (para E-GMA) na resistência ao impacto, com relação à blenda não compatibilizada. Trata-se, portanto de um resultado consideravelmente relevante, considerando que pôde ser obtido utilizando pequenas concentrações dos compatibilizantes (5 wt%).

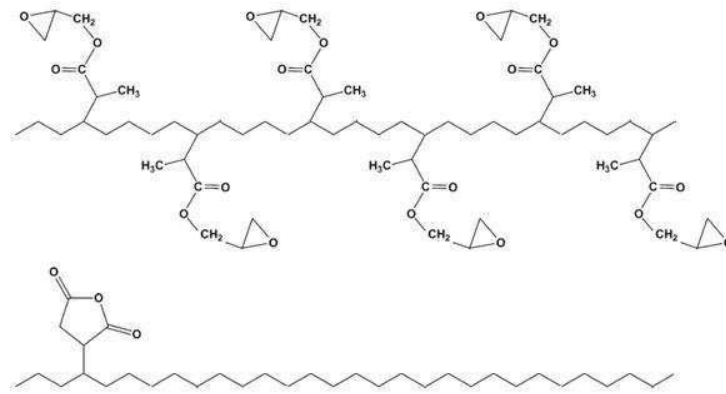


A Figura 5.22 mostra as mudanças na resistência ao impacto considerando uma concentração de 15 wt% dos dois diferentes tipos de compatibilizantes, nas razões de 75/25 e 25/75 de PET/HDPE. Como esperado, o gráfico é bastante similar ao apresentado pela Fig. 5.21. A principal diferença é que maiores concentrações de compatibilizantes aumentam ainda mais os valores de resistência ao impacto, especialmente na razão 75/25. Nesse caso, a adição de 15 wt% de PE-g-MA e 15 wt% de E-GMA aumenta os valores de resistência ao impacto de 2,5 kJ/m<sup>2</sup> para 6,2 e 8,4 kJ/m<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 5.22:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 15 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação.

Outra característica interessante mostrada na Figura 5.22 foi evidenciada na composição 25/75. Diferentemente do caso anterior, a adição de 15 wt% de PE-g-MA aparentemente produz blendas compatibilizadas com o mesmo desempenho mecânico do que àquelas compatibilizadas com 15 wt% de E-GMA. Esse resultado inesperado é atribuído à maior concentração de grupos reativos do E-GMA, o qual possui 8 wt% de grupos glicidilas, contra apenas 1 wt% de anidrido maleico no caso de PE-g-MA. A Figura 5.23 a seguir ilustra uma comparação da quantidade de grupos reativos disponíveis para os dois compatibilizantes, considerando uma quantidade normalizada de 15 meros de HDPE como referência.



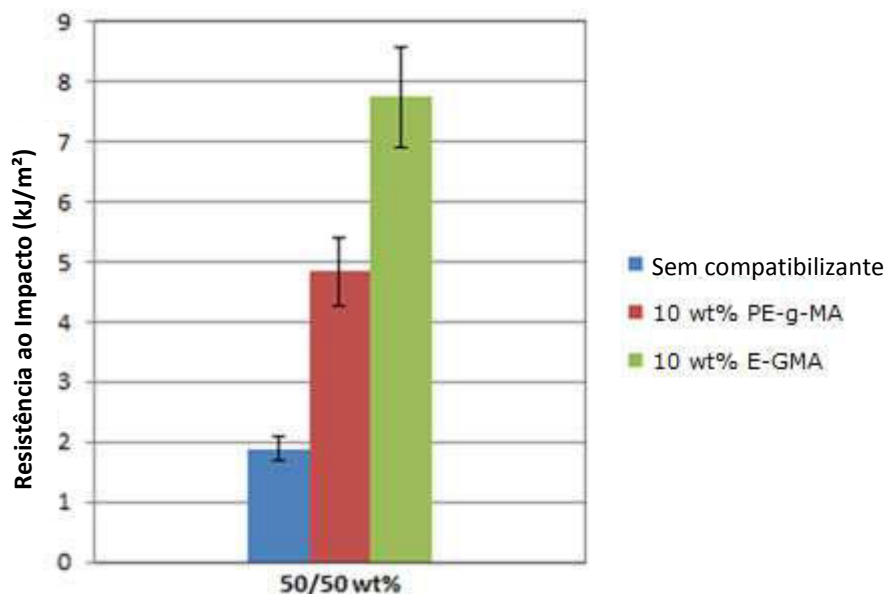
**Figura 5.23:** Comparação da quantidade de grupos funcionais reativos para E-GMA e PE-g-MA, considerando uma quantidade normalizada de 15 meros de HDPE como referência.

De acordo com a Figura 5.23, a cada 15 meros de HDPE, o compatibilizante E-GMA possui 6 grupos laterais reativos, contra apenas 1 mero de PE-g-MA. Logo, o número de sítios ativos para E-GMA é cerca de 6 vezes maior do que para PE-g-MA. Além disso, como mencionado previamente, é bem sabido que o GMA possui um anel epóxico que pode sofrer *crosslinking*. Quanto mais concentrado o compatibilizante, maiores serão as chances de ocorrência de reações paralelas, como indicado previamente pela Figura 5.15 que, por sua vez, afetam negativamente as propriedades físico-mecânicas. Por outro lado, PE-g-MA não sofre processo de *crosslinking* por conta da reatividade do anel succínico do anidrido maleico que reage apenas com as pontas hidroxílicas terminais de PET. Por esse motivo, pode-se dizer que E-GMA possui um efeito negativo quando usado em altas concentrações, razão pela qual não apresentou um desempenho consideravelmente superior às blendas com PE-g-MA na razão 25/75.

O gráfico da Figura 5.24 mostra os valores de resistência ao impacto considerando blendas com uma concentração de compatibilizante de 10 wt% e razão PET/HDPE de 50/50. Em geral, como nos casos anteriores, a adição de 10 wt% de ambos os compatibilizantes aumentou a resistência ao impacto das blendas. As energias aumentaram de 1,9 kJ/m<sup>2</sup> para as blendas sem compatibilizante para 4,8 e 7,7 kJ/m<sup>2</sup> para as blendas compatibilizadas com PE-g-MA e E-GMA, respectivamente. Este comportamento está relacionado com a



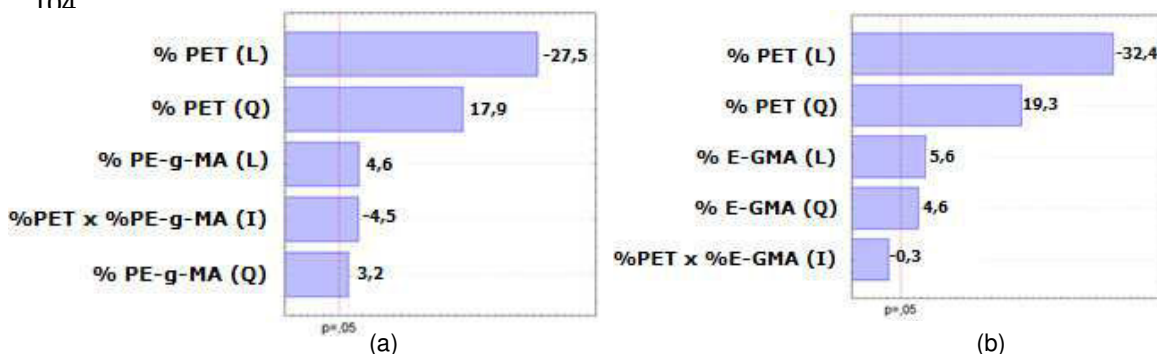
tendência geral de compatibilizantes em dificultar a formação de fase co-contínua, devido a redução de energia interfacial. [47]



**Figura 5.24:** Resistência ao impacto de blendas PET/HDPE compatibilizadas com 10 wt% de cada compatibilizante. A blenda não-compatibilizada também é mostrada para comparação.

Além disso, é esperado que as blendas compatibilizadas produzam estrutura co-contínua mais fina do que a as blendas não compatibilizadas. De fato, a fase co-contínua é instável e geralmente evolui para uma morfologia do tipo matriz-fase dispersa. Embora essas tendências sejam bem conhecidas, um melhor entendimento de como os compatibilizantes agem durante a formação da morfologia co-contínua precisa ser mais bem explorado. [47]

Apesar de serem bem representados com gráficos de barras, os valores de resistência ao impacto poderiam ser melhores visualizados utilizando RSM, a qual permite análise multivariada de dados. Portanto, assim como nos testes de resistência à tração, um teste ANOVA foi feito de maneira a calcular a significância estatística de ambos os modelos gerados pela RSM. Os resultados desse teste estão sumarizados na Figura 5.25.

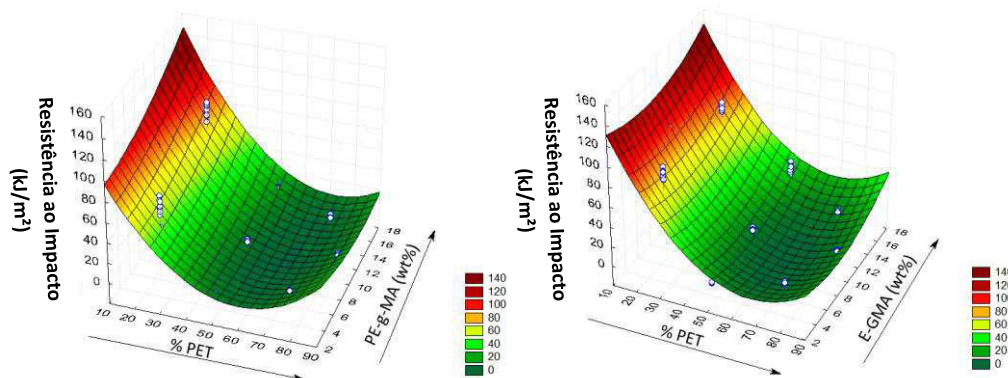


**Figura 5.25:** Gráficos de Pareto para blendas PET/HDPE compatibilizadas com (a) PE-g-MA e (b) E-GMA. Os termos entre parênteses indicam os coeficientes lineares (L), quadráticos (Q) e de interação (I).

De acordo com a Figura 5.25(a), todos os coeficientes do modelo baseado em PE-g-MA foram estatisticamente significativos. Na Figura 5.25(b), no entanto, o coeficiente de interação (%PET x %E-GMA) não mostrou significância estatística, uma vez que seu valor se encontra abaixo da valor limite (linha vermelha) para um intervalo de confiança de 95% ( $p=0,05$ ). Por esse motivo, o coeficiente de interação foi eliminado do cálculo da equação de regressão que descreve o modelo. Os coeficientes de regressão para ambos os modelos são mostrados nas Eq. 5.1 e 5.2 a seguir, onde  $x$  corresponde à fração relativa de PET (em wt%),  $y$  corresponde à concentração de compatibilizante (em wt%) e  $z$  é a resposta, nesse caso, resistência ao impacto (em  $\text{kJ/m}^2$ ). A superfície de resposta para os modelos também é representada pela Figura 5.26.

$$z = -4,32x + 0,037x^2 - 0,45y + 0,16y^2 - 0,055xy + 135,4 \quad (5.1)$$

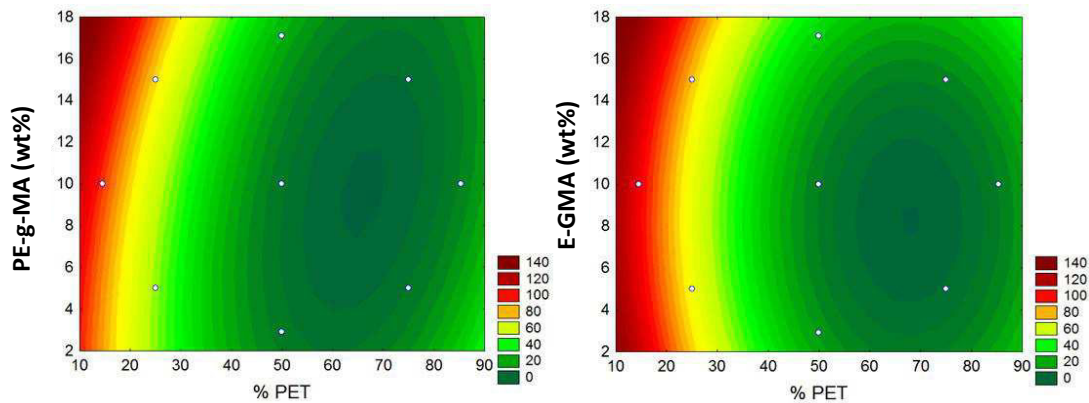
$$z = -5,08x + 0,038x^2 - 4,48y + 0,27y^2 + 186,2 \quad (5.2)$$



**Figura 5.26:** Superfície de resposta de resistência ao impacto em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

Em termos gerais, a Figura 5.26 mostra que ambos compatibilizantes tiveram superfícies semelhantes. Deve-se atentar à característica de que o aumento da concentração de compatibilizante obviamente aumenta a resistência ao impacto; no entanto, esse aumento depende da razão PET/HDPE considerada. Quando se trabalha com matriz de PET, o aumento da concentração de compatibilizante parece ter uma menor influência na resistência ao impacto do que no caso onde se tem matriz de HDPE. Isso é uma evidência direta de que ambas as variáveis interagem entre si.

Também de acordo com a Figura 5.26, E-GMA parece ser mais efetivo em altas frações de PET. Por outro lado, em altas concentrações de HDPE, tanto E-GMA quanto PE-g-MA parecem ter comportamentos similares, especialmente em regiões de altos teores de compatibilizante. Uma vez que ambos compatibilizantes apresentaram desempenhos semelhantes, do ponto de vista econômico é mais vantajoso escolher um compatibilizante menos concentrado, porém com um menor custo (PE-g-MA) do que um compatibilizante mais concentrado e obviamente mais caro (E-GMA). Vale ressaltar, no entanto, que a resistência ao impacto depende da razão PET/HDPE que está sendo considerada. Por exemplo, em pequenas concentrações de compatibilizante (2 wt%) e matriz de HDPE (10/90), o modelo prevê um maior desempenho do E-GMA em relação ao PE-g-MA. Independentemente de qual compatibilizante é mais vantajoso de uma perspectiva econômica, a característica mais importante é que ambas as superfícies exibiram um ponto de mínimo na região do co-contínuo, como pode ser observado nas superfícies de contorno mostradas na Figura 5.27.

