



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MARIELE PALUDETTO SANCHES

**BLENDAS E COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA  
DENSIDADE E POLIPROPILENO:  
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

---

Londrina  
2015

MARIELE PALUDETTO SANCHES

**BLENDAS E COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA  
DENSIDADE E POLIPROPILENO:  
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gizilene Maria de Carvalho

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Londrina  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.**

### **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

S211b Sanches, Mariele Paludetto.  
Blendas e compósitos de polietileno de baixa densidade e polipropileno : obtenção e caracterização/ Mariele Paludetto Sanches. – Londrina, 2015.  
88 f.: il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.  
Inclui bibliografia

1. Físico-química – Teses. 2. Polietileno – Teses. 3. Processo de extrusão – Teses. 4. Termoplásticos – Teses. 5. Compósitos poliméricos – Teses. 6. Polipropileno – Teses. 4. Leitura – Teses. I. Carvalho, Gizilene Maria de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.1

MARIELE PALUDETTO SANCHES

**BLENDAS E COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA  
DENSIDADE E POLIPROPILENO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de  
Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Silvia Luciana Fávaro  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 20 de março de 2015.

Dedico este trabalho a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas bênçãos derramadas tornando possível a realização deste trabalho.

Agradeço a minha orientadora Professora Dra. Gizilene Maria de Carvalho, pela constante orientação neste trabalho e, sobretudo pela sua amizade e compreensão.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Fábio Yamashita pela contribuição e atenção no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Nelson do laboratório de extrusão, por partilhar seus conhecimentos.

Ao Laboratório de Espectroscopia, UEL, pelas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial e de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise, UEL, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Materiais- Departamento de Engenharia Mecânica, UEM, a professora Dra. Silvia Fávaro e ao técnico Fábio pela realização das análises de ensaio mecânico de tração.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos amigos, Bárbara Sthéfani, Camila Suemi, Priscila Brugin, Camila Bernardes, Ana Paula Luiz, Grasielle Saltorelli, Cyntia Gomes, Tiago Madeira, Álisson Gomes, Jonathan Baumi, Ana Paula Teodoro, Natalia Romero, Fernanda Nardo, Mariana Góes, Bárbara Fornaciari, Nayara Oliveira, por terem me acompanhado e permitido que eu dividisse momentos alegres e outros nem tanto durante este período.

Ao meu primo Victor P. Magri e as minhas amigas Caroline Constantino e Mariana Pereira porque cada um a sua maneira esteve presente.

SANCHES, Mariele Paludetto. **Blendas e compósitos de Polietileno de Baixa Densidade e Polipropileno**: obtenção e caracterização. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

## RESUMO

A vasta produção de blendas e compósitos é resultado da busca por novos materiais que atendam as necessidades de propriedades para aplicações específicas, dispensando a síntese de novos monômeros. O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Polipropileno (PP) estão entre os polímeros termoplásticos de maior demanda e consumo, principalmente devido ao mercado de embalagens. Os objetivos do presente trabalho foram a produção de blendas e compósitos microfibrilares *in situ* (CM) de PEBD/PP sem a adição de compatibilizantes, por processos de extrusão. Estudou-se a influência do tipo de processamento (extrusora dupla rosca (BD), extrusora mono rosca e dupla rosca (BMD) e extrusora mono rosca (CM)) e da composição (10, 15, 30 e 40% (m/m) de PP) nas propriedades térmicas (TGA, DSC) mecânicas e características morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras obtidas. Para as amostras CM também avaliou-se a influência do número de reprocessamentos. Os resultados comprovaram a incompatibilidade do PEBD e PP. Amostras com maior quantidade de PP em sua composição apresentaram maiores índices de cristalinidade (IC) e maiores módulos elásticos. A blenda processada na extrusora dupla rosca contendo 10% de PP na sua composição (BD 10) foi a amostra que apresentou maior estabilidade térmica. A blenda processada nas extrusoras mono e dupla rosca contendo 15% de PP na sua composição (BMD 15) demandou maior energia de ativação para a reação de degradação entre todas as amostras analisadas. As blendas processadas na extrusora dupla rosca apresentaram melhores propriedades mecânicas em comparação com as propriedades das blendas processadas nas duas extrusoras. Pelas imagens de MEV observou-se descolamento do PP da matriz de PEBD, comprovando a imiscibilidade dos polímeros. A metodologia utilizada para a produção dos CM não foi eficiente para a obtenção da morfologia microfibrilar. Os resultados obtidos indicaram que as condições de processamento devem ser ajustadas para a obtenção de CM. Entretanto os compósitos exibiram maiores valores de módulo elástico e deformação específica na ruptura e menor estabilidade térmica em relação às blendas de mesma composição. Avaliou-se a influência do número de reprocessamentos e verificou-se que a estabilidade térmica dos compósitos diminuiu, porém a cristalinidade e o módulo elástico tenderam a maiores valores com o aumento do número de processamentos. Não se observaram diferenças nas imagens de MEV das amostras reprocessadas. Pela análise de FTIR verificou-se que a degradação térmica do PEBD durante os processamentos ocorreu principalmente pela formação de grupos transvinílicos.

**Palavras-chave:** PEBD/PP. Extrusão. Blendas. Compósitos. Reprocessamento.

SANCHES, Mariele Paludetto. **Low Density Polyethylene and Polypropylene Blends and Composites**: obtainment and characterization. 2015. 88 p. Dissertation (Master's Degree Dissertation) – State University of Londrina, Londrina, 2015.

## ABSTRACT

The wide blends and composites production results from the searching for new materials that attends to properties requirements for specific applications, without be necessary to synthesize new monomers. Low Density Polyethylene (LDPE) and Polypropylene (PP) are among the thermoplastics polymers with high consumption and demand, especially for packaging market. This work aims to make blends and *in situ* microfibrillar composites (MC) of LDPE and PP, by extrusion, without compatibilizer addition. It was study the influence of processing type, (twin screw extruder (BD), single and twin extruders (BMD) and single extruder (MC)) and composition (10, 15, 30 and 40% (w/w) PP in mixture) in thermal properties (TG, DSC), mechanical properties and morphological characteristics (SEM) from the obtained samples. The influence of the number of reprocessing was analyzed for samples CM. The results confirm the polymers incompatibility. Samples with more PP content showed higher cristallinity index and elastic modulus. The blend processed in twin screw extruder with 10% of PP in composition (BD10) was the sample that showed higher thermal stability and the blend processed in single screw and twin screw extruder with 15% of PP in composition (BMD15) demanded higher activation energy for degradation process among the samples analysed. The blends processed in twin screw extruder had better mechanical properties comparing to blends processed in single and twin screw extruders. In SEM images was observed PP detachment from PEBD matrix, proving their immiscibility. The employed methodology was not efficient to obtain microfibrillar structure. The results pointed that the processing conditions have to be adjusted to produce MC. However it was verified that MC showed higher elastic modulus and elongation at break and lower thermal stability comparing to blends for the same composition. The influence of reprocessing numbers was evaluated and verified that the thermal stability decrease nevertheless the cristallinity and elastic modulus showed a tendency to increase according to processing number increase. From FTIR analyses were verified that the thermal degradation of LDPE during the processing mainly occurred by transvinylene groups formation.

**Key words:** LDPE/ PP. Extrusion. Blends. Composites. Reprocessing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Esquema estrutural do PEAD e PEBD.....	17
<b>Figura 2</b> – Esquema estrutural dos tipos de PP .....	18
<b>Figura 3</b> – Diagrama de fases para blendas poliméricas. ....	20
<b>Figura 4</b> – Esquema dos três tipos de comportamento para dependência das propriedades com a composição em blendas poliméricas .....	21
<b>Figura 5</b> – Microscopia eletrônica de varredura do compósito microfibrilar <i>in situ</i> de PP e PET .....	25
<b>Figura 6</b> – Curvas de TG do PP e PEBD com razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	32
<b>Figura 7</b> – Curvas de TG das blendas BD (A), BMD (B) e DTG BD (C), BMD (D) com razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	33
<b>Figura 8</b> – Exemplo do gráfico de Horowitz- Metzger utilizado para o cálculo da E <sub>a</sub> das blendas e dos polímeros puros .....	35
<b>Figura 9</b> – Efeito da composição na T <sub>onset</sub> para blendas de PP/PEBD.....	37
<b>Figura 10</b> – Energia de ativação de degradação térmica em função da composição das blendas de PP/PEBD .....	38
<b>Figura 11</b> – Curva de DSC para PEBD e PP puros. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	39
<b>Figura 12</b> – Curva de DSC para blendas PEBD/PP para diferentes processamentos. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figura 13</b> – Variação da cristalinidade, obtida a partir das curvas de DSC, de cada componente, na blenda em função da composição. (A) Blendas obtidas pelo procedimento 1 e (B) Blendas obtidas pelo procedimento 2 .....	42
<b>Figura 14</b> – Imagens de MEV para BD10 (A), BD 40(B), BMD 10(C) e BMD (D).....	48
<b>Figura 15</b> – Curvas de TG para CM. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 16</b> – Efeito da composição na Tonset e na Energia de ativação da degradação térmica dos CM, respectivamente .....	53

<b>Figura 17</b> – Curva de DSC para os CM para diferentes composições. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 18</b> – Imagem de MEV para CM10 (A) e CM30 (B).....	58
<b>Figura 19</b> – Curvas de TG (A) e (C) e DTG (B) e (D) para as amostras CM10R E CM30R. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 20</b> – Curvas de DSC para os CM10R e CM30R para diferentes processamentos. Razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> , vazão de N <sub>2</sub> de 20 mLmin <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 21</b> – Moléculas formadas durante a decomposição do PEBD .....	65
<b>Figura 22</b> – Espectro de FTIR das amostras CM10 e CM30 na forma de filmes finos para os diferentes reprocessamentos.....	66
<b>Figura 23</b> – Formação de grupos transvinílicos com o número de reprocessamentos (A) amostra CM10 e (B) amostra CM30 .....	67
<b>Figura 24</b> – Imagens de MEV para CM 10(A), CM10R 5 (B), CM30(C) e CM30 R 5 (D).....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ), temperatura de degradação máxima ( $T_{\text{max}}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para blendas e polímeros puros obtidos a partir das curvas de TG .....	34
<b>Tabela 2</b> – Tonset e $E_a$ teórica obtidas a partir das equações 4 e 5 para blendas.....	37
<b>Tabela 3</b> – Temperatura máxima de fusão ( $T_{f \text{ máx}}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e índice de cristalinidade (IC) de PEBD, PP e das blendas .....	40
<b>Tabela 4</b> – Propriedades mecânicas das blendas BD obtidas no ensaio de tração .....	44
<b>Tabela 5</b> – Propriedades mecânicas das blendas BMD obtidas no ensaio de tração .....	46
<b>Tabela 6</b> – Temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ), temperatura de degradação máxima ( $T_{\text{max}}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para CMe polímeros puros obtidos a partir das curvas de TG.....	52
<b>Tabela 7</b> – Dados de Temperatura de fusão ( $T_{f \text{ máx}}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) para CM e para os polímeros puros.....	54
<b>Tabela 8</b> – Dados de índice de cristalinidade (IC) obtidos através das curvas de DSC para os CM e para os polímeros puros.....	55
<b>Tabela 9</b> – Propriedades mecânicas das amostras CM obtidas no ensaio de tração .....	56
<b>Tabela 10</b> – Temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ), temperatura de degradação ( $T_{\text{máx}}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para CM10R, CM30R e polímeros puros obtidas a partir das curvas de TG.....	61
<b>Tabela 11</b> – Dados de Temperatura de fusão ( $T_{f \text{ máx}}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e índice de cristalinidade (IC) para CM10R e CM30R e para os polímeros puros .....	63
<b>Tabela 12</b> – Atribuições das bandas de FTIR para CMR.....	64
<b>Tabela 13</b> – Índice de grupo funcional para CMR.....	67
<b>Tabela 14</b> – Propriedades mecânicas das amostras CM10 R obtidas no ensaio de tração .....	69
<b>Tabela 15</b> – Propriedades mecânicas das amostras CM30 R obtidas no ensaio de tração .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PVC	Poli (cloreto) de Vinila
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
OS	Poliestireno
PET	Poli (etileno) Tereftalato
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCST	Temperatura Crítica Inferior da Solução
UCST	Temperatura Crítica Superior da Solução
CN	Nanocristais de Celulose
PEG	Poli(etileno glicol)
PA-6	Poliamida 6
PRC	Compósito com Reforço Particulado
CM	Compósito Microfibrilar <i>in situ</i>
T <sub>f</sub>	Temperatura de Fusão
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição vítrea
PBT	Poli (Butileno) Tereftalato
DRX	Difração de Raios X
BD	Blenda produzida na extrusora dupla rosca
BMD	Blenda produzida nas extrusoras mono e dupla rosca

TGA	Análise Termogravimétrica
$T_{\text{onset}}$	Temperatura inicial de decomposição
$T_{\text{máx}}$	Temperatura de degradação máxima
$E_a$	Energia de ativação
FTIR	Espectroscopia vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier
$I_v$	Índice de grupos funcionais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
IC	Índice de Cristalinidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CMR	Compósito Microfibrilar Reprocessado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	16
2.1	OBJETIVOS .....	27
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	28
3.1	PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE PEBD E PP .....	28
3.2	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS MICROFIBRILARES <i>IN SITU</i> E DOS COMPÓSITOS REPROCESSADOS.....	28
3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	29
3.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	30
3.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	30
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	31
3.7	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO .....	31
3.8	ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
4.1	BLENDS DE PEBD/ PP .....	32
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	32
4.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	39
4.1.3	Ensaio Mecânico de Tração .....	43
4.1.3.1	Blends processadas na extrusora dupla rosca .....	43
4.1.3.2	Blends processadas nas duas extrusoras .....	45
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.1.5	Conclusões do Capítulo .....	50
4.2	COMPÓSITOS MICROFIBRILARES <i>IN SITU</i> .....	51
4.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	51
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	54
4.2.3	Ensaio Mecânico de Tração .....	56
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.2.5	Conclusões do Capítulo .....	59

4.3	COMPÓSITOS MICROFIBRILARES REPROCESSADOS .....	60
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	60
4.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	62
4.3.3	Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	64
4.3.4	Ensaio Mecânico de Tração .....	68
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.3.6	Conclusões do Capítulo .....	72
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>75</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>83</b>
	APÊNDICE A – Propriedades mecânicas das amostras BD .....	84
	APÊNDICE B – Propriedades mecânicas das amostras BMD .....	85
	APÊNDICE C – Propriedades mecânicas das amostras CM.....	86
	APÊNDICE D – Propriedades mecânicas das amostras CM10 R .....	87
	APÊNDICE E – Propriedades mecânicas das amostras CM30 R .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são utilizados em diversos setores sendo destaque em indústrias de embalagem (SIRACUSA et al., 2014), construção civil (PENDHARI, 2008) automobilística (GONG; YANG, 2013), médica (ZHANG, 2014), entre outros, por apresentam inúmeras vantagens competitivas em relação a outros materiais como a madeira, o aço e o vidro, por exemplo. Algumas características como a durabilidade, facilidade de transporte e leveza são fatores que permitem seu amplo consumo.

De acordo com dados do IBGE, entre dezembro de 2013 a janeiro de 2014, o setor industrial mostrou aumento produtivo de 2,9%. A parcela contribuinte do setor de plásticos e borrachas foi 4,9%.

Segundo dados da Braskem, o continente asiático é o maior produtor de resinas de Polietilenos (PE), Polipropileno (PP) e Poli cloreto de vinila (PVC), a nível mundial, produzindo anualmente cerca de 175 milhões de toneladas. O Brasil é o maior produtor de petroquímicos básicos e de segunda geração na América Latina, sendo que em 2013 o consumo destas resinas foi aproximadamente 25 kg por pessoa.

Em consequência da necessidade de produtos que atendam às características específicas desejadas para certa aplicação, ao invés de se buscar materiais inéditos, os quais requerem novas rotas sintéticas, opta-se pelo estudo de misturas poliméricas, pois mostram-se economicamente vantajosas neste propósito. Estas misturas podem ser realizadas por meio da produção de blendas ou compósitos.

A maneira mais comum para produzir blendas e compósitos é por extrusão. Este método permite a mistura física de polímeros para a obtenção de novos produtos. As variáveis do processo de extrusão como perfil de temperatura, velocidade de rotação da rosca, bem como a proporção entre os componentes são fatores importantes para a determinação das propriedades do produto final.

Neste sentido, o primeiro capítulo do presente trabalho é dedicado à obtenção de blendas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Polipropileno isotático (PP) por

processo de extrusão e ao estudo da influência do tipo de processamento e da composição nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia destas blendas.

Outra maneira de produzir novos materiais está na obtenção de compósitos. Deste modo, o segundo capítulo desta dissertação contempla o estudo de compósitos microfibrilares *in situ* de PEBD e PP, os quais são compósitos baseados em blendas, cuja fase de reforço é produzida durante o processamento.

Para ambos os materiais, blendas e compósitos, são esperadas propriedades térmicas e mecânicas melhores em comparação aos materiais que os constituem.

Tendo em vista que grande parte dos materiais poliméricos utilizados podem ser reciclados e que o método mais comum empregado para este fim é a reciclagem mecânica, o terceiro capítulo deste trabalho é focado no estudo do reprocessamento mecânico dos compósitos microfibrilares e a verificação de como esta metodologia implica nas características finais do material.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### POLIETILENOS E POLIPROPILENOS

O polietileno (PE) e o polipropileno (PP) são os polímeros de maior aplicação, sendo os mais utilizados no setor de embalagem (Associação Brasileira da Indústria do Plástico, ABIPLAST 2013). Os PE e os PP são grupos de destaque da classe das poliolefinas, pois não reagem com a maioria dos solventes químicos comuns (COUTINHO, 2004).

A grande aplicabilidade dos polietilenos pode ser explicada por serem polímeros semicristalinos, nos quais as propriedades são influenciadas pela quantidade de fase amorfa e cristalina da estrutura, sendo assim flexíveis e com alto ponto de fusão (110-115 °C).

Os polietilenos podem ser classificados de acordo com a densidade em cinco classes distintas: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) e Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD).

As condições utilizadas na polimerização, principalmente o sistema catalítico, é o que determina as características do produto final.

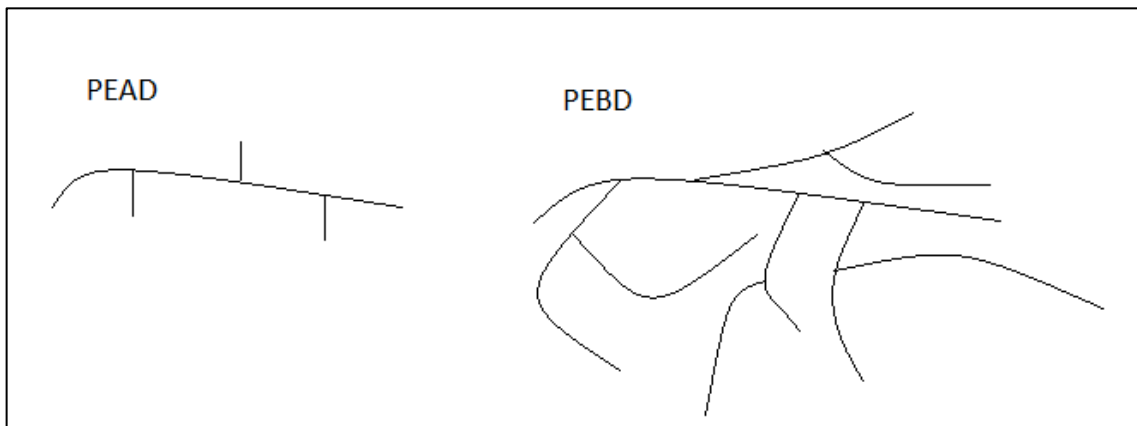
#### POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

A produção deste polímero acontece em altas temperaturas (100 - 300°C) e altas pressões (1000 e 3000 atm), resultando em uma reação extremamente exotérmica. Obtêm-se cadeias contendo longas ramificações, e um material com baixa densidade e baixa cristalinidade, devido ao empacotamento das cadeias.

As características apresentadas pelo polietileno tais como alta resistência ao impacto, boa processabilidade, tenacidade e flexibilidade possibilitam a aplicação deste polímero em vários setores: filmes para embalagens de alimentos e de produtos agrícolas, embalagens do setor farmacêutico, hospitalar e área de cosméticos, além de muitos produtos de utilidade doméstica (COUTINHO, 2004).

O PEBD, por ser menos cristalino que o PEAD devido às longas ramificações da cadeia, como pode ser visto na Figura 1, apresenta menor resistência mecânica e módulo de Young. As cadeias poliméricas do PEBD estão mais afastadas umas das outras por possuírem longas ramificações, consequentemente possuindo ligações intermoleculares mais fracas, que resultam em menor resistência mecânica (SMITH, 2003).

Figura 1- Esquema estrutural do PEAD e do PEBD.



Fonte: a própria autora

#### POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino com alta cristalinidade, variando entre 60-70 %, resultando em alta resistência mecânica e dureza (STRAPASSON, 2004).

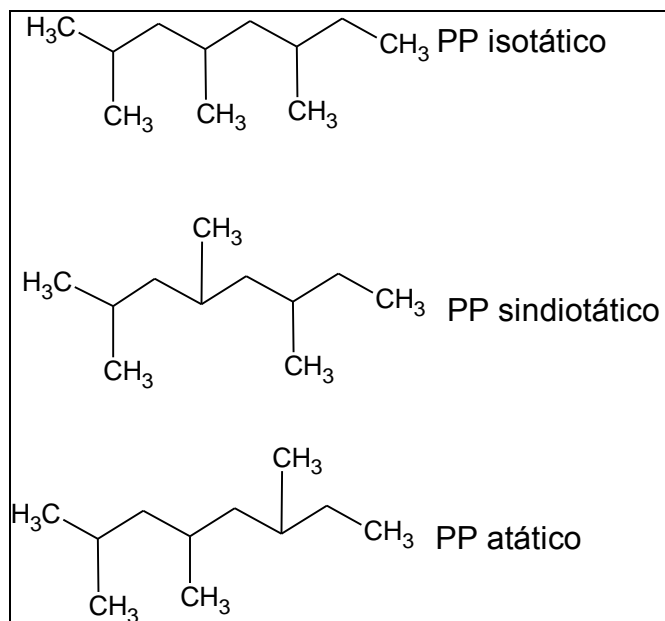
Exibe propriedades desejáveis para ser aplicado em produtos de consumo e industrial tais como: baixa densidade e baixo custo, boa estabilidade térmica, resistência química e resistência ao impacto, bom isolante elétrico, fácil moldagem e atóxico (ZULKIFLI, 2015). Por estas razões, entre os cinco polímeros termoplásticos mais consumidos, PE, PP, PVC, Poliestireno (PS) e Poli (etileno) Tereftalato (PET), o PP é o mais consumido no continente europeu (MARTÍN-ALFONSO, VALENCIA, FRANCO, 2013).

O mero formador do PP é o propileno. Há três categorias de PP de acordo com a estereoregularidade, ou taticidade, como pode ser observado na Figura 2. Podem ser isotáticos quando o radical do monômero estiver sempre do mesmo lado da

cadeia. Sindiotático quando o radical estiver alternado e atático quando a configuração do radical for aleatória.

Em um estudo realizado por Natta e Corradini (1995), concluíram que a conformação em formato de hélice ternária é a mais estável para o PP isotático (i-PP), pois assim não há repulsão entre os substituintes da cadeia polimérica (MACHADO, 2002).

Figura 2- Esquema estrutural dos tipos de PP



Fonte: a própria autora

## BLENDAS

De acordo com o Resumo de Terminologia Química, Gold Book, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Gold Book, IUPAC, 2012), uma blenda polimérica é uma mistura física de dois ou mais polímeros macroscopicamente homogênea.

A primeira blenda polimérica, patenteada em 1846, era composta de borracha natural e guta-percha. Em 1942, patenteou-se uma blenda polimérica feita dos polímeros termoplásticos: PVC, com borracha nitrílica (NBR) (UTRACKI; FAVIS, 1989).

Para conhecer as propriedades de um material é necessário conhecer sua morfologia e um dos fatores que determinam a propriedade final de uma blenda é a miscibilidade. O conceito de miscibilidade pode ser compreendido como grau de interação entre os componentes de uma mistura. Uma blenda miscível é uma mistura homogênea de polímeros, não há separação molecular, sendo que miscibilidade pode ser dita como a capacidade de uma mistura em formar apenas uma fase. Já uma blenda imiscível é caracterizada como uma mistura heterogênea, devido a não interação entre as fases que compõem a blenda (PASSADOR; PESSAN, 2006).

A Energia Livre de Gibbs no equilíbrio pode ser expressa pela equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (1)$$

$\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  correspondem respectivamente as variações de energia livre, entalpia e entropia para um sistema a temperatura e pressão constantes. Para um sistema miscível e binário, o valor da Energia de Gibbs deve ser negativo e a segunda derivada de  $\Delta G_m$  em relação à fração molar positiva, como mostra a equação 2:

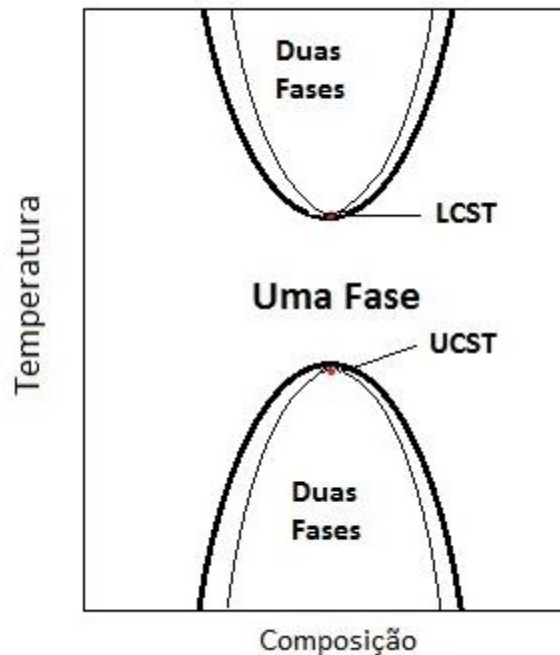
$$\left( \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2} \right)_{T, p} > 0 \quad (2)$$

Uma blenda miscível é termodinamicamente estável, pois as interações presentes entre as cadeias poliméricas, que podem ser iônicas, ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo reduzem a entalpia do sistema (QUENTAL et al., 2006). O fator entrópico é considerado nulo no caso de sistemas com alta massa molar, como no caso dos polímeros, pois diminui-se a possibilidade de arranjo das moléculas no espaço (MUNIZ, 1993; SPERLING, 1992).

A Figura 3 ilustra um diagrama de fases para uma blenda polimérica. A linha mais fraca, conhecida como espinodal representa o limite entre a região que há separação de fases com a região metaestável. A linha mais forte, binodal, indica o limite entre as regiões metaestável e estável (UTRACK; FAVIS, 1989). O ponto LCST, temperatura crítica inferior da solução, é comum para blendas de polímeros com alta massa molar, devido à baixa entropia de mistura e o ponto UCST,

temperatura crítica superior da solução é característico de cadeias pequenas (SPERLING, 1992).

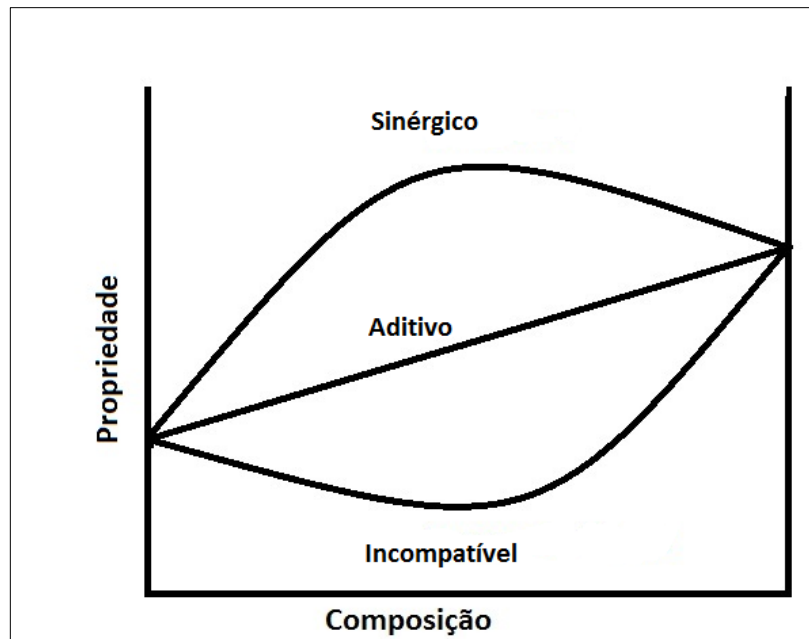
Figura 3- Diagrama de fases para blendas poliméricas.



Fonte: a própria autora. Adaptado de Introduction to Physical Polymer Science, Sperling, L.H.; 2nd ed., Wiley: New York, 1992.

Outro ponto que é considerado ao trabalhar com misturas poliméricas é a compatibilidade dos componentes que as compõem. De acordo com a IUPAC, a compatibilidade é a capacidade de componentes individuais em uma blenda imiscível ou num compósito exibirem adesão interfacial. Efeitos de sinergismo devem ocorrer, isto é, o tamanho e dispersão das fases devem ser definidos, para que haja combinação das propriedades individuais dos polímeros e resultem em características desejáveis no material final. Isto pode ser alcançado através do processamento da blenda (FRIEDRICH et al., 2006). Uma blenda compatível não mostra separação de fases e apresenta alguma propriedade física que a torne utilizável (QUENTAL et al., 2006). Assim, na blenda incompatível, suas propriedades finais são inferiores quando comparadas as dos polímeros que a constitui (MOURAD, 2010). Isto pode ser observado no esquema da Figura 4.