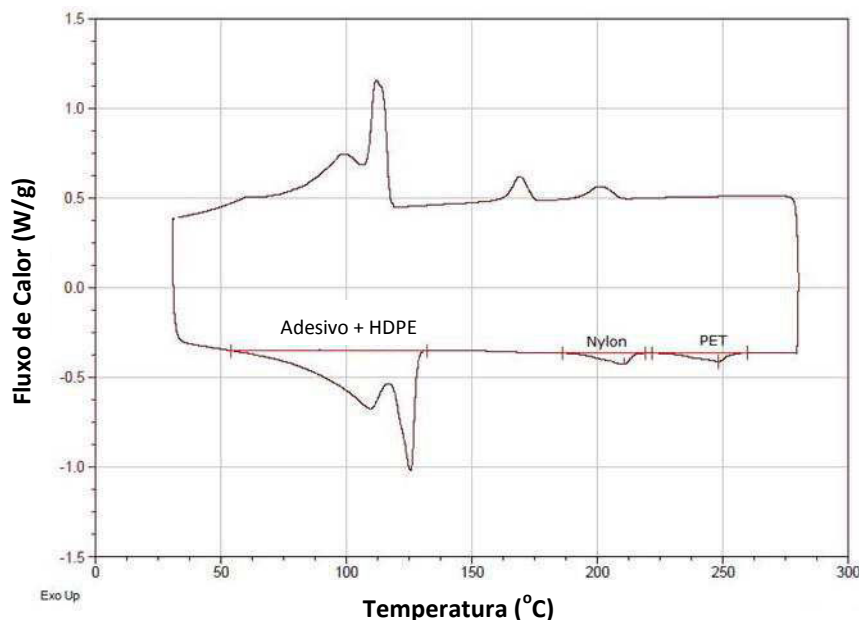


**Figura 5.27:** Superfície de contorno para resistência ao impacto em função da razão PET/HDPE, tipo e concentração de compatibilizante.

A Figura 5.27 mostra que as blendas compatibilizadas com PE-g-MA são previstas a ter um ponto de mínimo na região com razão PET/HDPE de 65/35 com 10 wt% de compatibilizante. Já para as blendas compatibilizadas com E-GMA, o modelo prevê que um ponto de mínimo é esperado por volta de 70/30 com 8 wt% de compatibilizante. Conclui-se, portanto que de acordo com os comportamentos previstos pelos modelos, ambas as regiões verde-escuras da Figura 5.27 devem ser evitadas, uma vez que elas apresentaram menores valores de resistência ao impacto.

#### 5.4 Caracterização térmica dos filmes multicamadas pós-industriais.

A Figura 5.28 mostra o termograma de uma amostra das aparas dos filmes multicamadas. Como se vê, há dois picos característicos por volta de 130°C e 250°C que são atribuídos, respectivamente, à fusão dos componentes HDPE e PET. Detectou-se também um pico endotérmico por volta de 110°C. Esse pico é referente ao pico de fusão dos adesivos presentes na estrutura, que tipicamente são confeccionados a partir de polietileno de baixa densidade (LDPE). Diferentemente do que era esperado, detectou-se um pico endotérmico por volta de 210°C. Esse pico atribui-se a pequenas frações de nylon 6 presentes nas aparas que atuam como material barreira para a embalagem.



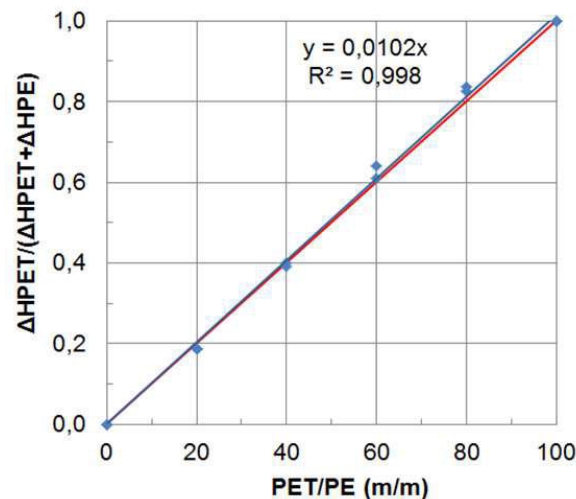
**Figura 5.28:** Termograma de DSC para uma amostra das aparas plásticas pós-industriais de filmes multicamadas.

Uma vez que se trabalhou com aparas plásticas de dois diferentes tipos (vide Figura 4.2), realizou-se um teste *t* de maneira a detectar a existência de diferença estatística e de composição dentre as amostras. O resultado desse teste pode ser encontrado como Anexo C, ao final desse texto. Como resultado desse teste, foi possível demonstrar que não existe diferença estatística e de composição entre as duas amostras. Conclui-se, portanto que as amostras diferem apenas na tonalidade do pigmento utilizado para fabricação da embalagem (no caso, verde-água ou lilás). A Tabela 5.3 sumariza os resultados obtidos pelas corridas de DSC.

**Tabela 5.3:** Resultados de picos de fusão de DSC para as aparas plásticas pós-industriais de filmes multicamadas.

Amostras	$\Delta H$ Nylon (J/g)	$\Delta H$ PET (J/g)	$\Delta H$ HDPE (J/g)	$\Delta H_{PET}/(\Delta H_{Nylon} + \Delta H_{PET} + \Delta H_{PE})$
1	4,69	4,08	78,42	0,23
2	4,39	4,03	82,74	0,22
3	4,23	4,22	80,55	0,24
4	4,05	4,03	80,85	0,23
5	4,35	3,97	80,33	0,22
6	4,06	4,07	79,07	0,23
7	4,13	4,55	89,98	0,23
<b>Média</b>	4,27	4,13	81,71	<b>0,23</b>
<b>Variância</b>	0,05	0,04	15,21	$2,7 \cdot 10^{-5}$
<b>Desv-pad.</b>	0,23	0,20	3,90	$5,2 \cdot 10^{-3}$

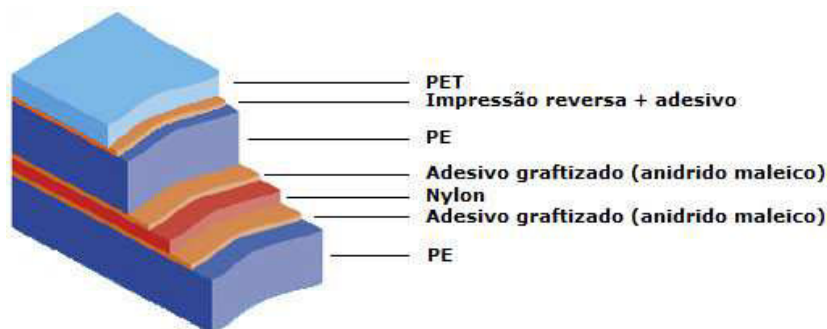
Considerando que o nylon presente na estrutura irá desempenhar o mesmo papel do PET durante a reação de compatibilização (i.e., ambos irão reagir com os compatibilizantes, embora em taxas diferentes), pode-se utilizar a curva de calibração para estimar a fração total “reativa” (i.e., PET+nylon) presente na estrutura. A Figura 5.29 ilustra a curva de calibração obtida para as blendas-modelos de PET/HDPE. A regressão apresentou um alto valor de coeficiente  $R^2$ , indicando bom ajuste da curva aos pontos experimentais.



**Figura 5.29:** Curva de calibração para as blendas-modelos PET/HDPE.

Substituindo o valor da média populacional de 0,23 (valor destacado em negrito na Tab. 5.3) na equação da curva de calibração ( $y = 0,0102x$ ) obtém-se um valor de  $x$  igual a 22,5. Isso significa que os filmes multicamadas contêm aproximadamente 22,5 wt% de conteúdo reativo, o qual é dividido entre os componentes de PET e de nylon. O restante (77,5 wt%) é atribuído à fase de HDPE.

De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, a composição real dos filmes multicamadas gira em torno de 70 wt% de HDPE, 10 wt% de PET, 10 wt% de nylon e o remanescente é dividido entre adesivos e tintas. A Figura 5.30 ilustra uma proposta da possível estrutura do material multicamadas tomando como base os dados obtidos de caracterização térmica. Baseado nesses dados pôde-se estimar em qual faixa da fração PET/HDPE o modelo desenvolvido iria se encontrar antes de dar início ao reprocessamento das aparas pós-industriais.

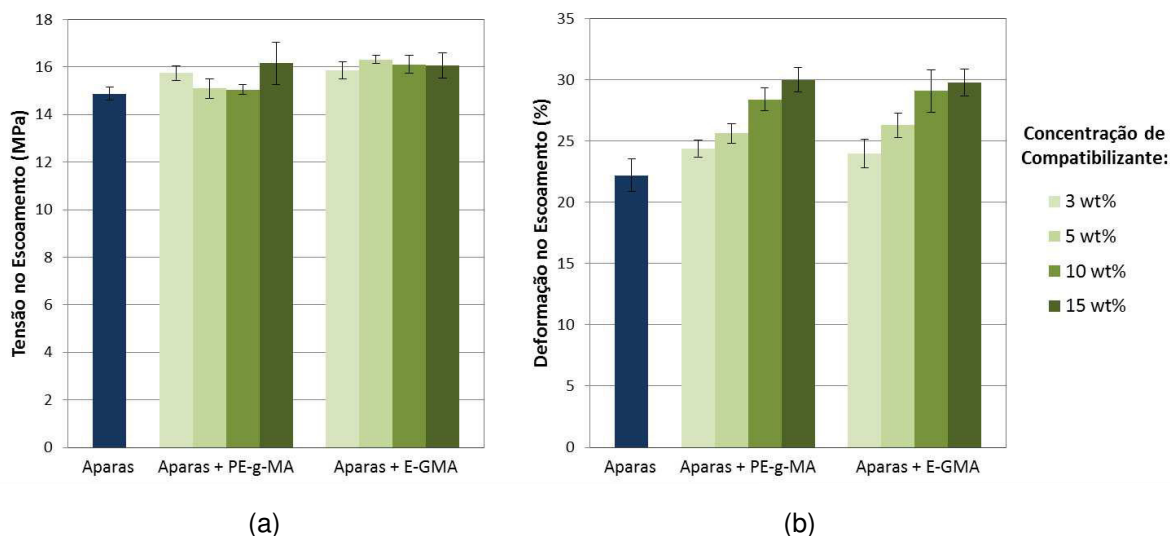


**Figura 5.30:** Estrutura proposta para as embalagens flexíveis *stand-up pouches* do tipo multicamadas.

## 5.5 Reprocessamento das aparas dos filmes multicamadas pós-industriais.

### 5.5.1 Propriedades mecânicas das aparas plásticas compatibilizadas

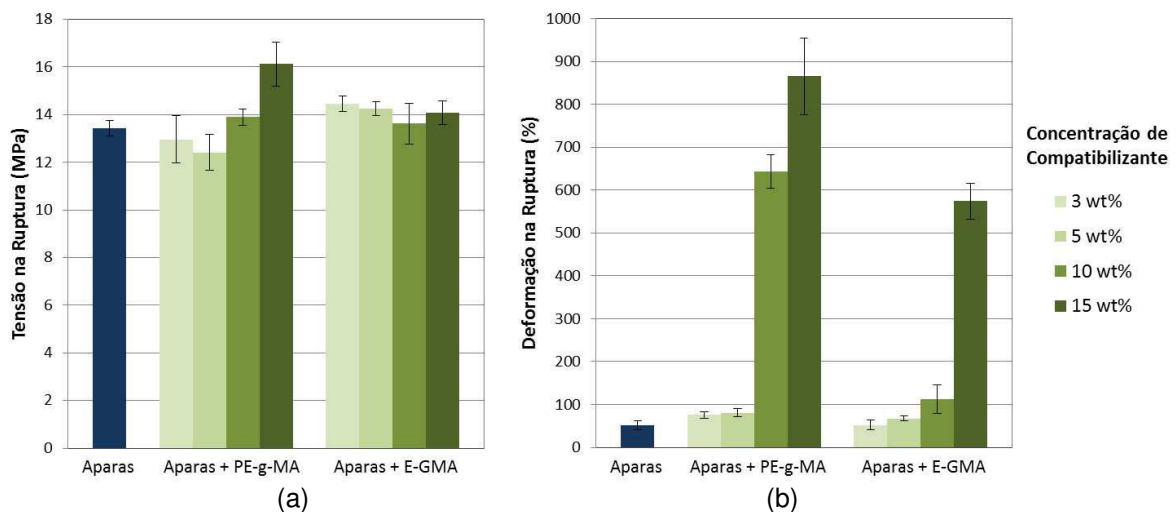
A Figura 5.31 mostra as propriedades físico-mecânicas de tensão e deformação no escoamento para as aparas plásticas recicladas considerando diferentes concentrações de compatibilizantes.



**Figura 5.31:** Comportamento físico-mecânico para as aparas plásticas puras e compatibilizadas. (a) Tensão no escoamento e (b) deformação no escoamento.