Figura 4- Esquema dos três tipos de comportamento para dependência das propriedades com a composição em blendas poliméricas.



Fonte: a própria autora. Adaptado de Polymer Science and Technology. Fried, J. R.; New Jersey: Prentice Hall, 1995.

O agente compatibilizante pode ser adicionado à mistura como um terceiro componente ou gerado *in situ* durante um processo de compatibilização reativa. Pode ser um co-polímero enxertado ou um co-polímero em bloco. O compatibilizante deve migrar para a interface reduzindo a tensão interfacial e o tamanho dos domínios do reforço, bem como criar adesão entre as fases. Uma função adicional dos compatibilizantes é estabilizar a morfologia da blenda para que não ocorra a coalescência ou aglomeração da fase dispersa. (Handbook of Polymer Blends and Composites, 2003).

Os polietilenos e polipropilenos são os polímeros termoplásticos mais consumidos mundialmente, por isso são resíduos encontrados em grande volume. Uma alternativa para a disposição final destes artefatos é a produção de blendas (YANG et al., 2003). Bertin e Robin (2002) obtiveram blendas por extrusão dos polímeros virgens e rejeitados de PEBD e PP. Estes termoplásticos são imiscíveis e incompatíveis, por isso foram utilizados copolímero de etileno-propileno (EPM), monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e o copolímero enxertado PE-g- (2-

metil-1,3-butadieno) como agentes compatibilizantes, o que resultou em melhores resultados de alongação na ruptura e força de impacto.

Wolcott e Chen (2014) prepararam blendas de PEBD, PEAD e PELBD com parafina (contendo mais de 90% de octadecano) utilizando uma extrusora dupla rosca com a finalidade de utilizá-las como um material de mudança de fase, o qual pode ser aplicado em paredes ou pisos de construção com o objetivo de armazenamento de energia.

Yusfi et. al, (2014) utilizaram líquidos iônicos catiônicos combinados com os ânions fosfinato e fluorinated como agentes compatibilizantes em blendas de PP e Poliamida- 6. O líquido iônico fosfinato colaborou para um aumento de 1400% na tensão na ruptura e 35°C na estabilidade térmica, enquanto que o líquido iônico fluorinated contribuiu para aumento da alongação na ruptura e em 20°C na estabilidade térmica.

No entanto, o uso de compatibilizantes torna a estrutura da blenda complexa, dificultando o entendimento das propriedades do material (QUENTAL et al., 2010) e dificulta o processo de reciclagem, já que muitos dos compatibilizantes não podem ser separados e podem contribuir para a degradação térmica dos componentes principais da blenda.

## COMPÓSITOS

Um compósito é definido como um material multicomponente que abrange diferentes domínios de fases em que pelo menos uma das fases é contínua (Gold Book, IUPAC, 2012). Já em um compósito polimérico, a matriz é um polímero.

O intuito da produção de um compósito é obter novos materiais que exibam propriedades diferentes e/ ou melhoradas quando comparadas com os seus constituintes individuais.

A fase contínua de um compósito é dita matriz e a fase dispersa, o reforço. Diferentes classes de materiais podem constituir a matriz num compósito: polimérica, metálica ou cerâmica. As fibras são as espécies encontradas mais comumente como o reforço em um compósito, que podem ser naturais, de vidro, metal ou de cerâmica. Há também os compósitos reforçados com partículas, *Particulate Reinforced*

*Composite* (PRC), nos quais o reforço são microestruturas metálicas ou cerâmicas (VENTURA, 2009).

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a geometria da fase dispersa em compósitos reforçados com partículas, fibras ou estruturais (CALLISTER, 2002).

As fibras naturais apresentam algumas vantagens em relação aos outros tipos de reforço. Do ponto de vista econômico são mais baratas e sua produção geram empregos no setor rural. Do ponto de vista ambiental, são biodegradáveis e também de fonte renovável (MARINELLI, 2008). Podem ser empregadas em matrizes poliméricas termorrígidas, termoplásticas ou borrachas (SANTOS, 2006).

O resíduo de madeira é uma variedade das fibras naturais que é utilizada como reforço desde os anos 70, como uma alternativa para o reuso deste material. Estes artefatos são conhecidos como *Wood-Plastic Composites*, quando confeccionados com polímeros termoplásticos garantem aplicação principalmente no setor da construção civil, automotivo e industrial (CORREA, 2003).

Compósitos de PEBD com pó de madeira de pinus não possuem interação interfacial devido ao caráter hidrofóbico do polímero e do hidrofílico da madeira. Para isto, Ndlovu et.al, (2013) utilizaram PEBD degradado como compatibilizante, pois a degradação deste polímero gera grupos funcionais de caráter hidrofílico. Isto resultou em fibras envoltas na matriz e também maiores temperatura de fusão, módulo elástico e tensão na ruptura.

Sorrentino et.al, (2015) estudaram uma nova metodologia para o preparo de compósitos de PP onde fibras de vidro são utilizadas como reforço, em que consistia na termo prensagem de camadas de PP alternadas entre 20 camadas de reforço de modo a combinar as características de alta resistência ao impacto do material termoplástico com o bom desempenho estático das fibras de alta dureza.

No entanto, a grande desvantagem de todas estas espécies de reforço está na disposição final do artefato, pois não permite a reciclagem devido à dificuldade de separação da matriz/reforço. Quando se utiliza uma matriz polimérica ainda é possível o uso de solventes que reajam apenas com a matriz permitindo que o reforço seja reutilizado, devendo-se, entretanto, levar em consideração a toxicidade dos solventes orgânicos e a poluição que estes gerariam (MCCARDLE et al., 2012).

## COMPÓSITOS BASEADOS EM BLENDA- COMPÓSITOS MICROFIBRILARES

Nos compósitos microfibrilares, CM, tanto a matriz quanto o reforço são polímeros. O reforço está distribuído anisotropicamente em uma matriz isotrópica ou anisotrópica (EVSTATIEV et al., 1996). O tamanho das fibrilas formadas, nano ou microfibrilas, é responsável pelo nome do compósito.

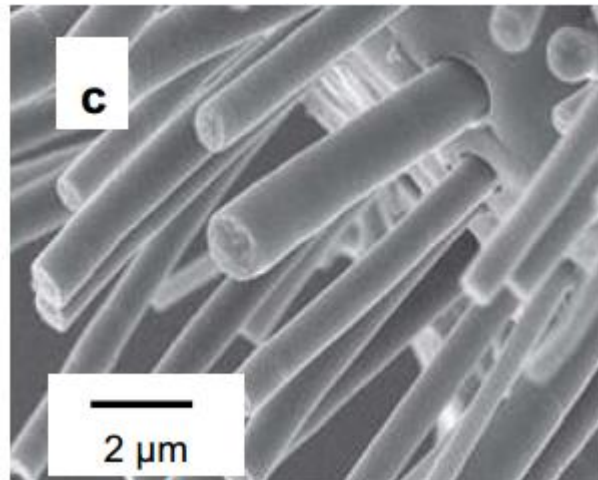
Um compósito microfibrilar pode ser produzido a partir de uma metodologia que envolve três etapas fundamentais (FRIEDRICH et al., 2005):

1. Etapa de mistura que acontece pela fusão de dois polímeros imiscíveis que apresentam uma diferença de pelo menos 40 °C no ponto de fusão.
2. Etapa de estiramento do material, onde as cadeias poliméricas adquirem orientação.
3. Etapa de isotropização, o objeto é submetido a tratamento térmico, em temperatura intermediária a temperatura de fusão,  $T_f$ , de ambos os polímeros.

A primeira fase normalmente acontece por extrusão. A etapa de estiramento pode acontecer a quente ou a frio, geralmente abaixo da  $T_f$ , mas sempre acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , onde as moléculas e os cristalitos serão paralelamente posicionados à direção do estiramento, garantindo maior resistência à tração nesta direção (ACKCEL RUD, 2007). A temperatura em que o compósito é submetido na etapa de isotropização deve ser superior a  $T_f$  da matriz, para que esta perca a orientação, e ao mesmo tempo ser inferior a  $T_f$  do reforço para este permanecer orientado (JAYANARAYAN et al., 2008).

Na Figura 5 é possível observar as fibrilas de um compósito microfibrilar *in situ* preparado em condições de alto estiramento a frio cuja matriz e reforço são respectivamente PP e PET (FAKIROV, 2013).

Figura 5- Microscopia eletrônica de varredura do compósito microfibrilar *in situ* de PP e PET (FAKIROV, 2013).



Durante o terceiro passo do processo, há compatibilização entre os componentes devido à formação de camadas de copolímeros em virtude de interações químicas entre as fases, isto quando se trata de polímeros de condensação. Este fato pode ser confirmado no CM formado pela matriz PA-6, com reforço de PET, que através de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) verificou-se a perda de cristalinidade da matriz após a isotropização. Nestas condições de temperatura, a porção polimérica do PET que participa da formação do copolímero é aquela não cristalina. A região cristalina se mantém orientada e paralelamente alinhada, colaborando na melhoria das propriedades mecânicas (EVSTATIEV et al., 1996).

Outro método para obtenção de CM é empregado por Li et al (2002a) e envolve a extrusão dos polímeros utilizando perfil de temperatura necessário para fundir o polímero de maior ponto de fusão, o reforço. O processo segue por estiramento a quente, etapa que forma as microfibrilas, resfriamento em água fria e peletização. Os péletes são colocados em injetora e aquecidos à temperatura capaz de fundir o polímero com menor ponto de fusão.

Aplicando este método, Li et al (2002b) estudaram CM e blendas de PE reforçados com PET. Os CM mostraram melhores propriedades mecânicas. No entanto, nas composições de 15 e 20% em massa de PET, as blendas apresentaram altos valores de alongação na ruptura. De acordo com os autores as partículas de PET estariam em forma esférica, conferindo boa adesão interfacial com a matriz e um

deslizamento destas esferas quando o material é estirado, já o mesmo não ocorre quando o PET está na forma fibrilar.

A principal vantagem desta categoria de compósito é que o reforço é criado *in situ*, isto é, no próprio processamento, o que garante boa dispersão do reforço na matriz. Desta forma não há formação de aglomerados em locais específicos que poderiam prejudicar as propriedades finais do material e também não é necessário utilizar agentes compatibilizantes para promover a adesão entre as fases. Este processo de obtenção pode ser chamado de ambientalmente correto, pois não envolve o uso de solventes além de ser uma alternativa para disposição final de polímeros pós-consumo (MCCARDLE, 2012).

Evstatiev e Fakirov (1992) estudaram blendas poliméricas de PET, Poli (Butileno Tereftalato), PBT, e PA-6. Os filmes PET/PBT, PET/PA-6 e PET/ PBT/PA-6 tratados termicamente a 240 °C mostraram valores de alongação na ruptura,  $\epsilon$ , superiores aos dos polímeros puros. Isto pode ser explicado pela análise de Difração de Raios-X (DRX), onde foi possível determinar que nesta temperatura de tratamento térmico, apenas os cristalitos de PET se mantiveram orientados enquanto que os outros polímeros retornaram ao seu estado isotrópico, ou seja, as microfibrilas de PET conferem excelentes propriedades mecânicas.

## 2.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar blendas e compósitos microfibrilares *in situ* de PEBD/PP.

Objetivos específicos:

- a) Produzir blendas de PEBD/PP com diferentes composições por diferentes processamentos.
- b) Correlacionar os diferentes processamentos e a composição das blendas com as propriedades térmicas (DSC, TGA), mecânicas (Ensaio de tração) e características morfológicas (MEV).
- c) Produzir compósitos microfibrilares *in situ* de PEBD/PP com diferentes composições.
- d) Correlacionar os diferentes processamentos e a composição dos compósitos com as propriedades térmicas (DSC, TGA), mecânicas (Ensaio de tração) e características morfológicas (MEV).
- e) Comparar as propriedades das blendas com as dos compósitos de mesma composição.
- f) Avaliar a influência do reprocessamento nas propriedades térmicas, mecânicas e características morfológicas dos compósitos microfibrilares *in situ*.
- g) Avaliar a influência do reprocessamento na formação de produtos de degradação do PEBD por FTIR.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE PEBD E PP

A preparação das blends com composição de PP/PEBD de 10:90, 15:85, 30:70 e 40:60 (m/m) a partir dos polímeros virgens Polipropileno isotático (Braskem, Brasil), densidade 0,905 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez 1,5 g/10 min. (230°C / 2,16 kg) e Polietileno de Baixa densidade (Trithene, Petroquímica Triunfo, Brasil) misturados manualmente, foi realizada através de duas maneiras distintas:

Procedimento 1: A obtenção das blends ocorreu em extrusora piloto dupla-rosca co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) composta por roscas de 20 mm de diâmetro e razão L/D 34, acoplada a uma calandra com a rotação ajustada para manter a continuidade do processo para produzir blends na forma de filmes planos. O perfil de temperatura utilizado foi 90, 150, 180, 190, 200 °C, e a velocidade de rotação do parafuso de 100 rpm. As amostras foram denominadas por BD X, sendo X a fração mássica de PP.

Procedimento 2: A mistura polimérica foi processada numa extrusora piloto mono rosca (BGM, modelo EL-25, Brasil) composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro e razão L/D 28, na qual a velocidade de rotação do parafuso foi 30 rpm e o perfil de temperatura: 130, 150, 180 e 180 °C com uma matriz cilíndrica de dois furos. O perfil cilíndrico foi resfriado em banho de água e peletizado. Os grânulos foram processados na extrusora dupla rosca, nas mesmas condições descritas no procedimento 1, para obtenção das blends em forma de filmes planos. As amostras foram denominadas por BMD X, sendo X a fração mássica de PP.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS MICROFIBRILARES *IN SITU* E DOS COMPÓSITOS REPROCESSADOS

A mistura polimérica foi processada na extrusora piloto mono rosca utilizando as mesmas condições utilizadas no procedimento 2 para o preparo das blends BMD. Na sequência o perfil cilíndrico foi resfriado em banho de água e estirado com velocidade de tração de 30 rpm.

Amostras de 10 cm do perfil cilíndrico obtidas na extrusão foram termoprensadas em chapa metálica a 120 °C, temperatura acima da de fusão do PEBD e abaixo da de fusão do PP durante 5 minutos utilizando 500 N de força em termoprensa Marconi

MA 098/A (Brasil) com o objetivo de se obter compósitos microfibrilares (CM) (etapa de isotropização). Para o estudo do reprocessamento dos compósitos foram utilizadas amostras de composições 10 e 30 % de PP. Repetiu-se cinco vezes o procedimento 1 para cada composição. A etapa de isotropização ocorreu da mesma forma que para os compósitos.

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A perda de massa das amostras foi analisada em função da temperatura em um equipamento Perkin Elmer (TGA 4000, EUA) com aquecimento de 30 a 700 °C com razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>. A temperatura do início de decomposição (T<sub>onset</sub>) e a temperatura máxima de decomposição (T<sub>máx</sub>) das amostras foram determinadas.

Com base nos dados das curvas de TGA calculou-se a energia de ativação do processo de degradação não isotérmico (E<sub>a</sub>), que é a energia mínima necessária para que a reação ocorra (ATKINS; De PAULA, 2006), dos polímeros puros, das blendas, compósitos microfibrilares *in situ* e compósitos reprocessados de PEBD e PP.

A energia de ativação do processo de decomposição das blendas foi calculada por meio da Equação (3), proposta por Horowitz-Metzger (1963) para reações cujos produtos são espécies gasosas. A faixa de trabalho para o cálculo deste parâmetro foi o intervalo entre a T<sub>onset</sub> e a T<sub>máx</sub>.

$$\ln\left(\ln \frac{W_0}{W}\right) = \frac{E_a \cdot \theta}{R \cdot T_{max}^2} \quad (3)$$

sendo W<sub>0</sub> a massa inicial da amostra, W a massa na temperatura T, R a constante universal dos gases (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>), T<sub>máx</sub> é a temperatura de degradação máxima e θ a diferença entre a temperatura T e a T<sub>máx</sub>.

Pode-se avaliar a interação dos materiais nas diferentes amostras a partir da comparação dos valores das propriedades (T<sub>onset</sub> e E<sub>a</sub>) obtidas experimentalmente com os valores previstos pelo comportamento aditivo (FRIED, 1995), Equações (4) e (5).

$$Tonset_{teórica} = Tonset_{PEBD} \times \% \text{ mássica}_{PEBD} + Tonset_{PP} \times \% \text{ mássica}_{PP} \quad (4)$$

$$Ea_{Teórica} = Ea_{PEBD} \times \% \text{ mássica}_{PEBD} + Ea_{PP} \times \% \text{ mássica}_{PP} \quad (5)$$

### 3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para os compósitos reprocessados utilizando o espectrômetro Shimadzu- IR Prestige 21 (Japão) com varredura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 100 varreduras, com intuito de analisar a influência do reprocessamento na degradação do material.

Para verificar a degradação do PEBD, polímero presente em maior quantidade nas blendas e compósitos produzidos, avaliou-se o índice de grupo funcional de acordo com a Equação 6, assim como realizado por Selonke et al., (2012), para excluir o efeito de irregularidade do filme.

$$I_v = \frac{A_{973}}{A_{2017}} \quad (6)$$

Sendo  $A_{973}$  a altura da banda de absorvância em 973  $\text{cm}^{-1}$  correspondente aos grupos transvinilenos formados durante o processo de degradação do material no processo de extrusão, e  $A_{2017}$  a altura do pico de absorvância referente ao estiramento dos grupos  $\text{CH}_2$ .

### 3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os polímeros puros PEBD e PP e as blendas e compósitos foram analisados num equipamento Shimadzu (DSC 60, Japão) para determinação da temperatura e entalpia de fusão. As amostras foram analisadas no intervalo de 30  $^{\circ}\text{C}$  a 200  $^{\circ}\text{C}$  com razão de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de  $\text{N}_2$  de 20  $\text{mLmin}^{-1}$ .

Foi possível calcular o índice de cristalinidade (IC) de todas as amostras por meio da Equação (7). Os valores da entalpia de fusão para os polímeros puros 100 % cristalinos, ( $\Delta H_p$ ), foram obtidos da literatura, sendo 190  $\text{J.g}^{-1}$  para o PP (OTAGURO et al., 2004) e 293  $\text{J.g}^{-1}$  para o PEBD (BAKKAL et al., 2012).

$$IC = \frac{\Delta H}{\Delta H_p} \times 100\% \quad (7)$$

### 3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície de fratura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura Phillips FEI Quanta 200 (Holanda), utilizando uma voltagem de aceleração de 20kV. As amostras fraturadas em nitrogênio líquido, em sentido perpendicular ao estiramento, foram metalizadas em ouro e então ampliadas 6000 e 12000 vezes.

### 3.7 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios (Emic, modelo DL10000, Brasil), utilizando uma célula de carga Trd 24 de 5 kN. Para as blendas o teste seguiu a norma ASTM D-638 utilizando 10 corpos de prova para cada amostra com 20 mm de largura, 1 mm de espessura e 100 mm de comprimento. Para os compósitos o teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D-882, utilizando 10 corpos de prova de cada amostra com 10 mm de largura e 0,3

mm de espessura e com velocidade de estiramento 50 mm/min.

### 3.8 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Foi realizada a análise de variância e o teste de médias dos valores obtidos pelos materiais nos ensaios mecânicos de tração, para um mesmo processamento.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 BLENDDAS DE PEBD/ PP

Foram analisados neste item os resultados para as blendas obtidas das 4 composições (m/m PP): 10, 15, 30 40, utilizando os 2 procedimentos descritos no item 3.1 da metodologia.

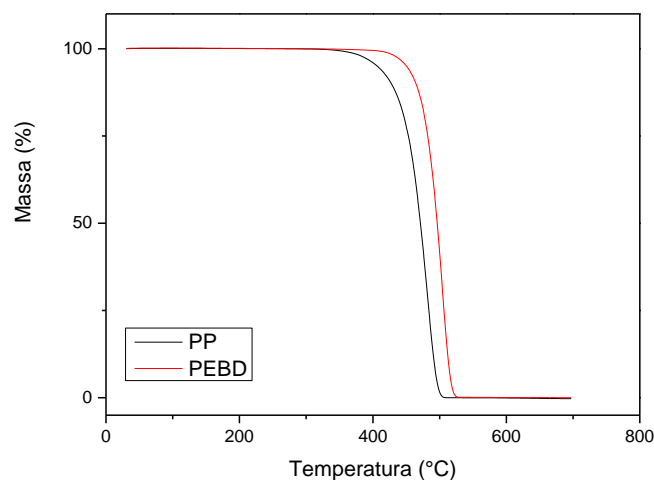
Os filmes planos obtidos pelos procedimentos 1 e 2 apresentaram um valor médio de 1,00 mm ( $\pm 0,5$ mm) de espessura. Os filmes obtidos mostraram-se mais rígidas e quebradiças conforme maior quantidade de PP em sua composição.

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para os polímeros puros e para as blendas obtidas pelos dois processamentos.

As curvas de perda de massa dos polímeros puros, PEBD e PP em função da temperatura estão apresentadas na Figura 6. Para o PP, a temperatura de onset ( $T_{\text{onset}}$ ), ou seja, a temperatura em que se inicia a degradação é 440 °C. A curva de TG do PEBD informa que a sua  $T_{\text{onset}}$  é 469 °C. O PP é menos estável termicamente devido a sua cadeia conter curtas ramificações, o que confere para maior mobilidade destas facilitando a sua degradação.

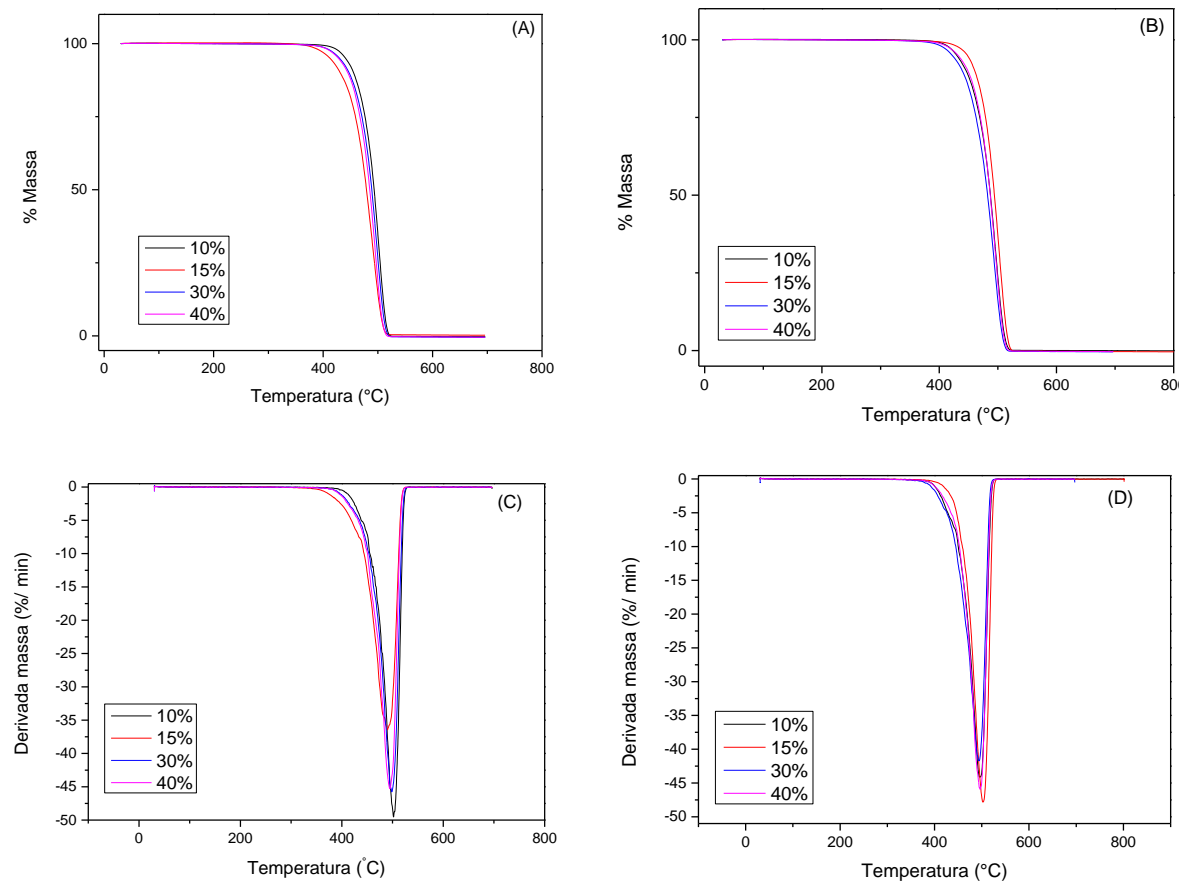
Figura 6- Curvas de TG do PP e PEBD com razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>



Fonte: a própria autora

As curvas de TG e DTG foram organizadas de acordo com o processamento visando a melhor compreensão da influência das metodologias nas características finais do material, Figura 7. Para cada processamento foi analisado a influência da composição.

Figura 7- Curvas de TG das blendas BD (A), BMD (B) e DTG BD (C), BMD (D) com razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de  $\text{N}_2$  de  $20\text{ mLmin}^{-1}$ .



Fonte: a própria autora

A partir das curvas foram determinadas a temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ), e a temperatura de degradação máxima, que é a temperatura onde ocorre a perda de massa com velocidade máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) e a energia de ativação do processo de degradação, Tabela 1.

**Tabela 1-** Temperatura inicial de decomposição ( $T_{onset}$ ), temperatura de degradação máxima ( $T_{max}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para blendas e polímeros puros obtidos a partir das curvas de TG.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>PEBD</b>	469	503	310,1
<b>PP</b>	440	482	105,1
<b>BD 10</b>	466	502	266,1
<b>BD 15</b>	440	490	203,8
<b>BD 30</b>	451	498	236,1
<b>BD 40</b>	447	495	239,6
<b>BMD 10</b>	445	496	252,3
<b>BMD 15</b>	464	503	287,4
<b>BMD 30</b>	443	494	221,4
<b>BMD 40</b>	453	496	253,8

Precisão da temperatura de varredura:  $\pm 0,8^\circ\text{C}$ . Precisão da temperatura da amostra:  $\pm 0,5^\circ\text{C}$

.Analisando o efeito da composição da blenda para um mesmo processamento observou-se que:

Procedimento 1: A estabilidade térmica diminuiu com o aumento da quantidade de PP, sendo que a amostra BD10 exibiu maior  $T_{onset}$ , que praticamente coincide com o valor observado para o PEBD, e a amostra BD15 a menor, que coincide com a  $T_{onset}$  do PP. O início de degradação das outras duas amostras ocorreu em temperaturas intermediárias das de degradação dos polímeros puros.

Procedimento 2: A formulação BMD 15 foi termicamente mais estável em comparação com as outras formulações deste processamento, e a amostra BMD 30 a menos estável. Todas as formulações foram termicamente menos estáveis que o PEBD, porém mais estáveis que o PP.

Entre os dois procedimentos estudados, o procedimento 1, onde utilizou-se apenas a extrusora dupla rosca produziu a amostra com maior estabilidade térmica, a BD10, cuja  $T_{\text{onset}}$  é 466 °C.

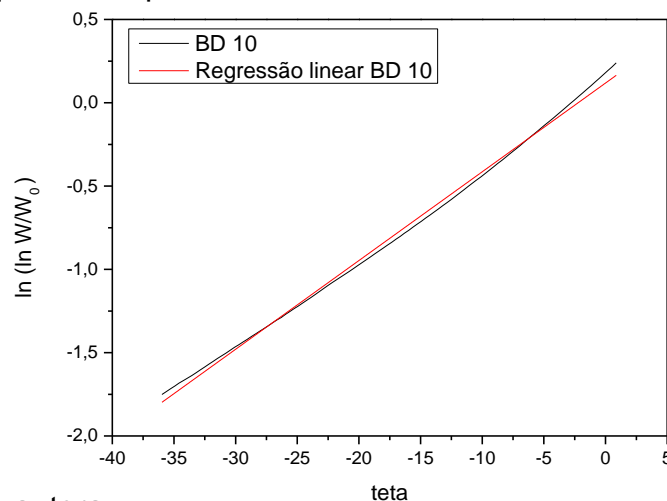
Mourad (2010) estudou as propriedades térmicas de blendas de polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) e PP isotático (PP), onde todas as composições analisadas 25/75, 50/50 e 75/25 (%m/m) também apresentaram valores de decomposições intermediárias as dos polímeros puros.

Ali et al. (2005) obtiveram blendas de PEBD com PP e as  $T_{\text{onset}}$  eram intermediárias as dos seus componentes. Neste trabalho considerou-se que a perda de massa em certa temperatura é o somatório da perda de massa de cada polímero, quando os produtos de degradação destas blendas na composição 50/50 (m/m) não apresentam interação.

Com o objetivo de obter mais informações a respeito da interferência do processamento na estabilidade térmica das amostras, calculou-se a energia de ativação do processo de degradação,  $E_a$ , utilizando o método de Horowitz e Metzger (1963).

A Figura 8 traz um exemplo da curva utilizada para o cálculo da  $E_a$  obtida para amostra BD10 utilizando a equação 4, uma vez que para todas as outras amostras obteve-se curvas semelhantes.

Figura 8- Exemplo do gráfico de Horowitz- Metzger utilizado para o cálculo da  $E_a$  das blendas e dos polímeros puros.