De acordo com os dados da Figura 5.31(a), a tensão no escoamento parece não sofrer muita influência pela presença de diferentes concentrações dos compatibilizantes, embora todas as aparas compatibilizadas tenham apresentado maior valor para essa propriedade em comparação com as aparas

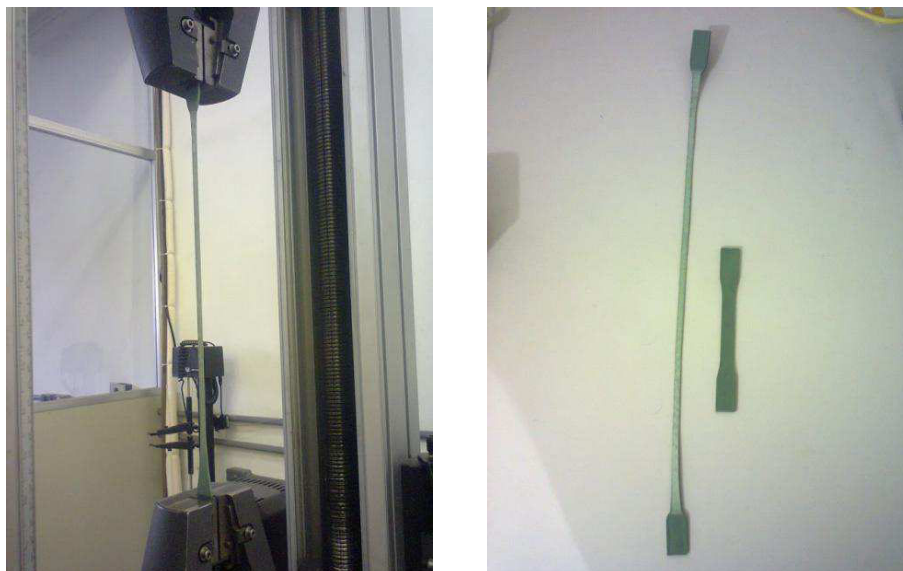
sem compatibilizante. A deformação no escoamento, por outro lado, aparentemente sofre um aumento com a elevação da concentração dos compatibilizantes. Além disso, ambos os compatibilizantes tiveram um desempenho bastante semelhante com relação a essa propriedade, apesar dos diferentes tipos e quantidades de grupos reativos disponíveis para a reação de compatibilização, tal como mencionado nas seções anteriores. A Figura 5.32 mostra o comportamento das aparas compatibilizadas quando os corpos de prova alcançaram o ponto de ruptura.



**Figura 5.32:** Comportamento físico-mecânico para aparas puras e compatibilizadas. (a) Tensão na ruptura e (b) deformação na ruptura.

Como se observa, a tensão na ruptura tende a aumentar com o aumento da concentração de PE-g-MA, enquanto permanece praticamente constante para as aparas compatibilizadas com E-GMA. Por outro lado, a deformação na ruptura aumentou significativamente para as aparas compatibilizadas com PE-g-MA. O uso de PE-g-MA aumentou a deformação na ruptura de 50,5% para as aparas puras para 643,3 e 865,2% para as aparas compatibilizadas com 10 e 15 wt%, respectivamente. A Figura 5.33 a seguir ilustra a deformação experimentada pelo material reciclado compatibilizado com 15 wt% de PE-g-MA durante o teste de tração.

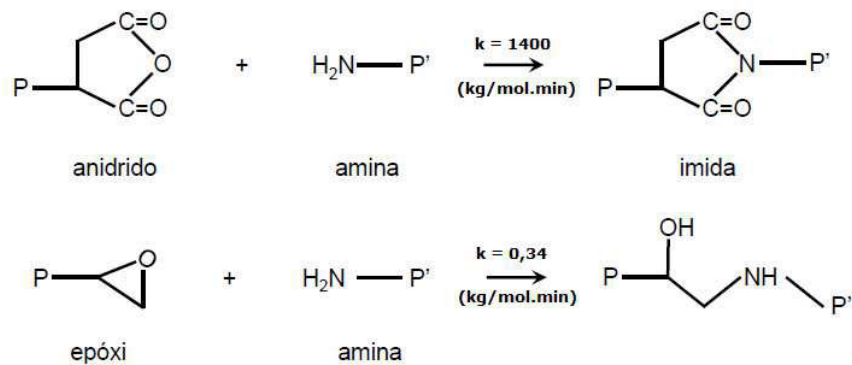




**Figura 5.33:** Aparas compatibilizadas com 15 wt% de PE-g-MA durante ensaio de resistência à tração e após o término do ensaio.

Diferentemente do esperado, E-GMA não teve um desempenho tão acentuado quanto PE-g-MA. De fato, a adição de 15 wt% de E-GMA aumentou a deformação na ruptura de 50,5 para 574,2%, que é um valor inferior em relação ao encontrado com apenas 10 wt% de PE-g-MA.

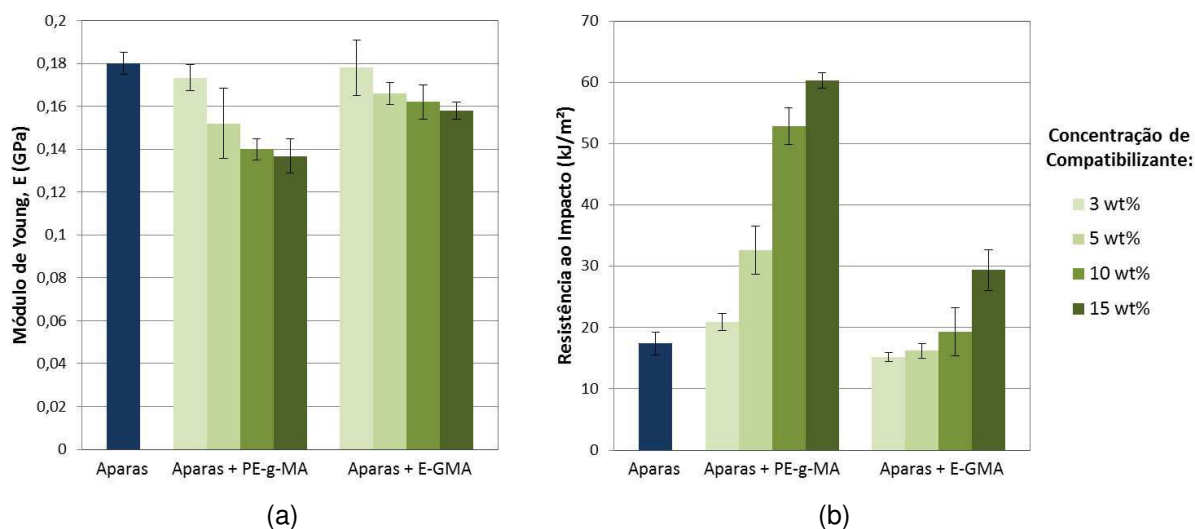
O melhor desempenho de PE-g-MA possivelmente está associado à presença de nylon na estrutura das aparas. Como evidenciado por Macosko e colaboradores [45], os grupamentos aminas terminais de nylon reagem rapidamente com anéis succínicos do anidrido maleico, com constante cinética  $k$  por volta de  $10^3$  kg/mol.min. Essa reação, que também fora reportada por Hage Jr E., Pessan L.A. e colaboradores [48], leva à formação de uma imida, que é um grupo funcional caracterizado por duas carbonilas ligadas ao mesmo átomo de nitrogênio. Em contraste, reações de grupos aminas com anéis epóxidos do GMA também podem ocorrer, porém a uma taxa muito menor ( $k = 0,34$  kg/mol.min). A Figura 5.34 a seguir ilustra essas duas reações mencionadas.



**Figura 5.34:** Reação entre o grupo carboxílico do anidrido maleico e o grupo amino terminal do nylon, levando a formação de imida.

Em outras palavras, a reação entre o PE-g-MA e o nylon ocorre preferencialmente, quando em comparação com E-GMA. Se essa característica cinética for levada em consideração, PE-g-MA irá compatibilizar primeiramente o nylon e subsequentemente o PET. Quando a concentração de PE-g-MA é pequena (3 ou 5 wt%), a reação de compatibilização ocorrerá preferencialmente com o nylon, deixando o componente de PET incompatível, o que resulta em baixas propriedades físico-mecânicas. Por outro lado, quando PE-g-MA encontra-se em quantidades suficientes (10 ou 15 wt%), ele irá compatibilizar tanto a fase de nylon quanto a fase de PET. Isso explica porque a Figura 5.32(b) apresentou um súbito aumento quando variou-se a concentração de 5 para 10 wt% de PE-g-MA. O mesmo argumento é válido para E-GMA, exceto que nesse caso os grupos glicidilas irão reagir preferencialmente com os grupos terminais do tipo COOH do PET. [49] Apesar da reação com o nylon ser cineticamente desfavorável, se E-GMA estiver presente em quantidades suficientes, a competição das reações entre nylon, GMA e PET pode ser superada. Esse comportamento também pode ser observado na Figura 5.32(b) quando se aumenta a concentração do compatibilizante. No entanto, deve-se sempre ter em mente o efeito depreciativo de transreações do tipo *crosslinking* nas propriedades mecânicas finais. Todos esses fatores ajudam a explicar os motivos pelos quais E-GMA não apresentou desempenho equivalente ao PE-g-MA na compatibilização das aparas multicamadas.

A Figura 5.35(a) apresenta o módulo de Young,  $E$  para as aparas compatibilizadas. Como esperada, a adição de ambos compatibilizantes reduzem o módulo de elasticidade. Quanto maior a concentração de compatibilizante, menores os valores de  $E$ . Além disso, a redução no módulo de Young parece ser ligeiramente mais pronunciada para as aparas compatibilizadas com PE-g-MA do que as aparas compatibilizadas com E-GMA. Esses resultados parecem estar seguindo boa concordância com os gráficos de Pareto mostrados previamente nas Figura 5.9 e Figura 5.14, onde o PE-g-MA foi responsável por uma redução mais acentuada do módulo de Young do que o E-GMA.



**Figura 5.35:** Comportamento físico-mecânico para aparas puras e compatibilizadas. (a) Módulo de Young,  $E$  e (b) resistência ao impacto.

A Fig. 5.35(b) mostram os resultados de resistência ao impacto para as blendas compatibilizadas. Mais uma vez, as aparas compatibilizadas com PE-g-MA apresentaram um melhor desempenho. Isso também deve estar relacionado à presença da poliamida e o seu efeito sinérgico citado anteriormente. A utilização de 15 wt% de PE-g-MA aumentou a resistência ao impacto em mais de 250% com relação às aparas sem compatibilizante. Já a utilização de 15 wt% de E-GMA, por outro lado, apenas dobrou os valores de resistência ao impacto. Araújo e colaboradores [50], também reportaram um aumento nas propriedades de impacto em blendas do tipo poliamida/ABS compatibilizada com metacrilato de glicidila (MMA-GMA) e anidrido maleico (MMA-MA). Os autores conseguiram

obter boas propriedades de impacto para ambos os sistemas estudados, porém somente a blenda compatibilizada com anidrido maleico apresentou super-tenacidade na temperatura ambiente.

### 5.5.2 Comparação das propriedades mecânicas das blendas-modelos com as blendas das aparas.

Até o momento, desenvolveram-se modelos para propriedades mecânicas baseados em diversas blendas-referências binárias do tipo PET/HDPE. Esses modelos foram então testados em uma situação real, considerando as blendas produzidas a partir das aparas de filmes multicamadas. As Tabela 5.4 e Tabela 5.5 mostram os resultados obtidos para esse teste.

**Tabela 5.4:** Valores de propriedades mecânicas reais vs previstas pelo modelo binário de blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA.

Propriedades Mecânicas	Aparas + 3 wt% E-GMA		Aparas + 5 wt% E-GMA		Aparas + 10 wt% E-GMA		Aparas + 15 wt% E-GMA		Equação de Regressão (Considerando um intervalo de confiança de 95%)
	Valores Médios		Valores Médios		Valores Médios		Valores Médios		
	Previsto	Real	Previsto	Real	Previsto	Real	Previsto	Real	
Deformação na Ruptura (%)	656,4	52,3	589,6	66,9	422,6	112,1	255,6	574,2	$z = -39,7x + 0,3x^2 - 51,4y + 1,2xy + 1284,6$
Tensão no Escoamento (MPa)	23,8	15,9	22,9	16,3	21,6	16,1	21,9	16,1	$z = -0,3x + 0,005x^2 - 0,7y + 0,03y^2 + 29,0$
Módulo de Young, E (GPa)	0,26	0,18	0,21	0,17	0,13	0,16	0,10	0,16	$z = 0,002x + 3,9 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,03y + 9,2 \cdot 10^{-4}y^2 + 0,3$
Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	107,9	15,2	103,7	16,2	103,7	19,3	118,7	29,4	$z = -5,1x + 0,04x^2 - 4,5y + 0,3y^2 + 186,2$

**Tabela 5.5:** Valores de propriedades mecânicas reais vs previstas pelo modelo binário de blendas PET/HDPE compatibilizadas com PE-g-MA.

Propriedades Mecânicas	Aparas + 3 wt% PE-g-MA		Aparas + 5 wt% PE-g-MA		Aparas + 10 wt% PE-g-MA		Aparas + 15 wt% PE-g-MA		Equação de Regressão (Considerando um intervalo de confiança de 95%)
	Valores Médios		Valores Médios		Valores Médios		Valores Médios		
	Previsto	Real	Previsto	Real	Previsto	Real	Previsto	Real	
Deformação na Ruptura (%)	289,9	75,7	520,1	77,3	931,1	643,3	1107,1	865,2	$z = -8,2x + 0,06x^2 + 161,7y - 4,7y^2 - 0,6xy - 16,4$
Tensão no Escoamento (MPa)	22,38	15,7	22,3	15,1	21,3	15,1	19,3	16,2	$z = -0,001x + 0,003x^2 + 0,04y - 0,02y^2 - 0,02xy + 21,6$
Módulo de Young, E (GPa)	0,30	0,17	0,28	0,15	0,26	0,14	0,23	0,14	$z = 0,002x + 5,3 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,003y - 1,6 \cdot 10^{-4}xy + 0,27$
Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	78,25	20,9	79,1	32,6	88,4	52,9	107,6	60,3	$z = -4,3x + 0,04x^2 - 0,4y + 0,2y^2 - 0,05xy + 135,4$

As tabelas anteriores mostram o efeito da adição de 3, 5, 10 e 15 wt% dos compatibilizantes, os valores previstos pela equação de regressão e finalmente os valores reais das propriedades mecânicas medidas experimentalmente. Como esperado, o modelo apresentou falta de ajuste devido às diferenças dos valores previstos e reais. No entanto, deve-se ressaltar que os modelos foram construídos baseados em um sistema binário de blendas PET/HDPE. Já na situação real, o que se tinha era uma blenda PET/HDPE com certa concentração de nylon, podendo ser considerada como uma blenda ternária. Toda modelagem possui uma limitação, e esta situação não é diferente para o *design* de experimentos. Por outro lado, deve-se atentar ao fato de que os valores preditos pelo modelo basearam-se em uma razão PET/HDPE que estava localizada muito próxima do limite delimitado pelo planejamento composto central (Figura 4.5), região na qual a probabilidade de falta de ajuste é alta quando comparado às regiões centrais do *design*, que possuem mais pontos e portanto um melhor fitting. Ainda assim, pode-se dizer que, dentro das limitações impostas pela própria situação real, o modelo teórico apresentou boa aproximação da situação prática, especialmente em altas concentrações de compatibilizante.



## 6. CONCLUSÕES

No estudo preliminar realizado em reômetro de torque tipo HAAKE, comparou-se a eficiência de compatibilização reativa dos compatibilizantes PE-g-MA e E-GMA em uma blenda de PET/HDPE na proporção de 25/75 wt%. Quando a comparação entre eles é feita na mesma concentração em peso, dita mesma base mássica, as curvas de torque indicam que o compatibilizante E-GMA é mais eficiente. Porém quando a comparação é feita na mesma concentração de grupos reativos, dita base molar, ambos E-GMA e PE-g-MA possuem desempenhos semelhantes. Como as duas bases de comparação são usadas livremente, deve-se tomar cuidado para não concluir de forma apressada e portanto restritiva sobre a eficiência de compatibilização de materiais com diferentes tipos e teores de grupos reativos.

O *design* de experimentos propiciou a construção de blendas-modelos do tipo PET/HDPE, e também um escaneamento das propriedades físico-mecânicas dessas blendas. Esses modelos foram utilizados para avaliar o potencial de reciclagem de embalagens flexíveis compostas por filmes multicamadas, formados essencialmente por PET e HDPE.

As blendas-modelos compatibilizadas apresentaram altos valores de deformação na ruptura com o aumento da concentração dos compatibilizantes. No entanto, o compatibilizante PE-g-MA demonstrou melhor desempenho para as blendas cuja razão PET/HDPE era pequena (i.e., quando se trabalhou com matriz de HDPE), enquanto E-GMA apresentou melhores propriedades nas situações mais concentradas de PET. Esse mesmo comportamento foi observado quando se realizou o escaneamento da propriedade de deformação no escoamento.

Os testes de impacto realizados sugerem que ambos os compatibilizantes tiveram um efeito pronunciado quando se testaram as blendas-modelos com pequena razão PET/HDPE. No entanto, o uso de maiores concentrações de E-GMA não trouxe uma melhoria proporcional à sua concentração, possivelmente devido à formação de transreações do tipo *crosslinking* durante a reação de compatibilização.

As blendas recicladas produzidas a partir das aparas de filmes multicamadas compatibilizadas apresentaram um considerável desempenho físico-mecânico, principalmente quando médios e altos teores dos compatibilizantes foram utilizados. Porém, PE-g-MA mostrou-se como sendo um melhor compatibilizante para as aparas. Isso está relacionado com um possível efeito sinérgico entre os grupos succínicos do anidrido maleico com os grupos aminas terminais do nylon presente nas aparas, os quais se submetem a uma reação química de compatibilização cineticamente favorável.

De maneira geral, pode-se dizer que o uso de compatibilizantes poliméricos mostrou-se como um método promissor para a reciclagem da estrutura multicamadas baseada em polímeros imiscíveis, criando assim uma solução sustentável para um problema ambiental. No entanto, apesar das blendas produzidas a partir desses materiais terem apresentado boas propriedades físico-mecânicas, cuidado deve ser tomado quando se analisa a viabilidade da reciclagem sob uma perspectiva puramente econômica. O uso de altas concentrações de compatibilizantes (como no caso de 10 ou 15 wt%) não é uma prática comum na indústria de reciclagem, devido aos elevados custos desses aditivos no mercado. Porém, sob uma abordagem puramente científica, a reciclagem de aparas de filmes flexíveis multicamadas mostrou-se ser possível e razoável.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Todas as sugestões aqui descritas foram previstas durante o desenrolar do projeto, porém por questões meramente cronológicas não puderam ser desenvolvidas frente ao prazo regimental.

- Proposição de um novo planejamento composto central, mas dessa vez considerando uma faixa mais estreita de razão PET/HDPE. Considerando que os filmes multicamadas utilizados possuem uma concentração média de HDPE de 70 wt%, recomenda-se construir um *design* onde os pontos centrais estejam mais próximos dessa região. Assim, o modelo proposto será mais sensível à situação prática encontrada na indústria e o fitting mais preciso.

- Determinação quantitativa dos grupos terminais reativos do PET por titulação e por espectroscopia no infravermelho. A quantificação pode vir a elucidar critérios de reatividade. Por exemplo: se existirem mais grupos do tipo carboxílicos (COOH) do que hidroxílicos (OH) a reação de compatibilização seria favorecida para as blendas compatibilizadas com E-GMA. Porém, a reação com PE-g-MA seria desfavorecida, por conta do baixo teor de grupos hidroxílicos capazes de abrir o anel succínico e propiciar o ancoramento químico típico da compatibilização.

- Utilização da técnica de extração seletiva para as blendas-modelos compatibilizadas. Essa técnica viria a ser útil caso seja possível separar a fase de HDPE e PET das blendas. Assim, o copolímero formado na interface poderia ser medido e quantificado. Dessa maneira, a eficiência da reação de compatibilização poderia ser estudada com base no tipo e concentração de copolímero formado na interface.

- Realização de um estudo mais aprofundado de cinética de cristalização isotérmica do tipo Avrami. Nesse estudo, recomenda-se a utilização de maiores concentrações de compatibilizante durante a produção das amostras a serem ensaiadas (vide Anexo B). Maiores teores de compatibilizantes poderiam aumentar a concentração de copolímero formado na interface, o que ajudaria a quantificá-lo via DSC.

- Confecção de blendas-modelos ternárias de PET/HDPE/Nylon para avaliação da reciclagem das aparas multicamadas. Acredita-se que um modelo ternário melhor responderia ao teste prático realizado na seção 4.5 por estar mais próximo da situação real.

- Estudo morfológico das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas via microscopia eletrônica.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A. C. **Identificação de plásticos – uma ferramenta para reciclagem.** 2ª ed. São Carlos. EDUFSCar, 2007.
- 2 AGLIETTO, M.; COLTELLI, M. B.; SAVI, S.; LOCHIATTO, F; CIARDELLI, F.; GIANI, M. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 6, n. 1, p. 13-19, 2004.
- 3 KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S.; KALLITSIS, J. K. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4453-4462, 1995.
- 4 TEIXEIRA, I. M. V. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos - Versão preliminar para consulta pública.** Ministério do Meio Ambiente, Brasília. p. 109, 2011.
- 5 WAGNER JUNIOR, J. R. **Multilayer Flexible Packaging: Technology and Applications for the Food, Personal Care and Over-The-Counter Pharmaceutical Industries.** Elsevier Inc, 2010.
- 6 COLTELLI, M. B; SAVI, S.; AGLIETTO, M.; CIARDELLI, F. A Chemical View Onto Post-Consumer Poly(Ethylene Terephthalate) Valorization through Reactive Blending with Functionalized Polyolefins. **Polymer Science Series A**, v. 51, n. 11-12, p. 1249-1261, 2009.
- 7 BARTOLI, F.; BRUNI, C.; COLTELLI, M. B.; CASTELVETRO, V.; CIARDELLI, F. Conversion of Post-industrial PET-PE Scraps into Compatibilized Plastic Blends for New Applications. **6th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites.** Ischia, ITALY: Amer Inst Physics. p. 160-162 2012.
- 8 CHIU, H. T.; HSIAO, Y. K. Compatibilization of poly(ethyleneterephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. **Journal of Polymer Research**, v. 13, n. 2, p. 153-160, 2006.
- 9 CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros - um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª ed. São Carlos. Artliber. 2006. p. 282.

- 10 AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005.
- 11 ROMAO, W.; SPINACE, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poly(Ethylene Terephthalate), PET. A Review on the Synthesis Processes, Degradation Mechanisms and its Recycling. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.
- 12 PACHECO, E. B.; HEMAIS, C. A. Market for PET/HDPE/Ionomer recycled products. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n.4, pp. 59-64, 1999.
- 13 Associação Brasileira da Indústria PET (ABIPET). Disponível em: <http://www.abipet.org.br>. Acesso em: 24 de maio. 2012.
- 14 CARVALHO, G. B.; SOUZA, J. A. Compatibilização reativa e tenacificação em blendas poliméricas de PET reciclado com elastômeros olefínicos. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu 2009.
- 15 MANCINI, S. D.; MATOS, I. G.; ALMEIDA, R. F. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli(Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 69-73, 2004.
- 16 SPINACE, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 1, p. 20-25, 2001.
- 17 HAGE JUNIOR, E.; PESSAN, L. A.; CANTO, L. B. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos - Módulo 8: Blendas Poliméricas**. São Carlos 2012.
- 18 PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends: Formulation and Performance**. Canada: John Wiley & Sons. p. 1224, 2000.
- 19 PINHEIRO, L. A. Monitoramento em Tempo Real da Morfologia na Extrusão da Blenda Polimérica Polipropileno/Nylon 6. **Tese de Doutorado**. DEMa, UFSCar, São Carlos. p. 203, 2006.
- 20 MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. 2ª Edição. São Carlos, Artliber, p. 485, 2013.
- 21 DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª ed. Campinas. Artliber, p. 286, 2008.

- 22 YILDIRIM, E.; YURTSEVER, M. A comparative study on the efficiencies of polyethylene compatibilizers by using theoretical methods. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 2, p. 12, 2012.
- 23 KREY, P. F. Obtenção de PP modificado com GMA e MA e sua aplicação na compatibilização de Blendas de Polipropileno/Poli(tereftalato de etileno). **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p. 109, 2002.
- 24 CALLAIS, P. A.; KAZMIERCZAK, R. T. The Use of Organic Peroxides in the Graft Modification of Polyolefins With Maleic Anhydride. **ANTEC**. New York, p.89, 1989.
- 25 LOPES, C. M. A.; GONCALVES, M. D. C.; FELISBERTI, M. I. Blends of poly(ethylene terephthalate) and low density polyethylene containing aluminium: a material obtained from packaging recycling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 4, p. 2524-2535, 2007.
- 26 KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S. COMPATIBILITY OF BLENDS OF POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE) WITH THE IONOMER OF ETHYLENE METHACRYLIC-ACID COPOLYMER. **European Polymer Journal**, v. 30, n. 8, p. 933-939, 1994.
- 27 LI, H. G.; CHIBA, T.; HIGASHIDA, N.; YANG, Y.; INOUE, T. Polymer-polymer interface in polypropylene/polyamide blends by reactive processing. **Polymer**, v. 38, n. 15, p. 3921-3925, 1997.
- 28 WU, S. H. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends - interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, v. 27, n. 5, p. 335-343, 1987.
- 29 UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. 1. droplet dispersion and coalescence - a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824-1833, 1992.
- 30 SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends - the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647-2657, 1995.
- 31 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILLA, M. D. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2ª ed. São Carlos: EDUFSCar: p. 131, 2005.

- 32 BOWER, D. I. **An introduction to polymer physics**. New York: Cambridge University, p. 444, 2002.
- 33 YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 3<sup>a</sup> ed. Boca Raton CRC Press, p. 688, 2011.
- 34 AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics** 7, p. 1103, Journal of AIP Publisher, 1940.
- 35 ZENDEHZABAN, M.; SHAMSIPUR, M. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)s of different molecular weights. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 10, n. 1, p. 77-84, 2013.
- 36 JABARIN, S. A. Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate .1. isothermal crystallization from the melt. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 34, n. 1, p. 85-96, 1987.
- 37 LORENZO, A. T.; ARNAL, M. L.; ALBUERNE, J.; MULLER, A. J. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. **Polymer Testing**, v. 26, n. 2, p. 222-231, 2007.
- 38 NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, p. 414, 2010.
- 39 ASTM-INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics - ASTM D638**. p. 16, 2010
- 40 ASTM-INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics - ASTM D256**. p. 20, 2010.
- 41 CANTO, L. B.; MANTOVANI, G. L.; COVAS, J. A.; HAGE JR, E.; PESSAN, L. A. Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 1, p. 102-110, 2007.
- 42 UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. Vol. 1, p. 1274, 2002.

- 43 MARTUSCELLI, E. Influence of composition, crystallization conditions and melt phase-structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal-behavior of binary polymer polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 24, n. 8, p. 563-586, 1984.
- 44 BOUTEVIN, B.; LUSINCHI, J. M.; PIETRASANTA, Y.; ROBIN, J. J. Improving poly(ethylene terephthalate) high-density polyethylene blends by using graft copolymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 6, p. 879-884, 1996.
- 45 MACOSKO, C. W.; JEON, H. K.; HOYE, T. R. Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 8-9, p. 939-947, 2005.
- 46 LUSINCHI, J. M.; BOUTEVIN, B.; TORRES, N.; ROBIN, J. J. In situ compatibilization of HDPE/PET blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 5, p. 874-880, 2001.
- 47 HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. CCR Press, p. 456, 2006.
- 48 BECKER, D.; PORCEL, F. HAGE JR, E.; PESSAN, L. A. The Influence of the compatibilizer Characteristics on the interfacial characteristics and phase morphology of aPA/SAN blends. **Polymer Bulletin**, v. 61, n. 3, p. 353-362, 2008.
- 49 ORR, C. A.; CERNOHOUS, J. J.; GUEGAN, P.; HIRAO, A.; JEON, H. K.; MASCOKO, C. W. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. **Polymer**, v. 42, n. 19, p. 8171-8178, 2001.
- 50 ARAÚJO, E.; HAGE JR, E.; CARVALHO, A. Compatibilization of Polyamide 6/ABS Blends using MMA-GMA and MMA-MA Reactive Acrylic Copolymers. Part 1. Rheological and Mechanical Properties of Blends. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.