Fonte: a própria autora

As  $E_a$  foram obtidas pela aplicação da Equação 3 e estão apresentadas na Tabela 1.

A energia de ativação está relacionada com a energia de barreira ao movimento. Deste modo, longas cadeias ou em casos onde há interação intermolecular há restrição do movimento molecular sendo necessária maior energia para superar esta barreira. Isto explica o fato do PEBD apresentar maior energia de ativação para a reação de degradação térmica em comparação ao PP, onde suas cadeias com ramificações menores possibilitam a movimentação molecular com maior facilidade (JIN et al., 2012).

Todas as blendas demandaram  $E_a$  intermediárias as dos polímeros puros. Dentre as formulações produzidas na extrusora dupla rosca, a amostra BD15 apresentou menor  $E_a$  em comparação com as demais e amostra BD10 a maior  $E_a$ . Para as amostras processadas nas duas extrusoras, BMD15 foi a que demandou maior energia e a BMD30 necessitou de menor  $E_a$ .

As amostras com maiores valores de  $E_a$ , BD10 e BMD15, apresentaram também maiores valores de  $T_{onset}$  e  $T_{máx}$ , indicando que estas são mais estáveis termicamente que as outras blendas. Este comportamento pode ser um indício de que para estes processamentos e composições, a interação entre os polímeros esteja ocorrendo de uma forma mais efetiva.

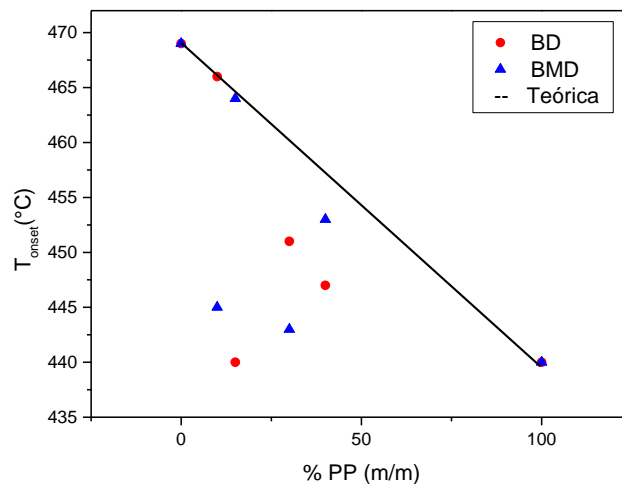
As blendas apresentaram temperatura de degradação intermediária aos polímeros puros para todas as composições e processamentos estudados. Conforme a regra da aditividade, por meio da Equação (4) (WONG; LAM, 2002), calculou-se a temperatura teórica do início de decomposição para as blendas,  $T_{onset}$  teórica, de acordo com a porcentagem de cada polímero na composição total e as temperaturas de degradação dos materiais puros. A energia de ativação teórica,  $E_a$  teórica, para a reação de decomposição das blendas foi calculada por meio da Equação (5) (WONG; LAM, 2002). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2-**  $T_{\text{onset}}$  e  $E_a$  teórica obtidas a partir das equações 4 e 5 para as blendas.

Composição (% PP)	$T_{\text{onset}}$ teórica (°C)	$E_a$ teórica (kJ. mol <sup>-1</sup> )
0	469	310,1
10	466	289,6
15	464	279,4
30	460	248,6
40	457	228,1
100	440	105,1

Precisão da temperatura de varredura:  $\pm 0,8^\circ\text{C}$ . Precisão da temperatura da amostra:  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Na Figura 9 pode-se observar que os valores da  $T_{\text{onset}}$  das amostras BD10 e BMD15 coincidem com a curva teórica, indicando que estas amostras apresentaram efeito aditivo para esta propriedade. As outras amostras apresentaram desvio negativo do comportamento aditivo para  $T_{\text{onset}}$ . O fato dos pontos experimentais encontrarem-se abaixo dos valores previstos pelo modelo teórico indica que não houve compatibilidade entre PP e PEBD para esta propriedade nestas composições e processamentos. Assim, a combinação destes dois polímeros nestas formulações resulta em um efeito antagônico quanto à estabilidade térmica refletindo o comportamento incompatível das blendas.

Figura 9 - Efeito da composição na  $T_{\text{onset}}$  para blendas de PP/PEBD

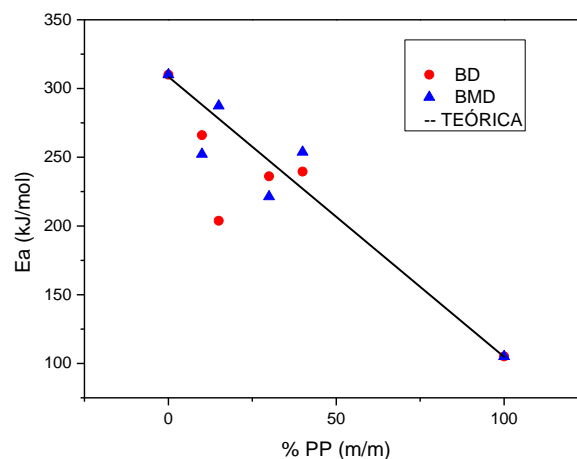
Fonte: a própria autora

A energia de ativação está relacionada com a interação dos componentes na blenda. A análise deste parâmetro, de acordo com a regra da aditividade, foi realizada e os valores obtidos foram comparados com os valores experimentais.

O valor da  $E_a$  obtido para blendas a partir da Equação 3 está apresentado na Tabela 1. Observa-se que o valor teórico variou entre a  $E_a$  do PEBD e do PP puros, diminuindo conforme aumenta a quantidade de PP no material.

Assim como pode ser visualizado na Figura 10, para as amostras BMD15, BD40 e BMD40 nota-se que a energia de ativação apresentou desvio positivo do comportamento aditivo mostrando efeito sinérgico desta propriedade para estas composições. Os valores das energias de ativação para todas as outras amostras estudadas apresentaram desvio negativo do comportamento aditivo caracterizando comportamento incompatível com relação à energia necessária para a degradação térmica das amostras.

Figura 10 - Energia de ativação de degradação térmica em função da composição das blendas de PP/PEBD



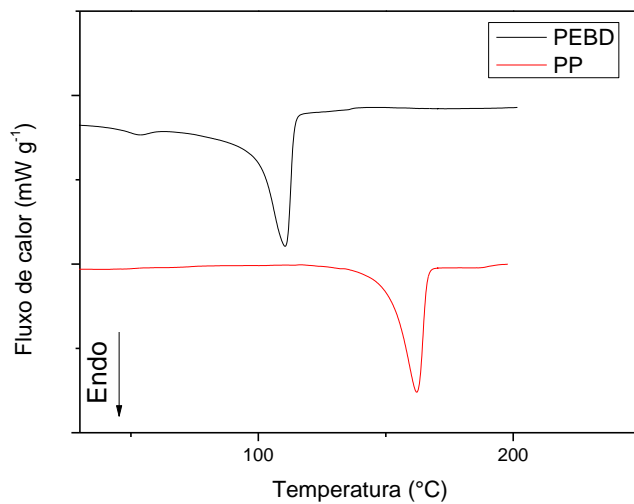
Fonte: a própria autora

A partir das análises da regra de aditividade para as propriedades  $T_{onset}$  e  $E_a$ , a amostra BMD15 foi a que mostrou maior interação entre os componentes, apresentando efeito sinérgico para a energia de ativação e comportamento aditivo para a estabilidade térmica.

#### 4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC trazem informações sobre a temperatura de fusão e a energia envolvida nessa transição de fase. Na Figura 11 podem ser visualizadas as curvas dos polímeros puros. Os valores das temperaturas de fusão e da entalpia de fusão determinadas nesta análise foram de 110,46 °C e 103,67 J.mol<sup>-1</sup> para o PEBD e 165,55 °C e 81,14 J.mol<sup>-1</sup> para o PP.

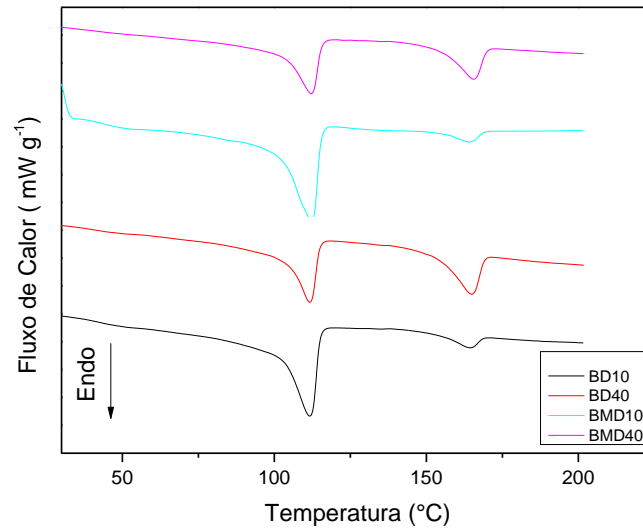
Figura 11 - Curvas de DSC para PEBD e PP puros. Razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>.



Fonte: a própria autora

O efeito da composição das blendas na temperatura de fusão pode ser visualizado na Figura 12. Estão apresentados os resultados para as amostras 10 e 40% de PP, as curvas para as outras amostras são semelhantes e não foram apresentadas.

Figura 12 - Curvas de DSC para blendas PEBD/PP para diferentes processamentos. Razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>.



Fonte: a própria autora

Foi observado para todas as composições e processamentos das blendas que a posição dos dois picos de fusão, referentes ao PEBD e ao PP, mantiveram-se inalterados indicando que os dois componentes presentes na blenda, PEBD e PP, fundem separadamente confirmando a imiscibilidade dos mesmos. A partir das curvas de DSC foi determinada a entalpia de fusão e o IC (Equação 7) de todas as amostras. Os dados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3-** Temperatura máxima de fusão ( $T_{f\ max}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e índice de cristalinidade (IC) de PEBD, PP e das blendas.

(Continua)

Amostra	$T_{f\ max}^1$ (°C)	$\Delta H_f^1$ (J/g)	$T_{f\ max}^2$ (°C)	$\Delta H_f^2$ (J/g)	IC <sub>PEBD</sub> (%)	IC <sub>PP</sub> (%)	IC (%)
PEBD	110,46	103,67	-	-			35,40
BD10	111,59	45,37	164,45	1,28	15,48	0,67	16,15
BD15	112,16	41,14	164,22	6,05	14,04	3,18	17,22
BD30	112,46	33,42	165,31	13,42	11,40	7,06	18,46
BD40	111,71	38,94	164,90	36,7	13,30	19,3	32,60

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>fmax</sub><sup>1</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub><sup>1</sup></b> <b>(J/g)</b>	<b>T<sub>fmax</sub><sup>2</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub><sup>2</sup></b> <b>(J/g)</b>	<b>IC<sub>PEBD</sub></b> <b>(%)</b>	<b>IC<sub>PP</sub></b> <b>(%)</b>	<b>IC</b> <b>(%)</b>
<b>BMD10</b>	112,34	51,9	164,17	4,46	17,71	2,29	20,0
<b>BMD15</b>	111,88	49,10	163,86	2,76	16,76	1,45	18,21
<b>BMD30</b>	111,38	60,96	164,34	29,85	20,80	15,71	36,51
<b>BMD40</b>	112,21	38,92	165,61	24,21	13,30	12,7	26,0
<b>PP</b>	-	-	165,55	81,14			42,70

Os sobrescritos 1 e 2 referem-se ao PEBD e ao PP respectivamente.

Observou-se que a entalpia de fusão de cada componente é proporcional a sua quantidade em cada blenda.

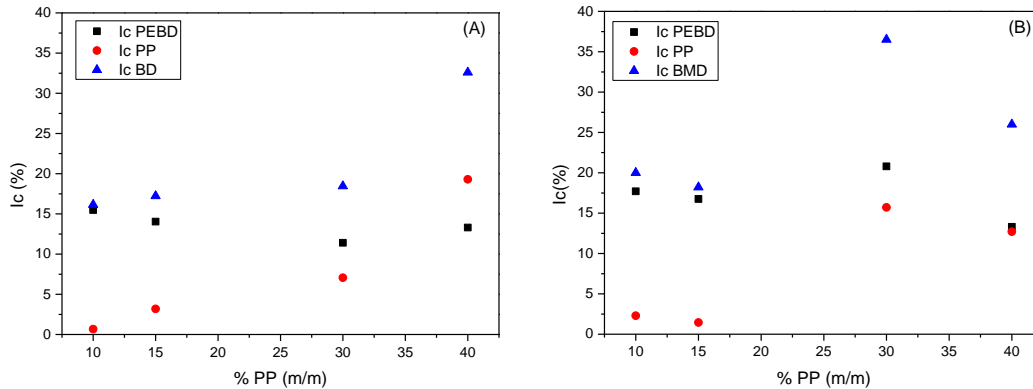
Devido ao empacotamento das cadeias que contêm longas ramificações (COUTINHO, 2003) o PEBD puro apresentou menor cristalinidade do que o PP puro (STRAPASSON, 2004). No entanto, quando se determina a cristalinidade de cada componente da blenda foi observado que o PEBD apresenta maior IC que o PP em todas as composições. Este fato se deve ao PEBD estar presente em maior quantidade em todas as amostras.

O índice de cristalinidade determinado para o PEBD e PP foi de 35,40% e 42,70% respectivamente. Analisando os diferentes processamentos para a mesma composição constata-se que para as blendas com 10%, 15% e 30% de PP processadas nas duas extrusoras, BMD, apresentaram maiores índices de cristalinidade. As blendas com 40% de PP processada apenas na extrusora dupla rosca, BD, é a mais cristalina.

Para obter maiores detalhes a respeito de como o processamento e a composição interferem na cristalização das blendas, foi analisado a cristalinidade dos componentes separadamente.

A partir dos dados da Tabela 3 foram construídos os gráficos apresentados na Figura 13, os quais mostram como o IC médio para cada componente varia com a porcentagem de PP na amostra.

Figura 13 - Variação da cristalinidade, obtida a partir das curvas de DSC, de cada componente, na blenda em função da composição. (A) Blendas obtidas pelo procedimento 1 e (B) Blendas obtidas pelo procedimento 2.



Fonte: a própria autora

Comparando as diferentes composições para o mesmo processamento, foi verificado que as blendas com maior quantidade de PP em sua composição apresentaram maior índice de cristalinidade.

A cristalinidade do PEBD não varia com a composição das blendas, sendo que o aumento da cristalinidade na blenda é devido ao aumento na quantidade do PP (Li et al., 2002). De acordo com Li et al. (2002) o PEBD colabora para a diminuição do tamanho dos cristalitos de PP. Em baixas concentrações o PP encontra-se disperso na matriz de PEBD e não forma núcleos suficientemente estáveis para crescer, o que leva a um menor grau de cristalinidade do PP. Ao aumentar a quantidade de PP há material suficiente para que os núcleos possam atingir o tamanho crítico e crescer de forma que o PP passa a contribuir significativamente para a cristalinidade da blenda.