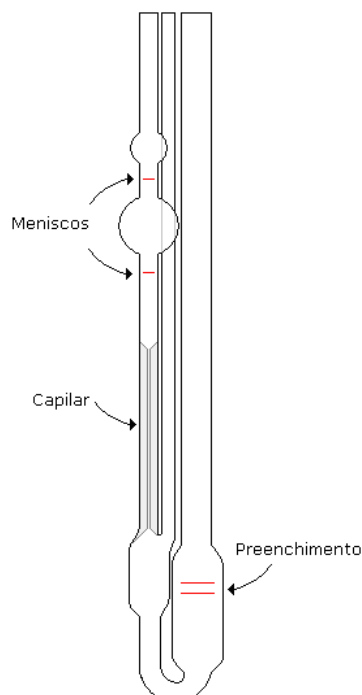




## 9. ANEXOS

### *ANEXO A: Determinação da Viscosidade Intrínseca do PET*

A viscosidade intrínseca do PET foi medida utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. Na viscosimetria capilar, mede-se o tempo necessário para uma solução polimérica atravessar os dois meniscos ilustrados pela Figura A1 a seguir:



**Figura A1:** Ilustração esquemática de viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde.

Amostras de PET foram dissolvidas em uma mistura de solventes de tetracloretoetano/tolueno na proporção 50/50 (v/v). As soluções poliméricas foram obtidas em diferentes concentrações: 0.05, 0.1, 0.265 e 0.5 g/dL. A medida da viscosidade pôde ser feita tomando-se o tempo necessário para que um certo volume de cada solução polimérica eluísse através do capilar, descontando-se o tempo requerido para que a mistura dos solventes atravessasse o capilar (solução referência/‘branco’). Finalmente, a viscosidade intrínseca foi obtida por meio da extrapolação de um gráfico de viscosidade específica (ou inerente) versus concentração seguindo as equações disponíveis na Tabela A1. Os dados obtidos para viscosidade intrínseca e os respectivos gráficos são mostrados a seguir.

**Tabela A1:** Passo-a-passo do cálculo da viscosidade intrínseca e as respectivas equações para os cálculos intermediários.

Símbolo	Nome	Equação
$\eta_r$	Viscosidade Relativa	$\eta_r = t/t_0$
$\eta_{esp}$	Viscosidade Específica	$\eta_{esp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0$
$\eta_{red}$	Viscosidade Reduzida	$\eta_{red} = \eta_{esp}/c$
$\eta_{iner}$	Viscosidade Inerente	$\eta_{iner} = (\ln \eta_r)/c$
$[\eta]$	Viscosidade Intrínseca	$[\eta] = [(\ln \eta_{esp})/c]_{c \rightarrow 0} = [(\ln \eta_r)/c]_{c \rightarrow 0}$

\*t é o tempo de eluição para as soluções poliméricas e  $t_0$  é o tempo de eluição para a solução referência.

**Tabela A2:** Medidas de tempo de eluição e temperatura para a solução referência (branco).

Branco (Solução de tetracloro etano e tolueno)		
Medida	Tempos (s)	Temperatura (°C)
1	108	30
2	108	30,1
3	107,9	30,1
4	107,9	30,1
5	107,9	30,1
6	107,8	30,1
7	107,8	30,1
8	107,9	30,1
9	108	30,1
10	108	30,1
11	107,9	30,1
12	107,9	30,1
<b>Média</b>	107,92	
<b>Desvio-padrão</b>	0,072	

**Tabela A3:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,05g/dL.

Pellets (0,05 g/dL)						
Medida	tempos (s)	Temperatura (°C)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{iner}$
1	112	30,1	1,04	0,04	0,757	0,743
2	112,1	30,1	1,04	0,04	0,775	0,761
3	112,5	30,1	1,04	0,04	0,849	0,832
4	111,6	30,1	1,03	0,03	0,683	0,671
5	111,7	30,1	1,04	0,04	0,701	0,689
6	111,6	30,1	1,03	0,03	0,683	0,671
7	111,6	30,1	1,03	0,03	0,683	0,671
8	111,6	30,1	1,03	0,03	0,683	0,671
9	111,7	30,1	1,04	0,04	0,701	0,689
10	111,8	30,1	1,04	0,04	0,720	0,707
11	111,6	30,1	1,03	0,03	0,683	0,671
12	111,5	30,1	1,03	0,03	0,664	0,653
<b>Média</b>	111,78			<b>Média</b>	0,715	0,703
<b>Desvio-padrão</b>	0,290			<b>Desvio-padrão</b>	0,054	0,052

**Tabela A4:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,1g/dL.

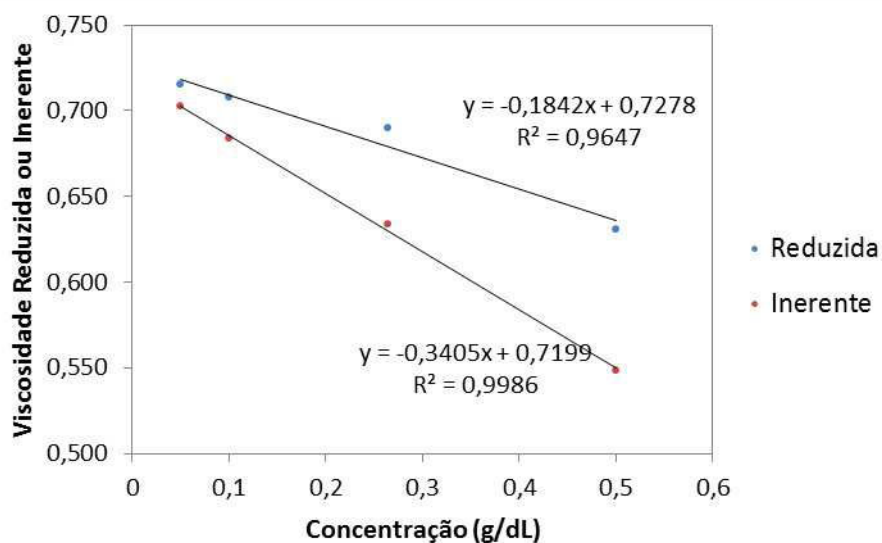
Pellets (0,1 g/dL)						
Medida	tempos (s)	Temperatura (°C)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{iner}$
1	115,4	30,1	1,07	0,07	0,693	0,670
2	115,3	30,1	1,07	0,07	0,684	0,662
3	115,3	30,1	1,07	0,07	0,684	0,662
4	115,6	30,1	1,07	0,07	0,712	0,688
5	115,4	30,1	1,07	0,07	0,693	0,670
6	115,5	30,1	1,07	0,07	0,703	0,679
7	115,4	30,1	1,07	0,07	0,693	0,670
8	115,5	30,1	1,07	0,07	0,703	0,679
9	115,5	30,1	1,07	0,07	0,703	0,679
10	115,8	30	1,07	0,07	0,731	0,705
11	116	30	1,07	0,07	0,749	0,722
12	116	29,9	1,07	0,07	0,749	0,722
<b>Média</b>	115,56			<b>Média</b>	0,708	0,684
<b>Desvio-padrão</b>	0,247			<b>Desvio-padrão</b>	0,023	0,021

**Tabela A5:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,265g/dL.

Pellets (0,265 g/dL)						
Medida	tempos (s)	Temperatura (°C)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{iner}$
1	127,8	29,9	1,18	0,18	0,695	0,638
2	128,4	30	1,19	0,19	0,716	0,656
3	128	30	1,19	0,19	0,702	0,644
4	127,3	29,9	1,18	0,18	0,678	0,623
5	127,5	29,9	1,18	0,18	0,685	0,629
6	127,6	30	1,18	0,18	0,688	0,632
7	127,6	30	1,18	0,18	0,688	0,632
8	127,5	30	1,18	0,18	0,685	0,629
9	127,2	30	1,18	0,18	0,674	0,620
10	128,2	29,9	1,19	0,19	0,709	0,650
11	127,2	29,9	1,18	0,18	0,674	0,620
12	127,4	29,9	1,18	0,18	0,681	0,626
<b>Média</b>	127,64			<b>Média</b>	0,690	0,633
<b>Desvio-padrão</b>	0,387			<b>Desvio-padrão</b>	0,014	0,011

**Tabela A6:** Medidas de tempo de eluição e cálculo das viscosidades reduzida e inerente para solução de PET 0,5g/dL.

Pellets (0,5 g/dL)						
Medida	tempos (s)	Temperatura (°C)	$\eta_r$	$\eta_{esp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{iner}$
1	141,9	30,1	1,31	0,31	0,630	0,548
2	141,8	30	1,31	0,31	0,628	0,546
3	142	30,1	1,32	0,32	0,632	0,549
4	142,4	30,1	1,32	0,32	0,639	0,555
5	142,1	30,1	1,32	0,32	0,634	0,550
6	142,3	30,1	1,32	0,32	0,637	0,553
7	141,8	30,1	1,31	0,31	0,628	0,546
8	142,7	30,1	1,32	0,32	0,645	0,559
9	141,6	30,1	1,31	0,31	0,624	0,543
10	141,3	30,2	1,31	0,31	0,619	0,539
11	141,1	30,3	1,31	0,31	0,615	0,536
12	142,3	29,9	1,32	0,32	0,637	0,553
<b>Média</b>	141,94			<b>Média</b>	0,631	0,548
<b>Desvio-padrão</b>	0,462			<b>Desvio-padrão</b>	0,0086	0,0065



**Figura A2:** Gráfico de viscosidade inerente e reduzida versus concentração para as amostras de PET.

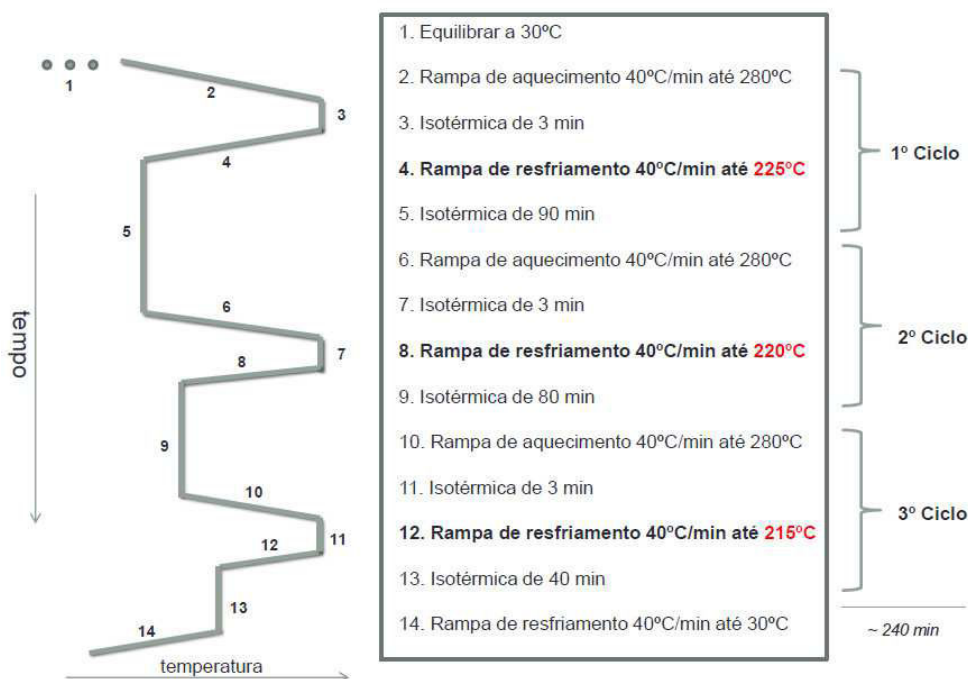
A viscosidade intrínseca pode então ser calculada através do valor de intercepto com o eixo y. De acordo com as equações de regressão da Figura A2, os interceptos resultam em valores de viscosidade intrínseca iguais a 0,73 e 0,72. Estes valores mostraram-se condizentes e muito próximos de grades de PET do tipo grau garrafa (0,74), que particularmente são utilizados para confeccionar embalagens flexíveis do tipo multicamadas. Logo, pode-se dizer que o PET utilizado para a produção das blendas-modelos é bastante similar ao PET presente nas estruturas das aparas.

*ANEXO B: Medidas de cinética de cristalização isotérmica de blendas PET/HDPE via DSC.*

Como apresentado na revisão bibliográfica, a metodologia de Avrami é uma ferramenta científica muito bem fundamentada e utilizada em estudos de cristalização. Assim, realizou-se um estudo paralelo de cinética de cristalização isotérmica em blendas binárias do tipo PET/HDPE via DSC. O principal objetivo desse estudo foi avaliar a influência dos compatibilizantes PE-g-MA e E-GMA na cinética de cristalização isotérmica das blendas. As amostras analisadas foram as seguintes:

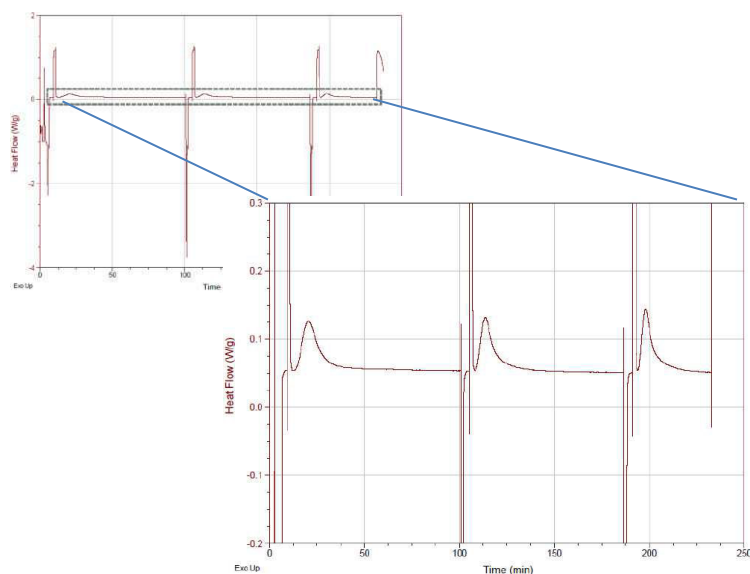
- PET puro
- Blendas PET/HDPE sem compatibilizantes:
  - 90/10, 80/20, 75/25, 60/40, 50/50
- Blendas PET/HDPE + 2 wt% Amplify GR-216 (PE-g-MA):
  - 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50
- Blendas PET/HDPE + 2 wt% Lotader AX-8840 (E-GMA):
  - 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50

A Figura B1 a seguir ilustra o procedimento experimental utilizado no DSC para analisar a cristalização das amostras.



**Figura B1:** Corridas cíclicas de DSC para medidas de cinética de cristalização isotérmica tipo Avrami.

Após o encerramento da ciclagem, o fluxo de calor em função do tempo foi registrado e as isotermas de cristalização obtidas, tal como ilustrado pela Figura B2.



**Figura B2:** Termogramas de fluxo de calor em função do tempo com destaque para as isotermas de cristalização (picos exotérmicos).

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos de Avrami (Eq. 2.12), as áreas sob os picos de cristalização tiveram que ser fracionadas em pequenos intervalos de tempo. Assim, calcula-se a área acumulada em função do tempo de cristalização, tal como ilustrado pela Tabela B1 a seguir.

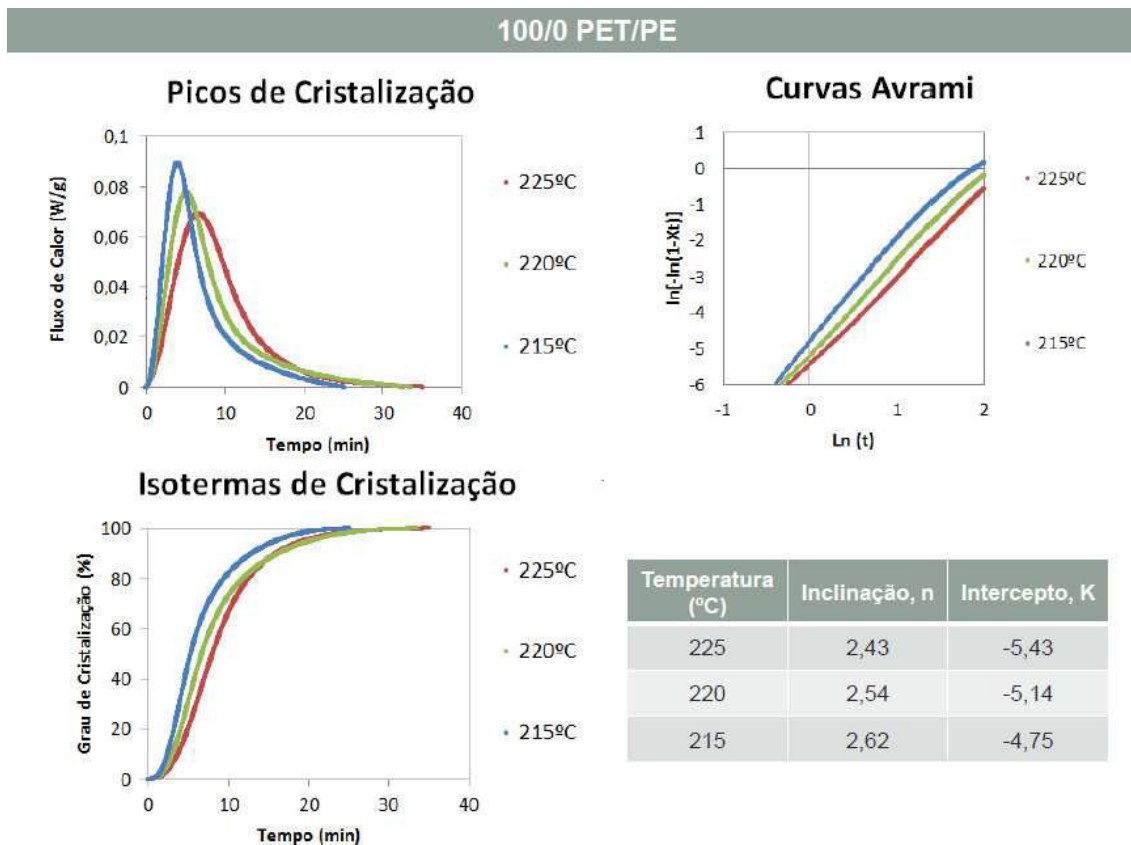
**Tabela B1:** Exemplo de planilha de cálculo dos pontos experimentais para confecção das curvas tipo Avrami e posterior cálculo dos coeficientes.

tempo (min)	$\Delta H$ (W/g)	tempo crist. (min)	$\Delta t$ (min)	Curva-Lb	(Curva-Lb)* $\Delta t$	Área acumulada	$\ln(t)$	Xt	100-Xt	$\ln[-\ln(1-Xt)]$
13,897	0,05682082	0	0	0	0	0	####	0,00	100	#NÚM!
13,90867	0,0568775	0,01167	0,01167	5,7E-05	6,61511E-07	6,61511E-07	-4,5	0,00	100	-13,8426081
13,922	0,05692871	0,025	0,01333	0,00011	1,43823E-06	2,09974E-06	-3,7	0,00	100	-12,68756608
13,93533	0,05698701	0,03833	0,01333	0,00017	2,21539E-06	4,31513E-06	-3,3	0,00	100	-11,96725067
13,947	0,05703734	0,05	0,01167	0,00022	2,52681E-06	6,84194E-06	-3	0,00	100	-11,50630486
13,95867	0,05709329	0,06167	0,01167	0,00027	3,17976E-06	1,00217E-05	-2,8	0,00	100	-11,1246211
13,972	0,05715815	0,075	0,01333	0,00034	4,4967E-06	1,45184E-05	-2,6	0,00	100	-10,7539534
13,98533	0,05721686	0,08833	0,01333	0,0004	5,2793E-06	1,97977E-05	-2,4	0,00	100	-10,44380068
13,997	0,05726448	0,1	0,01167	0,00044	5,17761E-06	2,49753E-05	-2,3	0,00	100	-10,21147476
14,00867	0,05731723	0,11167	0,01167	0,0005	5,79314E-06	3,07684E-05	-2,2	0,00	100	-10,00286835
14,022	0,05737353	0,125	0,01333	0,00055	7,36772E-06	3,81362E-05	-2,1	0,01	99,99	-9,788189448
14,03533	0,0574461	0,13833	0,01333	0,00063	8,33505E-06	4,64712E-05	-2	0,01	99,99	-9,590513198
14,047	0,05749842	0,15	0,01167	0,00068	7,90769E-06	5,43789E-05	-1,9	0,01	99,99	-9,433364113
14,05867	0,05755865	0,16167	0,01167	0,00074	8,61059E-06	6,29895E-05	-1,8	0,01	99,99	-9,286366148
14,072	0,05762867	0,175	0,01333	0,00081	1,07687E-05	7,37582E-05	-1,7	0,01	99,99	-9,128534315
14,08533	0,05769745	0,18833	0,01333	0,00088	1,16855E-05	8,54437E-05	-1,7	0,01	99,99	-8,981460376
14,097	0,05775576	0,2	0,01167	0,00093	1,09108E-05	9,63545E-05	-1,6	0,01	99,99	-8,861275725
14,10867	0,05780693	0,21167	0,01167	0,00099	1,1508E-05	0,000107862	-1,6	0,02	99,98	-8,748444517
14,122	0,05787427	0,225	0,01333	0,00105	1,40425E-05	0,000121905	-1,5	0,02	99,98	-8,626049308
14,13533	0,05793633	0,23833	0,01333	0,00112	1,48698E-05	0,000136775	-1,4	0,02	99,98	-8,510944351
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
48,947	0,05692643	35,05	0,01167	0,00011	1,23249E-06	0,679681063	3,56	100	3E-04	2,532656999
48,95867	0,05691418	35,06167	0,01167	9,3E-05	1,08962E-06	0,679682153	3,56	100	2E-04	2,591033043
48,972	0,05682082	35,075	0,01333	0	0	0,679682153	3,56	100	0	#NÚM!
Soma					0,679682153					

A Tabela B1 deve ser interpretada da seguinte maneira:

- **1ª Coluna:** Tempo atual da corrida em minutos.
- **2ª Coluna:** Medição do fluxo de calor em seu respectivo tempo.
- **3ª Coluna:** Tempo de cristalização = tempo atual – tempo inicial (no caso 13,897 min).
- **4ª Coluna:** Intervalo de tempo de coleta de dados = tempo da medida – tempo da medida imediatamente anterior.
- **5ª Coluna:** Valor do fluxo de calor subtraído do valor da linha de base.
- **6ª Coluna:** Área sob a curva até um dado instante t.
- **7ª Coluna:** Área acumulada (desde o instante t = 0).
- **8ª Coluna:** Logaritmo natural de t.
- **9ª Coluna:** Fração de PET já cristalizada.
- **10ª Coluna:** Fração de PET a cristalizar.
- **11ª Coluna:** Pontos da curva Avrami em função de Ln(t).

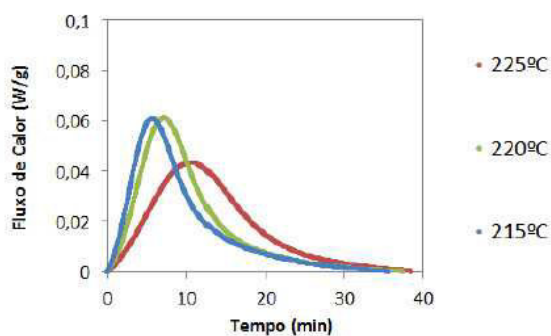
A seguir, encontram-se os principais resultados obtidos para a cinética de cristalização isotérmica das amostras.



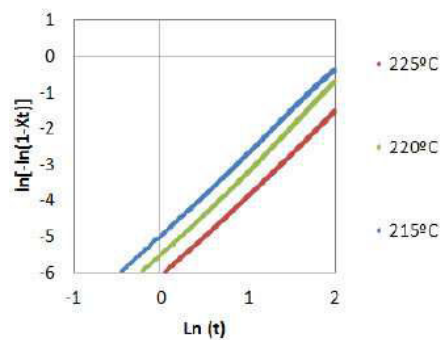


## 90/10 PET/PE

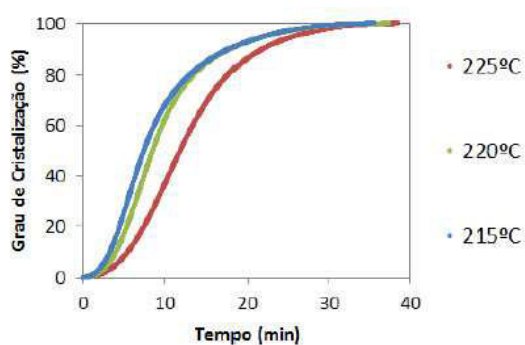
## Picos de Cristalização



## Curvas Avrami



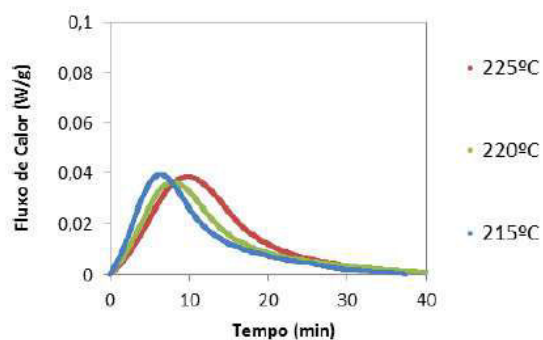
## Isotermas de Cristalização



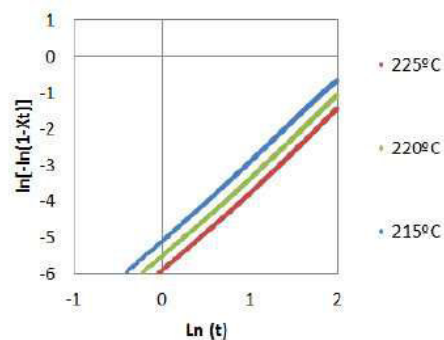
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,25	-6,12
220	2,37	-5,54
215	2,32	-5,01

## 80/20 PET/PE

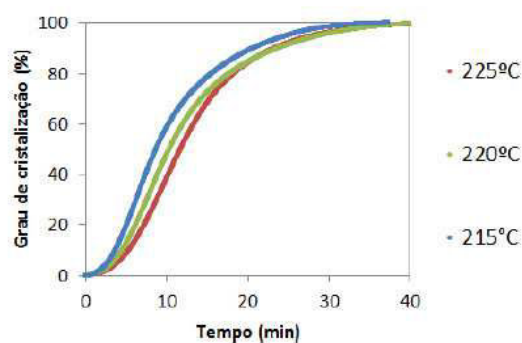
## Picos de Cristalização



## Curvas Avrami

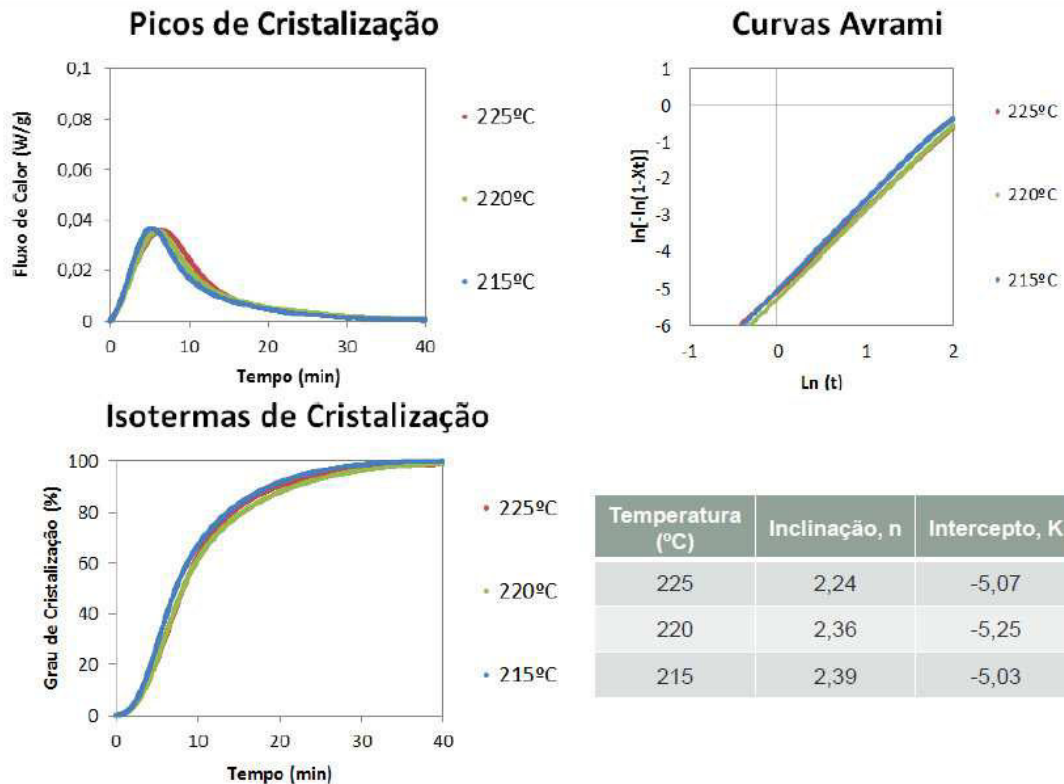


## Isotermas de Cristalização



Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,19	-5,93
220	2,20	-5,56
215	2,23	-5,13