Li et al. (2001) observaram em blendas de PEBD/PP que o PP cristaliza como esferulitos abertos, semelhantes aos observados nas misturas miscíveis. Este comportamento sugere que o PP e o PEBD podem ser miscíveis em algumas condições de processamento e temperaturas. Os autores observaram por microscopia de luz polarizada acoplada em placa aquecida a que taxa de crescimento dos esferulitos, a densidade núcleos e a cristalização total de PP diminuiu significativamente na presença do PEBD.

Nestas curvas foi observado que os valores de IC também variam com o processamento. Tanto para o PP como para o PEBD, os maiores valores de IC são apresentados pelas amostras BMD.

Desta maneira, o processamento pelo qual a amostra foi obtida pode influenciar na cristalinidade da mesma. Durante o processo de extrusão ocorre a fusão dos componentes poliméricos nos estágios iniciais da extrusão, enquanto é imposta uma deformação viscosa na mistura fundida pela rotação da rosca de extrusão. As amostras com menor quantidade de PP, 10, 15 e 30 %, quando submetida a dois processos de extrusão e, portanto a dois processos de fusão, submete a fase dispersa, o PP, a uma maior deformação, o que favorece o processo de coalescência, aumentando o tamanho da fase dispersa (PASSADOR; PESSAN, 2006). Desta forma, a interação entre as fases é menor após a segunda extrusão, fazendo com que o PEBD tenha menor influência sobre a cristalização do PP (LI et al., 2002) Este fenômeno se acentua com o aumento da quantidade de PP presente, favorecendo a cristalinidade da amostra submetida a dois processos de extrusão.

As altas taxas de cisalhamento durante o processo de extrusão favorece tanto o alinhamento no sentido do fluxo de extrusão como a aproximação das cadeias poliméricas, de modo a iniciar crescimento de cristalitos (MANRICH, 2005).

Outro fator que deve ser considerado é a velocidade de resfriamento do material na saída da extrusora. No estudo de blendas de PP com Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) produzidas por injeção e por extrusão, Silva (2013) justifica que o maior IC observado nas amostras obtidas extrusão foi devido ao fato do resfriamento ocorrer de maneira mais lenta neste processo, permitindo então maior organização as cadeias poliméricas.

#### 4.1.3 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio de tração foi realizado para todas as composições dos dois processamentos estudados.

##### 4.1.3.1 Blendas processadas na extrusora dupla rosca

O resultado das propriedades mecânicas dos materiais produzidos a partir das blendas PEBD/PP processadas na extrusora dupla rosca (BD) estão na Tabela 4.

**Tabela 4-** Propriedades mecânicas das blendas BD obtidas no ensaio de tração

<b>Amostra</b>	<b>Módulo elástico (MPa)</b>	<b>Deformação específica na ruptura (%)</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>
<b>BD 10</b>	121 <sup>(c)</sup>	156,9 <sup>(a)</sup>	13,6 <sup>(c)</sup>	9,9 <sup>(c)</sup>
<b>BD 15</b>	133 <sup>(c)</sup>	102,8 <sup>(b)</sup>	14,8 <sup>(c)</sup>	10,7 <sup>(c)</sup>
<b>BD 30</b>	231 <sup>(b)</sup>	18,0 <sup>(c)</sup>	20,0 <sup>(b)</sup>	19,6 <sup>(b)</sup>
<b>BD 40</b>	283 <sup>(a)</sup>	16,4 <sup>(c)</sup>	21,9 <sup>(a)</sup>	22,1 <sup>(a)</sup>

a,b,c Médias com letras diferentes na mesma colunas diferem ao nível de 5 % pelo teste de Tukey

O módulo elástico (módulo de Young) aumentou conforme aumentou a quantidade de PP na amostra. Esta propriedade está relacionada com a energia para deformar os ângulos e distâncias entre os átomos da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2006). Assim, quanto mais rígido for o material, maior o módulo elástico. A deformação específica na ruptura diz o quanto um corpo de prova pode ser deformado durante o estiramento até romper. Deste modo, materiais mais rígidos tendem a se deformar menos. Para este processamento, a amostra BD 40, que apresentou o maior índice de cristalinidade determinado por DSC, Tabela 3, também exhibe o maior módulo elástico e menor deformação específica na ruptura diferenciando significativamente das outras composições.

A deformação específica na ruptura, além de estar relacionada com a cristalinidade, onde amostras com maior conteúdo amorfo possibilitam flexibilidade da cadeia polimérica e facilidade para orientação da mesma na direção da carga que é aplicada durante o ensaio mecânico (NDLOVU, et al., 2013), é uma propriedade sensível à transferência de carga entre as fases do material (DÍAZ, et al., 2005). Isto também explica o porquê das blendas com maior quantidade de PP se deformarem menos, pois não há adesão entre as fases.

Como discutido no item 4.1.2, em blendas de PEBD que contenham baixas concentrações de PP, este não forma núcleos suficientemente estáveis para crescer. Por isso amostras com 10 e 15% de PP apresentam maiores valores de deformação específica na ruptura. A amostra BD 10, que apresentou menor valor de cristalinidade, exibiu maior valor médio da deformação específica na ruptura e

menor módulo elástico. Os valores de deformação na ruptura apresentaram tendência em diminuir com o aumento de PP nas amostras.

Este comportamento está de acordo com o fato de materiais cristalinos suportarem maiores deformações, resultando em altos módulos (AL-JUHANI; SULEIMAN, 2012). Em um polímero semicristalino, as regiões cristalinas podem atuar como reforço conferindo maior rigidez, assim o material é capaz de suportar maior esforço mecânico.

A tensão máxima, também conhecida como limite de resistência a tração, é a maior força que o material suporta durante a deformação sem que se rompa, a partir deste ponto inicia-se o escoamento das moléculas, que passam a se orientar em direção a solicitação (CANEVAROLO, 2006).

A outra propriedade estudada é a tensão na ruptura, ou seja, a tensão quando ocorre o rompimento do corpo de prova. Durante o ensaio mecânico, os corpos de prova de materiais dúcteis como as blendas de PEBD e PP, apresentam redução de sua área devido à formação de pescoço. Conseqüentemente é observado para um mesmo material valor de tensão na ruptura menor que o de tensão na força máxima.

A cristalinidade influencia estas propriedades da mesma forma que influencia o módulo elástico. Foi observada uma tendência em aumento da tensão máxima e tensão na ruptura com o aumento de PP nas blendas. A amostra BD 40 apresentou o maior valor de tensão máxima e de ruptura. Por serem mais rígidas devido a maior cristalinidade, durante o ensaio as amostras BD 30 e BD 40 se romperam antes da formação de pescoço, fato que explica o porquê dos valores de tensão da ruptura para estas amostras serem próximos aos valores de tensão máxima.

#### 4.1.3.2 Blendas processadas nas duas extrusoras

O resultado das propriedades mecânicas dos materiais produzidos a partir das blendas de PEBD e PP processadas nas extrusoras mono e dupla rosca (BMD) estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5-** Propriedades mecânicas das blendas BMD obtidas no ensaio de tração

<b>Amostra</b>	<b>Módulo elástico (MPa)</b>	<b>Deformação específica na ruptura (%)</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>
<b>BMD 10</b>	76 <sup>(c)</sup>	419,2 <sup>(a)</sup>	11,9 <sup>(a)</sup>	8,4 <sup>(b)</sup>
<b>BMD 15</b>	104 <sup>(b),(c)</sup>	161,0 <sup>(b)</sup>	14,0 <sup>(b), (c)</sup>	7,9 <sup>(b)</sup>
<b>BMD 30</b>	130 <sup>(b)</sup>	92,2 <sup>(b), (c)</sup>	13,3 <sup>(c)</sup>	9,6 <sup>(b)</sup>
<b>BMD 40</b>	182 <sup>(a)</sup>	35,1 <sup>(c)</sup>	15,1 <sup>(b)</sup>	13,6 <sup>(a)</sup>

a,b,c Médias com letras diferentes na mesma colunas diferem ao nível de 5 % pelo teste de Tukey

Para a discussão das propriedades mecânicas das blendas produzidas nas duas extrusoras foi considerado a mesma explicação para as amostras BD, pois foi observada a mesma tendência no comportamento mecânico das amostras BMD.

Os materiais mais rígidos, aqueles que contêm mais PP na mistura polimérica, apresentaram maior módulo elástico, tensão máxima e tensão na ruptura e menor deformação na ruptura.

A composição BMD 40 apresentou o maior valor de módulo elástico, assim como a menor deformação entre todas as amostras. As composições com maior proporção de PEBD possuíram maior valor de deformação na ruptura.

Para a tensão máxima e tensão na ruptura, a amostra BMD 10 apresentou o menor valor enquanto que BMD 40 apresentou a maior média para estas propriedades.

Os diferentes processamentos também influenciam as propriedades mecânicas do material. Comparando os dados das tabelas 5 e 6 foi observado que amostras obtidas no procedimento 1 (BD) possuem maiores valores para as propriedades: módulo elástico, tensão máxima e tensão na ruptura e menores valores para a deformação na ruptura do que amostras obtidas no procedimento 2 (BMD). Desta forma pode-se dizer que o procedimento 1 proporcionou a obtenção de amostras com melhores propriedades mecânicas em comparação com o procedimento 2. A exposição a altas temperaturas e alto cisalhamento, tal como ocorre no processo de extrusão acarretam perdas das propriedades mecânicas devido à degradação do

material (STRAPASSON, 2005). Este fato justifica porque as blendas processadas nas duas extrusoras, ou seja, as que passaram duas vezes pelo processo de extrusão apresentaram propriedades mecânicas inferiores às das blendas processadas somente na extrusora dupla rosca.

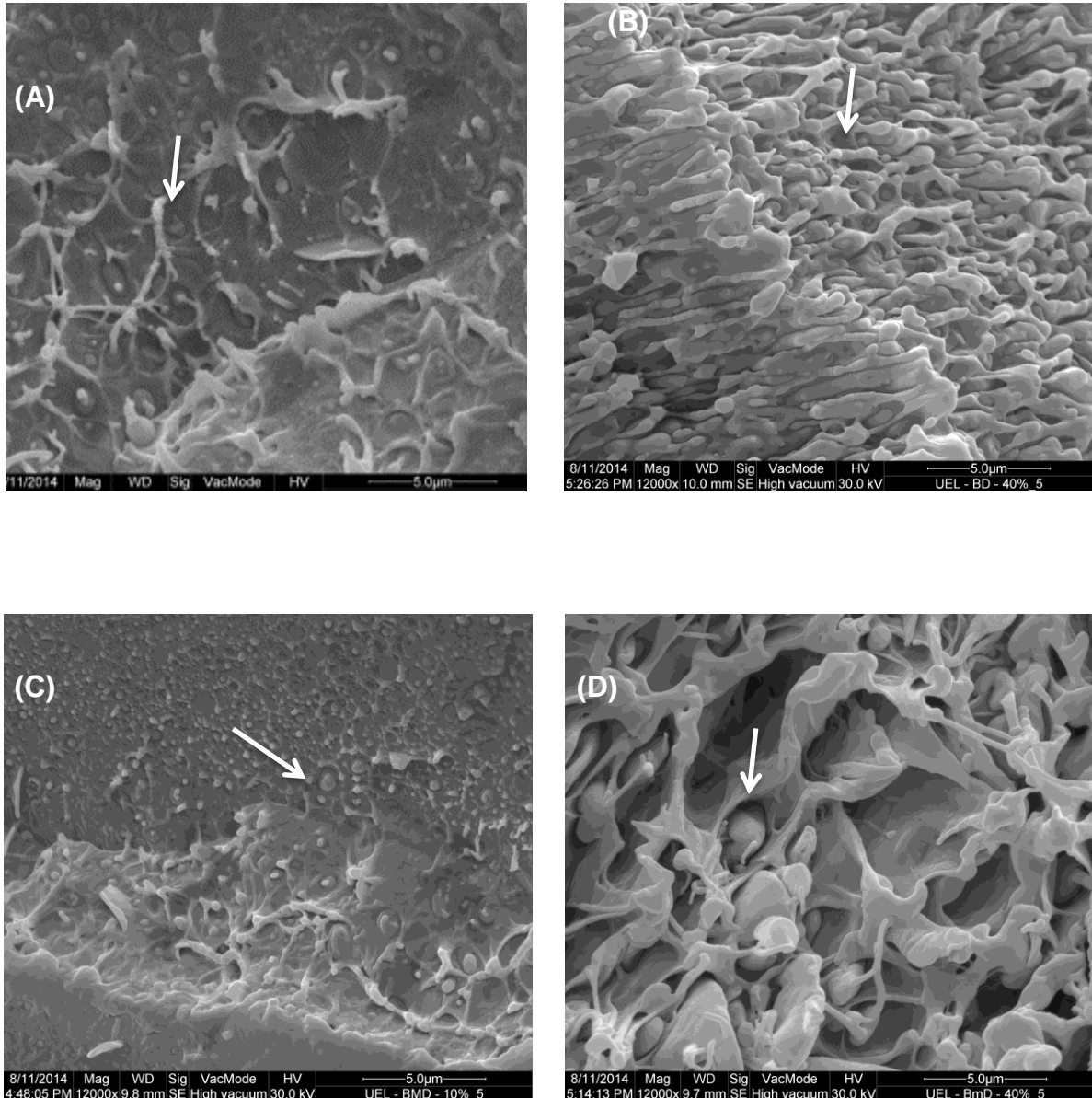
#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência da composição foi avaliada para as amostras de proporções 10 e 40 % PP (m/m), visto que essas amostras foram as que apresentaram maiores diferenças nas propriedades analisadas nos ensaios mecânicos.

As características estruturais de um material são dependentes da sua composição onde normalmente há formação de uma fase contínua pelo componente presente em maior quantidade e um domínio de fase dispersa do componente em menor proporção (SILVA, 2013). Por meio das imagens de MEV (Figura 13), pôde-se analisar a influência da composição e do processamento na morfologia das blendas.

Nas imagens de MEV das amostras BD 10, BD 40, BMD 10, e BMD 40 Figura 13 A-D observa-se uma superfície heterogênea comprovando a imiscibilidade dos componentes das blendas (setas brancas).

Figura 14- Imagens de MEV com aumento de 12 mil vezes para BD10 (A), BD 40(B), BMD 10(C) e BMD 40 (D).



Fonte: a própria autora

Em todas as amostras, Figura 13, foram observados filamentos do PEBD e o PP em formato de gotículas. Estas estruturas surgem durante a fratura criogênica do material (BERTIN; ROBIN, 2002), (JURKOWISKI; KELAR; CIESIELSKA, 1998). Este fato é mais acentuado na amostra BMD 40, onde foi notado menor dispersão do PP na matriz de PEBD. Portanto pode-se dizer que os materiais são misturados com

maior eficiência quando utilizou-se o processamento apenas na extrusora dupla rosca. Isto pode ser comprovado pelos dados do ensaio mecânico apresentados nas Tabelas e 5 e 6, onde verificou-se que as amostras BD apresentaram maiores valores de módulo elástico.

As cavidades observadas na amostra BMD40 (Figura 11 D) são devidas ao descolamento do PP da matriz, comprovando que não há adesão entre as fases constituintes da blenda, o que é característico de materiais poliolefinicos (KRUMOVA, FAKIROV, BALTÁCALLEJA, 1998).

Em estudos da estrutura de blendas de PEBD/PP com composição 70:30 (m/m) sem uso de compatibilizantes Al-Juhani e Suleiman (2012) também observaram a separação das fases dos componentes da blenda por MEV.

No estudo das propriedades mecânicas de blendas de PP isotático e Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Jose et al. (2004) constataram a imiscibilidade dos componentes por MEV. As blendas analisadas exibiram desvio negativo do comportamento aditivo para as propriedades mecânicas analisadas. A adesão entre as fases que constituem uma blenda é requisito para que haja transferência de tensão da matriz para o reforço, resultando em boas propriedades mecânicas (TSELIOS, 1998).

Compatibilizantes são habitualmente empregados para alcançar adesão entre as fases, uma vez que atuam na interface dos constituintes da blenda, reduzindo a tensão interfacial e conseqüentemente o tamanho da fase dispersa, ocorrendo então um aumento da espessura da interfase (UTRACKI; FAVIS, 1989).

Outra técnica utilizada para melhorar a adesão entre as fases é a produção de compósitos microfibrilares *in situ*, onde a compatibilização dos materiais ocorre durante o processamento. Utilizando esta metodologia, alguns autores também utilizam agentes compatibilizantes para garantir compatibilidade entre a matriz e o reforço, resultando em mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia dos compósitos (LEI; WU, 2012).

#### 4.1.5 Conclusões do capítulo

O processamento não influenciou a estabilidade térmica das blendas analisadas, entretanto a quantidade de PP alterou os valores de  $E_a$ ,  $T_{onset}$  e a cristalinidade das blendas.

As amostras mais estáveis termicamente, BD10 e BMD15, possuem também a maior energia de ativação para o processo de degradação térmica.

A imiscibilidade das amostras pode ser comprovada pelo desvio negativo do comportamento aditivo da  $T_{onset}$  e  $E_a$ , pela fusão independente dos dois polímeros observada no DSC e pelas imagens de MEV. A imiscibilidade reflete nas propriedades mecânicas das blendas.

Os dois processos utilizados colaboram para diferentes índices de cristalinidade dos polímeros puros em cada blenda. As amostras BMD são mais cristalinas, pois passam por dois processos de extrusão, o que acarreta em cadeias cisalhadas consequentemente maior mobilidade facilitando o arranjo cristalino.

As blendas de mesma composição, mas obtidas por diferentes métodos apresentaram diferenças morfológicas quando observadas por MEV. Blendas processadas pelo procedimento 2 mostraram cavidades em sua estrutura devido a menor interação e adesão entre as fases.

Os valores obtidos no ensaio mecânico estão de acordo com os valores de IC observados para as blendas, quanto mais cristalina a amostra maior o módulo de Young para as amostras BD. Estas também possuem módulo de Young, tensão na ruptura e tensão máxima mais altas e deformação específica na ruptura mais baixa quando comparadas com as amostras BMD. Os dois processos de extrusão sofridos pelas amostras BMD conferem perda das propriedades mecânicas devido à degradação do material.

A morfologia e as propriedades mecânicas das blendas de PEBD/PP foram fortemente dependentes do processamento para o intervalo de composição estudado.

## 4.2 COMPÓSITOS MICROFIBRILARES *IN SITU*

O processamento de um compósito microfibrilar *in situ*, CM, favorece a melhor dispersão da fase reforço, que no caso deste trabalho é o PP. Esta metodologia visa à obtenção de um material com maior adesão entre as fases e conseqüentemente melhores propriedades que as blendas de mesma composição, sem a necessidade da adição de compatibilizantes.

Para a obtenção dos compósitos microfibrilares de PEBD/PP foi adaptado um sistema na extrusora monorosca, permitindo o estiramento dos perfis cilíndricos assim que os mesmos saíam da extrusora. Após o estiramento, os perfis cilíndricos passaram pelo processo de isotropização na termoprensa, a 120°C, temperatura intermediária a temperatura de fusão do PEBD e do PP.

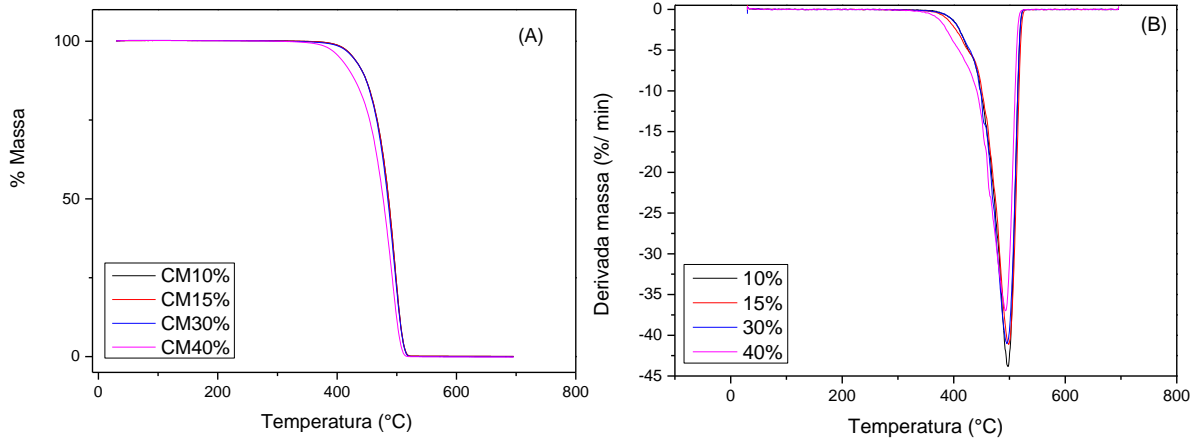
O perfil cilíndrico possuía 0,4 mm de diâmetro inicial, sendo que este valor foi reduzido à metade após o estiramento, correspondendo a uma taxa de estiramento de 2.

Posterior ao processo de isotropização espera-se que sejam obtidos compósitos microfibrilares, onde o PP estará disperso na matriz de PEBD na forma de fibrilas, exercendo a função de reforço. As amostras obtidas foram analisadas por TGA, DSC, MEV e ensaio mecânico. Os resultados obtidos para os compósitos foram comparados com os obtidos para as blendas BMD e BD.

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TG para os compósitos estão apresentadas na Figura 15. Entre os compósitos microfibrilares, a composição CM40 apresentou a menor  $T_{\text{onset}}$  (Tabela 6, Figura 15), sendo também inferior a  $T_{\text{onset}}$  do PP e do PEBD, ou seja, é menos estável termicamente que os polímeros que o constitui. As demais composições não apresentaram diferença na  $T_{\text{onset}}$ , e apresentaram estabilidade térmica intermediária entre o PP e o PEBD. A temperatura máxima de decomposição dos compósitos é intermediária a dos polímeros puros.

Figura 15- Curvas de TG (A) e DTG (B) para CM. Razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>.



Fonte: a própria autora

**Tabela 6** - Temperatura inicial de decomposição ( $T_{onset}$ ), temperatura de degradação ( $T_{max}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) para CM e polímeros puros.

Composição	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
PEBD	469	503	310,1
PP	440	482	105,1
CM10	447	497	223,8
CM15	447	498	211,6
CM30	449	495	229,5
CM40	432	493	185,1

Precisão da temperatura de varredura:  $\pm 0,8$  °C. Precisão da temperatura da amostra:  $\pm 0,5$  °C

A  $E_a$  para a degradação térmica dos compósitos foi calculada seguindo a Equação 3 e os resultados obtidos indicaram uma tendência na diminuição deste valor com o aumento da quantidade de PP na amostra com exceção da CM30 que requer maior energia que CM15 e CM10. A amostra CM40 apresentou menor estabilidade térmica e de menor valor de  $E_a$  para o processo de degradação térmica.

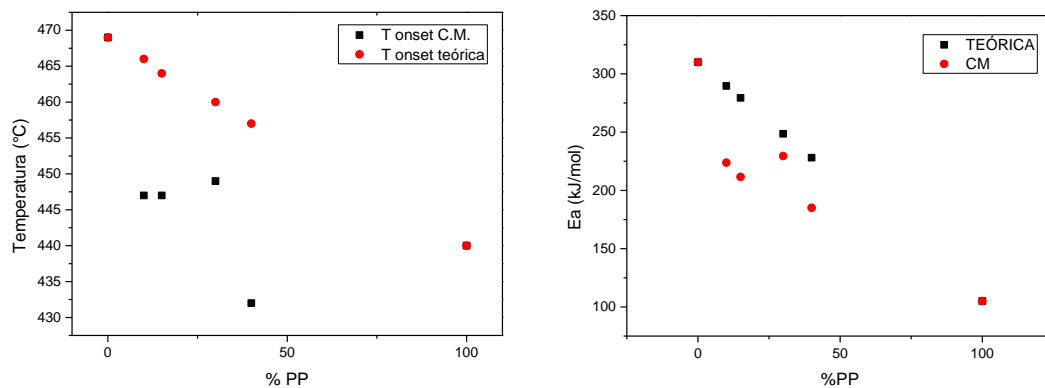
É possível também analisar a compatibilidade dos polímeros pela regra da aditividade e para este estudo foram utilizados os parâmetros  $T_{onset}$  e a  $E_a$ .

Na Figura 16 podem ser observados os valores da  $T_{onset}$  calculados através da Equação 4 (Tabela 2) ( $T_{onset}$  teórico) e os valores obtidos experimentalmente para os

CM (Tabela 6). Foi verificado que para todas as composições dos CM as temperaturas de início de degradação são inferiores ao esperado teoricamente. Este dado indica que o processamento utilizado não colabora para a melhoria das propriedades térmicas resultando em materiais que se degradam termicamente primeiro que os polímeros puros. Para esta propriedade o material não exibiu sinergismo.

A  $E_a$  teórica para os compósitos é a mesma calculada anteriormente por meio da Equação 5 e apresentada na Tabela 2. É possível comparar graficamente na Figura 16 os valores experimentais com os teóricos. Para todas as composições dos compósitos, os valores de  $E_a$  indicaram comportamento incompatível, pois se mostraram inferiores aos valores do comportamento aditivo, onde CM30 foi a amostra com maior tendência ao comportamento aditivo.

Figura 16- Efeito da composição na  $T_{onset}$  e na Energia de ativação da degradação térmica dos CM, respectivamente.



Fonte: a própria autora

A estabilidade térmica ( $T_{onset}$  e  $T_{máx}$ ) dos compósitos não apresentou diferença dos valores encontrados para as blendas de mesmas composições obtidas para os diferentes processamentos utilizados (Tabela 1). Para a energia de ativação de decomposição, os valores encontrados para os compósitos foram menores do que os valores encontrados para as blendas (Tabela 2).

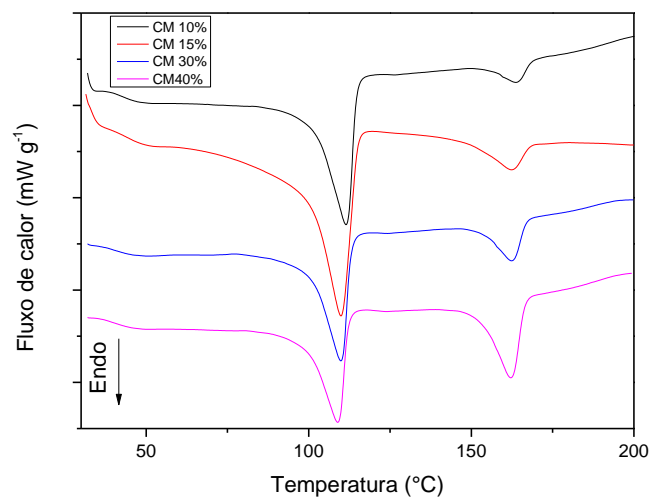
O comportamento térmico do material é um indício de que o processamento utilizado para a obtenção dos compósitos não melhorou a interação entre as fases, não

atingindo o objetivo da metodologia utilizada, que é aumentar a dispersão da fase reforço, o PP, melhorando as propriedades do material final.

#### 4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As curvas de DSC, Figura 17, revelaram dois picos de fusão que equivalem ao PEBD e ao PP, assim estes fundem separadamente, seguindo comportamento característico de materiais imiscíveis. Os valores da entalpia de fusão variaram proporcionalmente com a quantidade do polímero no compósito, como visto na Tabela 7.

Figura 17- Curva de DSC para os CM para diferentes composições. Razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de  $\text{N}_2$  de  $20\text{ mLmin}^{-1}$ .



Fonte: a própria autora

**Tabela 7:** Dados de Temperatura de fusão ( $T_{f\text{ máx}}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) para CM e para os polímeros puros.

(Continua)

Amostra	$T_{f\text{ máx}}^1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_f^1$ ( $\text{J/g}$ )	$T_{f\text{ máx}}^2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_f^2$ ( $\text{J/g}$ )
PEBD	110,5	103,7	-	-
CM10	111,4	38,5	163,6	3,4

<b>CM15</b>	112,6	34,9	165,0	7,0
<b>CM30</b>	111,7	39,2	164,0	12,5
<b>CM40</b>	111,1	31,1	164,3	23,7
<b>PP</b>	-	-	165,5	81,1

Os sobrescritos 1 e 2 indicam PEBD e PP respectivamente.

A partir das curvas de DSC, o índice de cristalinidade foi calculado para os compósitos através da Equação 7. Foi observado que todas as amostras são menos cristalinas que os polímeros puros e que as blendas de mesma composição. Isto pode ser explicado pelo fato dos compósitos passarem por uma etapa de isotropização, na qual a matriz é fundida perdendo a orientação estrutural alcançada no estiramento. Por outro lado o PP poderia cristalizar durante a etapa de isotropização, já que esta ocorre entre a sua  $T_g$  (0 °C) e  $T_f$  (165 °C).

Entretanto foi observado que os valores de cristalinidade determinados para o PP são menores do que o previsto pela regra da aditividade (Tabela 8). Este resultado está de acordo com o observado por Li et al. (2001, 2002) e Ujhelyiová et al. (2005), que verificaram que a cristalinidade do PP diminui significativamente na presença do PEBD, como já discutido no item 4.1.2. Assim como o IC do PP, o IC total aumenta conforme se aumenta a quantidade de PP na amostra, sendo então CM40 a amostra mais cristalina.

Tabela 8: Dados de índice de cristalinidade (IC) obtidos através das curvas de DSC para os CM e para os polímeros puros.