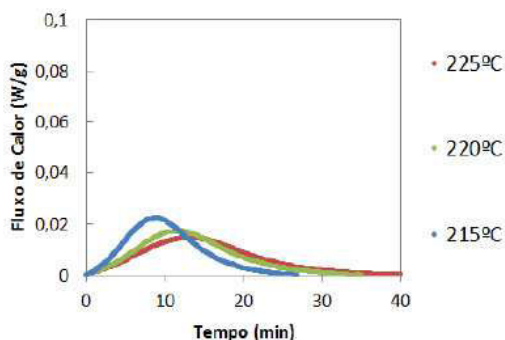
## 50/50 PET/PE



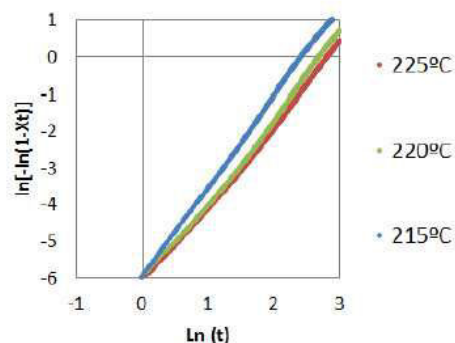
De maneira geral, observa-se que com o aumento da temperatura os picos de cristalização tendem a se deslocar para a direita, para regiões de maiores tempos. Isso acontece porque em altas temperaturas as macromoléculas possuem maior mobilidade molecular, o que dificulta a organização das mesmas na estrutura cristalina. Logo, a cristalização demandará mais tempo para ocorrer. Outro efeito observado refere-se à adição crescente de frações de HDPE na blenda. Aparentemente, HDPE retarda a cristalização, pois se observou que quanto maior a concentração de HDPE nas blendas, mais tempo elas demandaram para que a cristalização ocorresse. Com relação aos parâmetros de Avrami, a sucessiva adição de HDPE aparentemente não afeta os valores de  $n$ , porém aumenta os valores de  $K$ . Os dados seguintes referem-se às cristalizações das blendas PET/HDPE compatibilizadas com E-GMA e PE-g-MA.

## 90/10 PET/PE +2 wt% E-GMA

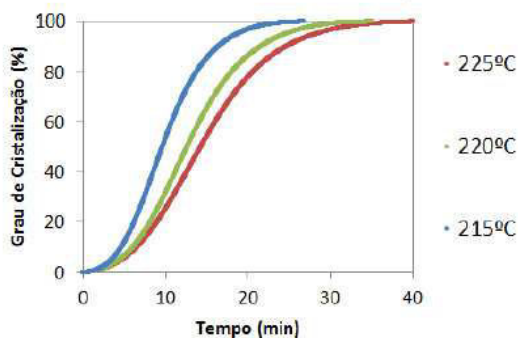
## Picos de Cristalização



## Curvas Avrami



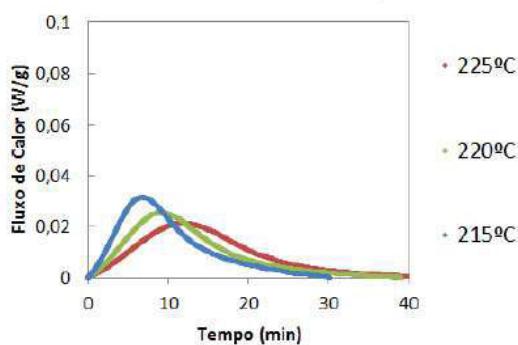
## Isotermas de Cristalização



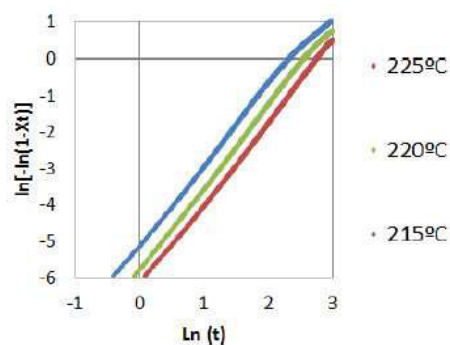
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,21	-6,30
220	2,31	-6,27
215	2,43	-5,94

## 80/20 PET/PE +2 wt% E-GMA

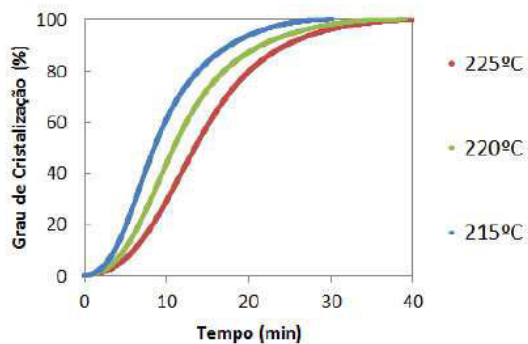
## Picos de Cristalização



## Curvas Avrami



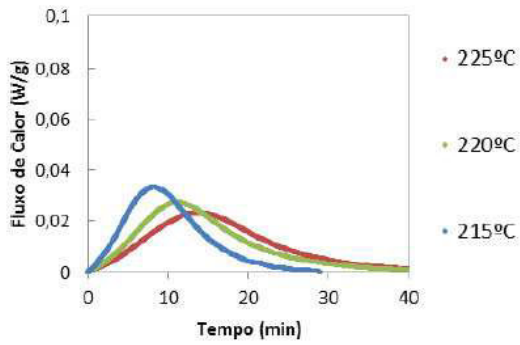
## Isotermas de Cristalização



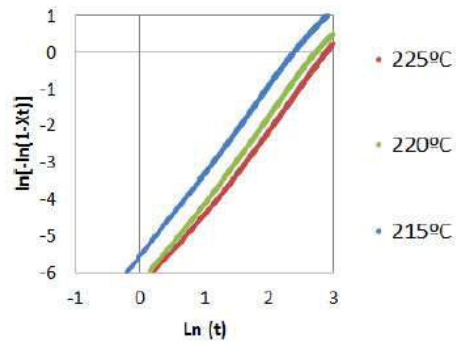
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,24	-6,24
220	2,22	-5,78
215	2,08	-5,00

60/40 PET/PE +2 wt% E-GMA

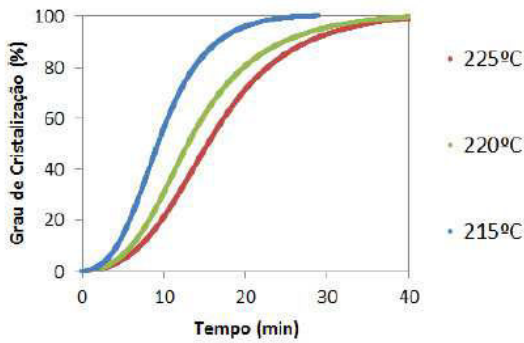
Picos de Cristalização



Curvas Avrami



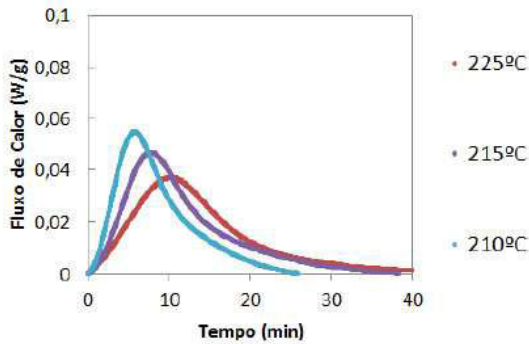
Isotermas de Cristalização



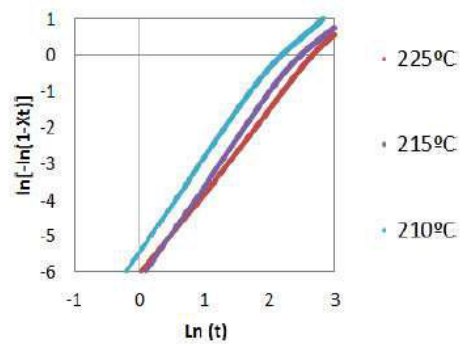
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,25	-6,60
220	2,31	-6,38
215	2,29	-5,57

90/10 PET/PE +2 wt% PE-g-MA

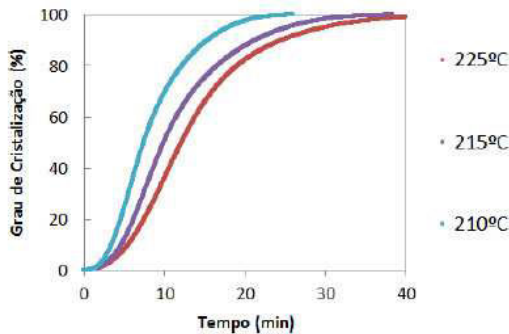
Picos de Cristalização



Curvas Avrami



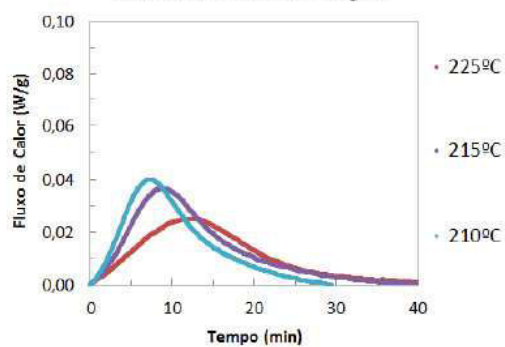
Isotermas de Cristalização



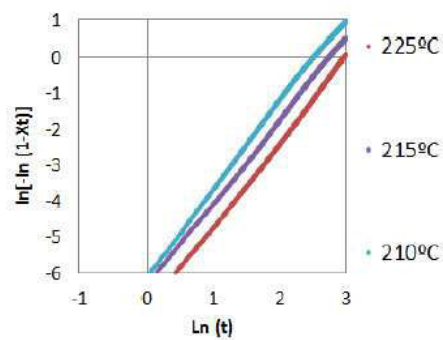
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,25	-6,06
215	2,38	-6,03
210	2,24	-5,13

## 80/20 PET/PE +2 wt% PE-g-MA

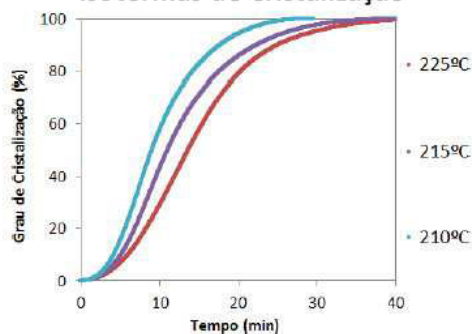
Picos de Cristalização



Curvas Avrami



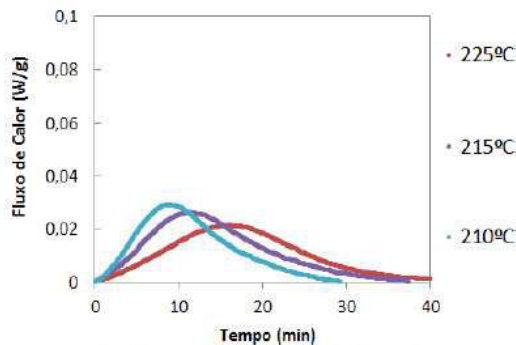
Isotermas de Cristalização



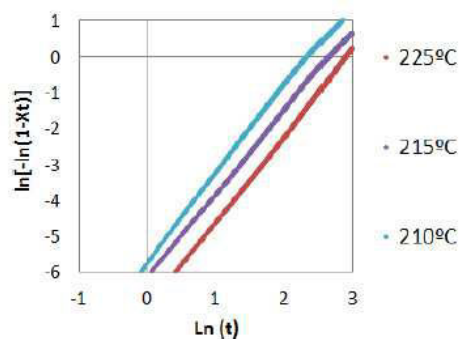
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,18	-6,08
215	2,29	-5,98
210	2,28	-5,55

## 60/40 PET/PE +2 wt% PE-g-MA

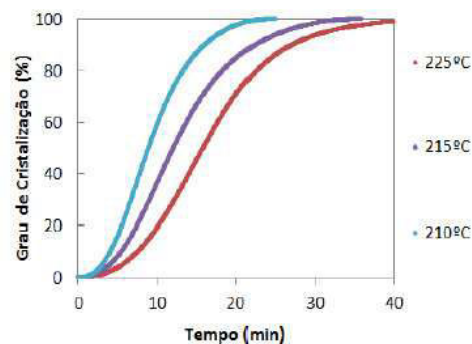
Picos de Cristalização



Curvas Avrami



Isotermas de Cristalização



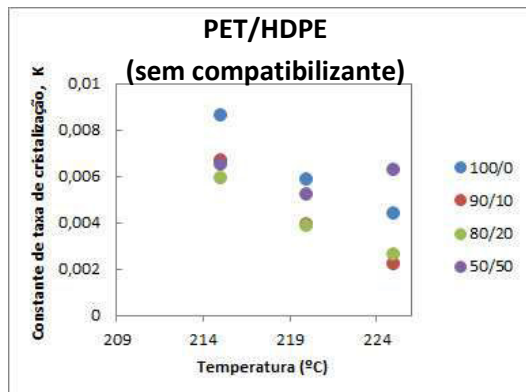
Temperatura (°C)	Inclinação, n	Intercepto, K
225	2,36	-6,97
215	2,29	-6,15
210	2,36	-5,66

Já com relação às blendas compatibilizadas, observa-se uma pequena diferença na cinética de cristalização. Por exemplo: os picos de cristalização das blendas compatibilizadas com E-GMA foram menores do que os picos apresentados pelas blendas não compatibilizadas. Esse comportamento muito provavelmente é oriundo do ancoramento químico devido à reação entre E-GMA e PET. Quanto maior a fração de PET, maior será a conversão da reação de extensão de cadeia e, portanto maior o ancoramento. De acordo com os dados apresentados, o ancoramento parece retardar a cristalização, razão pela qual a composição 90/10 +2 wt% E-GMA resultou em picos de cristalização mais achatados. Já no caso das blendas compatibilizadas com PE-g-MA, a reação não é tão intensa, por isso esse mesmo efeito não pôde ser notado.

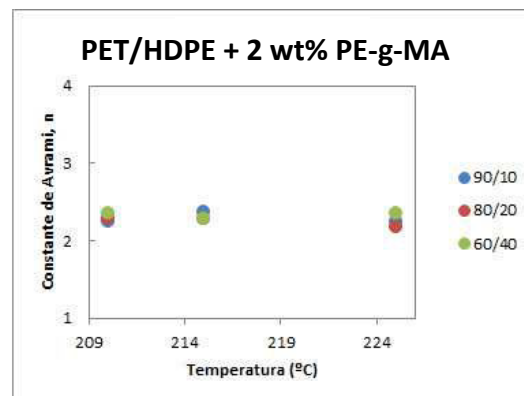
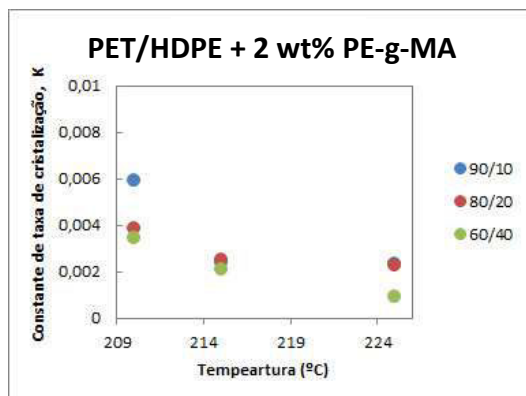
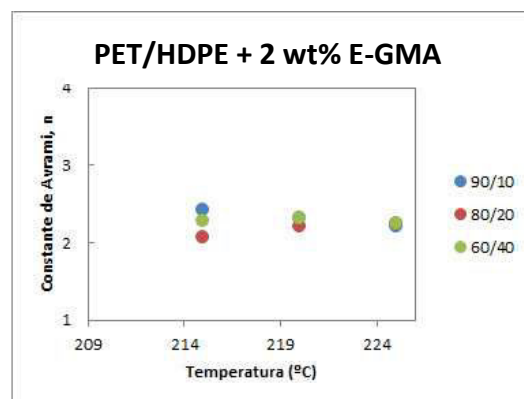
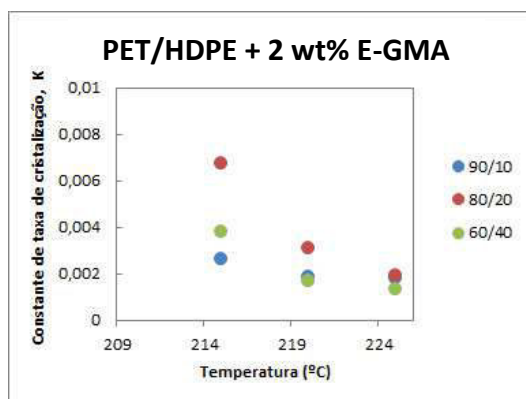
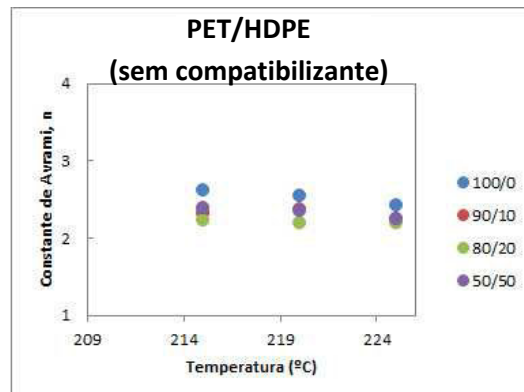
Vale ressaltar, porém que os dados obtidos resultaram em valores muito próximos entre si dentro do erro experimental, de maneira que não foi possível concluir se a conversão da reação de PE-g-MA é menor (ou maior) do que a do E-GMA. Para tanto, outras técnicas mais discriminantes precisariam ser usadas (como por exemplo, precipitação fracionada) para tentar realizar a separação dos componentes (PE puro + comp., PET puro e PET-co-PE) e assim tentar quantificar o copolímero formado na interface. Os resultados seguintes sumarizam as constantes de Avrami obtidas para as blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.



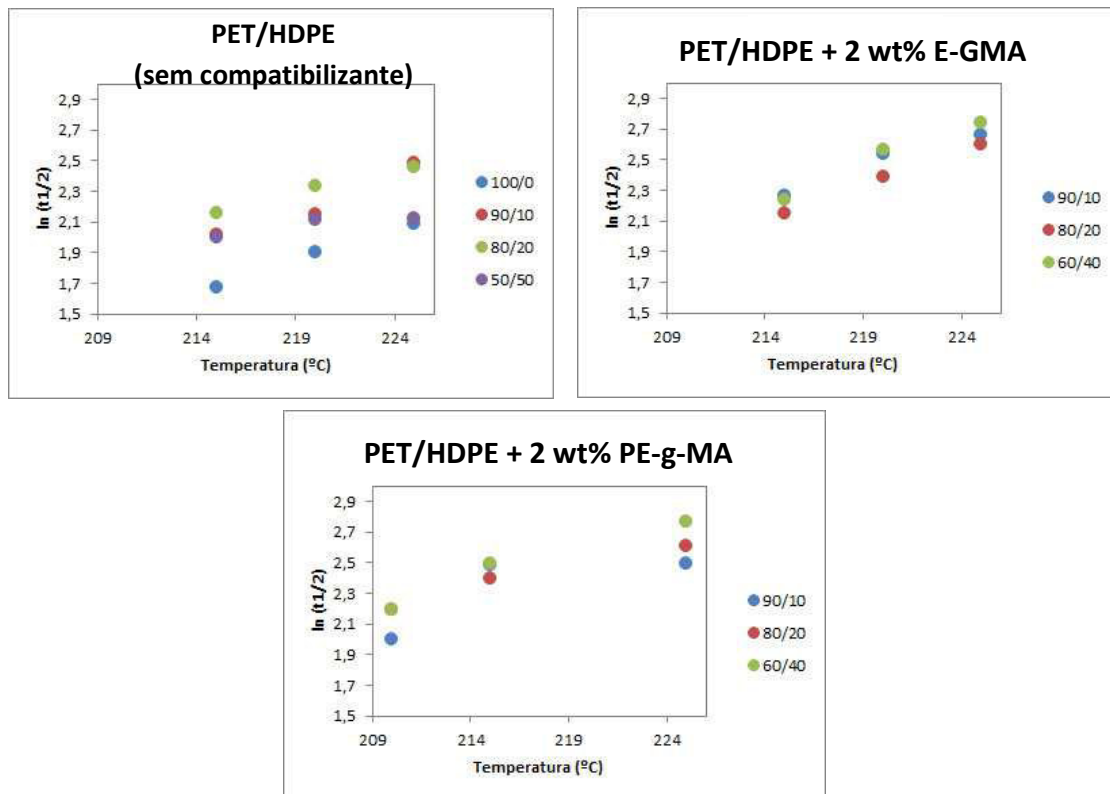
### Constante de Taxa de Cristalização, K



### Constante de Avrami, n



### Tempos de meia cristalização, $t_{1/2}$



Nota-se que com a adição de E-GMA,  $n$  permanece constante, e  $K$  decresce com o aumento da temperatura. Em temperaturas mais baixas,  $K$  é maior, pois as macromoléculas terão menos tempo disponível para cristalizar (mais rapidamente acontece a cristalização). Um outro efeito que possivelmente explique os resultados é que durante a ciclagem, a amostra é mantida a temperaturas elevadas durante muito tempo. Isso ajuda a provocar a separação de fases devido ao aumento do tamanho das partículas de fase dispersa causado pela coalescência em altas temperaturas.

A premissa inicial do estudo cinético de cristalização isotérmica foi detectar o efeito da presença da camada compatibilizada na interface PET/HDPE, formada durante a reação de compatibilização. Assim, utilizando-se uma blenda binária bem conhecida e confeccionada a partir dos polímeros puros, com ou sem compatibilizante, imaginou-se que a cristalização isotérmica detectaria o copolímero formado a partir da reação de compatibilização. Esse copolímero formaria então uma “casca” em torno da partícula da fase dispersa que poderia, em um primeiro momento, afetar a cristalização da fase de PET na interface. Porém, analisando-se os dados de cristalização, observa-se que a



quantidade de interface é pequena frente ao grande volume de material. Ou seja, a medida para detectar a presença da interface teria que ser suficientemente sensível para enxergar esse efeito. O que se percebe é que esse efeito é insuficiente. Como o DSC realiza medidas do tipo *bulk*, a contribuição da casca compatibilizada pode ter sido pequena e o equipamento não mostrou possuir sensibilidade a ponto de detectar essas mudanças. No entanto, vale ressaltar que a quantidade de compatibilizante utilizado foi baixa (2 wt%), o que pode ter contribuído para a não detecção do efeito supracitado. Portanto, em um estudo futuro de cinética de cristalização isotérmica do tipo Avrami em blendas compatibilizadas de PET/HDPE, recomenda-se a utilização de maiores concentrações de compatibilizante a fim de averiguar o efeito de formação de copolímero na interface.

*ANEXO C: Teste t para os dados de caracterização térmica das aparas por DSC.*

Uma vez que se trabalhou com aparas plásticas de dois diferentes tipos realizou-se um teste *t* de maneira a detectar a existência de diferença estatística e de composição dentre as amostras. A Figura C1 representa as amostras coletadas para os ensaios de DSC. As Tabelas C1 C2 a seguir sumarizam os principais resultados obtidos.



**Figura C1:** Representação dos filmes multicamadas laminados de PET-HDPE. Os números na figura indicam as regiões nas quais as amostras foram coletadas para a análise no DSC.

**Tabela C1:** Dados de DSC para as aparas de coloração lilás. O termo “branco” na tabela se refere às amostras de número 3 e 4 da Fig. C1.

Amostra	Cor	$\Delta H$ Nylon (J/g)	$\Delta H$ PET (J/g)	$\Delta H$ HDPE (J/g)	$\Delta H_{PET}/(\Delta H_{nylon} + \Delta H_{PET} + \Delta H_{PE})$
1		4,687	4,075	78,42	0,23
2		4,393	4,027	82,74	0,22
3	Branco	4,228	4,218	80,55	0,24
4	Branco	4,052	4,026	80,85	0,23
	Média	4,34	4,0865	80,64	<b>0,229</b>
	Variância	0,0729	0,0082	3,1302	2,99E-05
	Desvio Padrão	0,2700	0,0906	1,7692	0,0055

**Tabela C2:** Dados de DSC para as aparas de coloração verde-água. O termo “branco” na tabela se refere às amostras de número 7 e 8 da Fig. C1.

Amostra	Cor	$\Delta H$ Nylon (J/g)	$\Delta H$ PET (J/g)	$\Delta H$ HDPE (J/g)	$\Delta H_{PET}/(\Delta H_{Nylon} + \Delta H_{PET} + \Delta H_{PE})$
5		4,351	3,971	80,33	0,22
6*		-	-	-	-
7	Branco	4,056	4,07	79,07	0,23
8	Branco	4,13	4,55	89,98	0,23
	Média	4,179	4,197	83,127	<b>0,231</b>
	Variância	0,0236	0,0959	35,6230	3,29E-05
	Desvio-padrão	0,1535	0,3097	5,9685	0,0057

\*Não medido

Com os dados disponíveis nas Tabelas C1 e C2, calculou-se uma estimativa conjunta para a variância global utilizando a Eq. C1 a seguir:

$$s^2 = (N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2 / ((N_A - 1) + (N_B - 1)) \quad (C1)$$

Onde  $N_A$  e  $N_B$  são, respectivamente, o número de corridas de DSC para as aparas de coloração lilás e verde-água,  $s_A^2$  e  $s_B^2$  são as variâncias para as aparas de coloração lilás e verde-água, respectivamente. Assim, obteve-se um valor para a variância conjunta ( $s^2$ ) de  $3,11 \times 10^{-5}$ . Substituindo esse valor na Eq. C2 obtém-se o intervalo de confiança para duas médias populacionais:

$$(\mu_A - \mu_B) = (\bar{x}_A - \bar{x}_B) \pm t_v s \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}} \quad (C2)$$

Onde  $\bar{x}_A$  e  $\bar{x}_B$  são os valores médios destacados em negrito nas Tabelas C1 e C2, respectivamente;  $t_v$  é o valor de  $t$  considerando um intervalo de confiança de 95% com  $(7 \text{ corridas} - 1 = )$  6 graus de liberdade. Esses resultados implicam em valores de médias populacionais de -0,01 e 0,01. Como o intervalo [-0,01, 0,01] inclui o valor zero, não se pode dizer que existe diferença estatística na composição PET/HDPE/Nylon entre os dois tipos de embalagens. Assim, pode-se tomar todos os 7 valores de composição medidos de maneira a calcular uma única média populacional. Isso resulta em um valor médio de 0,23.