(Continua)

Amostra	IC PE (%)		IC PP (%)		IC (%) (total)	
	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico
<b>PEBD</b>					35,4	35,4

Amostra	IC PE		IC PP		IC (%)	
	(%)		(%)		(total)	
	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico
<b>CM10</b>	13,1	32,3	1,7	4,3	14,9	36,1
<b>CM15</b>	11,9	30,1	3,7	6,4	15,6	36,5
<b>CM30</b>	13,4	24,8	6,6	12,8	19,9	37,6
<b>CM40</b>	10,6	21,2	12,5	17,1	23,1	38,3
<b>PP</b>					42,7	42,7

#### 4.2.3 Ensaio Mecânico de Tração

Foram analisadas as propriedades mecânicas a partir do ensaio de tração para os compósitos de diferentes composições. Os dados estão apresentados na Tabela 9. O módulo elástico aumentou e a deformação máxima na ruptura diminuiu com o aumento da quantidade de PP presente nas amostras. A amostra CM10 é a menos rígida, conseqüentemente a que apresenta menor módulo elástico e também maior deformação específica na ruptura. Nas análises de tensão máxima e tensão na ruptura, a amostra CM40 apresentou maiores valores que as amostras com menor quantidade de PP. Da mesma forma que para as blendas, as amostras que apresentaram maior cristalinidade também exibiram maiores valores de módulo elástico, tensão máxima e na ruptura.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas das amostras CM obtidas no ensaio de tração

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Def. Específica Ruptura (%)	Tensão força máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
<b>CM10</b>	160 <sup>(b)</sup>	476,8 <sup>(b)</sup>	14,05 <sup>(c)</sup>	12,0 <sup>(a), (b)</sup>
<b>CM15</b>	208 <sup>(a), (b)</sup>	423,1 <sup>(b)</sup>	13,9 <sup>(c)</sup>	11,1 <sup>(b)</sup>
<b>CM30</b>	272 <sup>(a)</sup>	216,6 <sup>(a)</sup>	17,0 <sup>(b)</sup>	9,9 <sup>(b)</sup>
<b>CM40</b>	244 <sup>(a), (b)</sup>	401,2 <sup>(a), (b)</sup>	23,8 <sup>(a)</sup>	15,6 <sup>(a)</sup>

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras diferentes na mesma colunas diferem ao nível de 5 % pelo teste de Tukey.

Os compósitos microfibrilares apresentam melhores propriedades mecânicas em comparação com as blendas de mesma composição.

O mesmo comportamento foi evidenciado por Li et al. (2002), no estudo de blendas e compósitos microfibrilares *in situ* de PET (reforço) e PEAD (matriz) de mesma composição. Os compósitos apresentaram maiores valores de módulo elástico e tensão na força máxima quando comparados com as blendas. Este resultado foi explicado pela formação de fibrilas nos compósitos enquanto que nas blendas o PET apresentava-se em forma esférica, características observadas nas imagens de MEV. O formato fibrilar por apresentar maior área de contato em comparação com formato esférico proporciona melhor adesão do reforço na matriz o que contribui para a melhoria nas propriedades mecânicas observadas.

Jayanarayanan et al., (2009) no preparo de blendas e compósitos microfibrilares *in situ* utilizando PET como reforço e PEBD como matriz constataram que à medida que se aumenta a quantidade de reforço há melhoria nas propriedades mecânicas de tensão. Neste caso, as blendas também apresentaram propriedades mecânicas inferiores às dos compósitos, as quais são atribuídas à morfologia esférica observada do PET, dado que também indica imiscibilidade dos componentes.

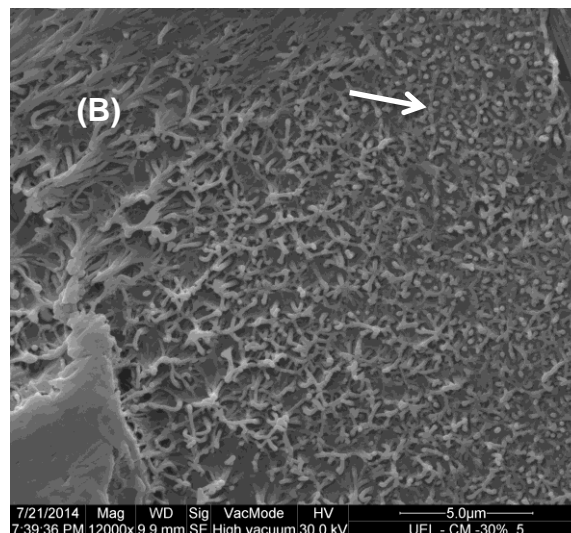
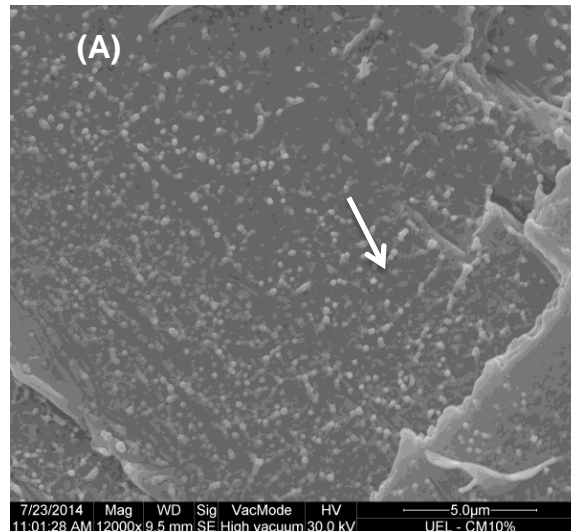
#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Está bem estabelecido que a dispersão de um reforço na matriz polimérica e a interação entre as fases são fatores predominantes para o aprimoramento das propriedades mecânicas dos compósitos (Handbook of Polymer Blends and Composites). Na formação de um compósito microfibrilar *in situ* o material que irá atuar como reforço, no caso deste trabalho o PP, deve estar orientado no sentido que o material foi estirado durante o processamento. O reforço, por possuir maior ponto de fusão deve manter a estrutura formada durante o processamento (KRUMOVA; FAKIROV; BALTÁ CALLEJA, 1998).

Para verificar se houve a formação de compósito microfibrilar no processamento utilizado foram realizadas análises de MEV para as amostras CM10 e CM30, Figura 18. Não foi observada diferença entre as imagens obtidas para os CM e as obtidas para as blendas. As características morfológicas apresentadas podem ser descritas da mesma forma para as blendas, onde houve formação de gotículas de PP e

filamentos de PEBD devido à fratura criogênica (setas brancas). No entanto, não foi verificado descolamento do reforço na matriz o que justifica o valor do módulo elástico da amostra CM30 (272 MPa) ser superior ao obtido para as blendas de mesma composição (BD 231 e BMD 130 MPa).

Figura 18- Imagens de MEV com aumento de 12 mil vezes para CM10 (A) e CM30 (B)



Fonte: a própria autora

Martina Polaskova (2010) produziu compósitos microfibrilares de PE/PP por 5 tipos diferentes de processamento e observou a formação de microfibrilas para todos os processamentos. A autora utilizou o mesmo perfil de temperatura na extrusora e variou a temperatura de estiramento.

Neste trabalho o estiramento foi realizado na temperatura ambiente (30 °C) obtendo-se uma razão de 2 (diâmetro do perfil cilíndrico antes do estiramento/diâmetro do perfil cilíndrico após o estiramento). Estas condições não foram as mais adequadas para a formação de fibrilas de PP, justificando a não formação do microcompósito.

Porém Lei et al, 2009 na produção de CM *in situ* de PEAD e PET reciclados, utilizaram razão de estiramento que variou em torno de 2, observando a formação de pescoço no material. Desta forma, as fibrilas de PET se orientaram na matriz de PEAD.

Para a obtenção do compósito microfibrilar *in situ* de matriz de PP utilizando PET reciclado como reforço, Taepaiboon et al. (2006) utilizaram um sistema de estiramento do material em que a razão de estiramento variou entre 2 e 7. Foi verificado que maiores taxas de estiramento resultaram em menores diâmetros da fibra de PET. Isto refletiu na orientação das fibrilas de PET.

#### 4.2.5 Conclusões do capítulo

Neste trabalho os compósitos microfibrilares obtidos apresentaram menor estabilidade térmica e demandaram menor  $E_a$  para a decomposição térmica. Apresentaram menor cristalinidade em comparação com as blendas de mesma composição devido à etapa de isotropização onde ocorreu a perda de orientação da matriz.

A metodologia e a razão de estiramento utilizadas para a obtenção dos CM não foram eficientes para a formação e/ou orientação das fibrilas de PP na matriz de PEBD. Desta forma, sugere-se que para a obtenção das fibrilas seja variada as condições de estiramento, variando a temperatura e a razão de estiramento.

Os compósitos apresentaram propriedades mecânicas superiores às das blendas de mesma composição. Apesar de não terem sido observadas a presença de fibrilas por MEV, causada pela baixa razão de estiramento, o processamento utilizado contribuiu para maiores valores de módulo elástico e deformação na ruptura. Este comportamento sugere que mesmo sem a obtenção dos compósitos microfibrilares o processamento contribuiu para uma maior interação entre as fases.

### 4.3 COMPÓSITOS MICROFIBRILARES REPROCESSADOS

As composições de 10 e 30 % de PP foram escolhidas para o estudo da influência do reprocessamento nas propriedades dos compósitos devido à melhor processabilidade destas amostras quando submetidas ao processo de extrusão.

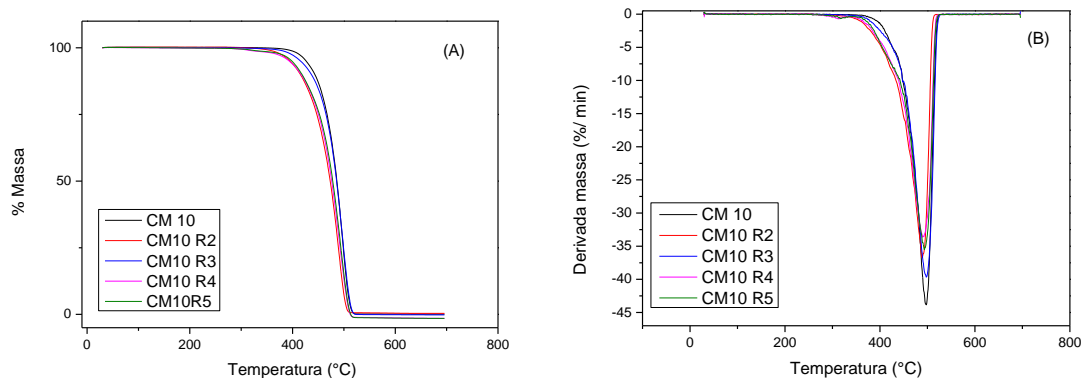
Materiais poliolefínicos, tais como PEBD e PP que passam por técnicas como reprocessamentos estão sujeitos à quebra das cadeias poliméricas resultando na redução da sua massa molar. O processo de extrusão provê altas temperaturas (termólise) e também altas taxas de cisalhamento que são formas de energias que colaboram para a decomposição do polímero (De PAOLI, 2008).

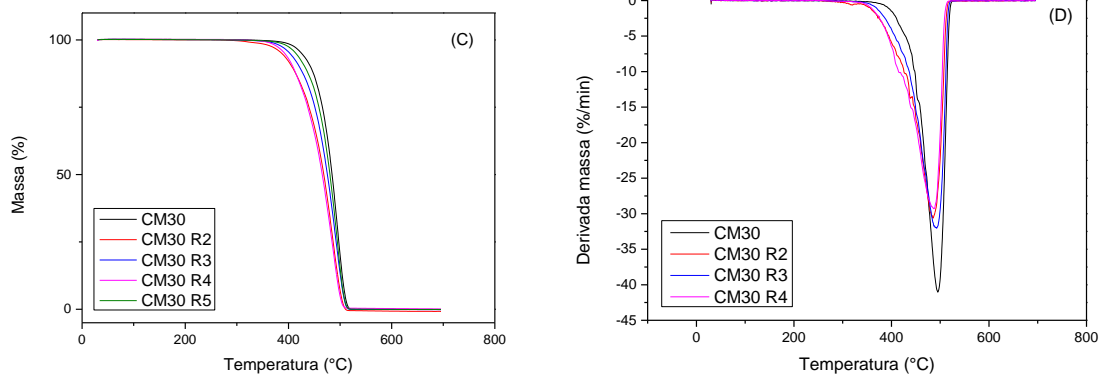
#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos compósitos microfibrilares reprocessados apontou que para as duas composições estudadas ocorrem uma tendência no decréscimo de estabilidade térmica dos materiais conforme a número de processamentos aumenta, devido à cisão das cadeias poliméricas no processo de extrusão.

Para CM10, as amostras do segundo processamento apresentaram menor valor de  $T_{onset}$ , (419 °C). Para CM30, a amostra menos estável termicamente foi a do quarto processamento com  $T_{onset}$  de 406 °C. Estes dados estão apresentados na Figura 19 e Tabela 10.

Figura 19 - Curvas de TG (A) e (C) e DTG (B) e (D) para as amostras CM10R E CM30R. Razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>.





Fonte: a própria autora

Camacho e Karlsson (2002), no estudo da estabilidade térmica de blendas de PP e PEAD reprocessadas, observaram comportamento mais estável que o obtido nas curvas simuladas das blendas. O comportamento observado pelos autores foi atribuído ao sinergismo entre os polímeros onde o PEAD exerce efeito estabilizante sobre o PP. No entanto os polímeros utilizados (PP reciclado e PEAD) são diferentes dos analisados no presente trabalho, o PEAD possui menores ramificações em relação ao PEBD, e o PP reciclado pode conter substâncias como aditivos, que podem favorecer a interação entre os polímeros.

**Tabela 10** - Temperatura inicial de decomposição ( $T_{onset}$ ), temperatura de degradação ( $T_{máx}$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) obtidas através das curvas de TG para CM10R, CM30R e polímeros puros.

Reprocessamento	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_{máx}(^{\circ}C)$	$E_a$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
PEBD	469	503	310,1
PP	440	482	105,1
CM10	447	497	223,8
CM10 R2	419	489	164,2
CM10 R3	446	498	208,1
CM10 R4	427	489	162,4

<b>CM10 R5</b>	430	493	165,3
<b>CM30</b>	449	495	229,5
<b>CM30 R2</b>	419	483	149,6
<b>CM30 R3</b>	433	491	177,9
<b>CM30 R4</b>	406	487	158,5
<b>CM30 R5</b>	438	495	202,4

Precisão da temperatura de varredura:  $\pm 0,8$  °C. Precisão da temperatura da amostra:  $\pm 0,5$  °C

A energia de ativação do processo de decomposição térmica,  $E_a$ , das amostras reprocessadas foi calculada conforme indicado na Equação 3. O valor da  $E_a$  diminui conforme o número de reprocessamentos, para as duas composições analisadas.

Para as amostras contendo 30% de PP o reprocessamento diminuiu o valor da  $E_a$  para decomposição térmica quando comparado com primeiro processamento, dentre estas a amostra CM30 R5 foi a que apresentou maior valor..

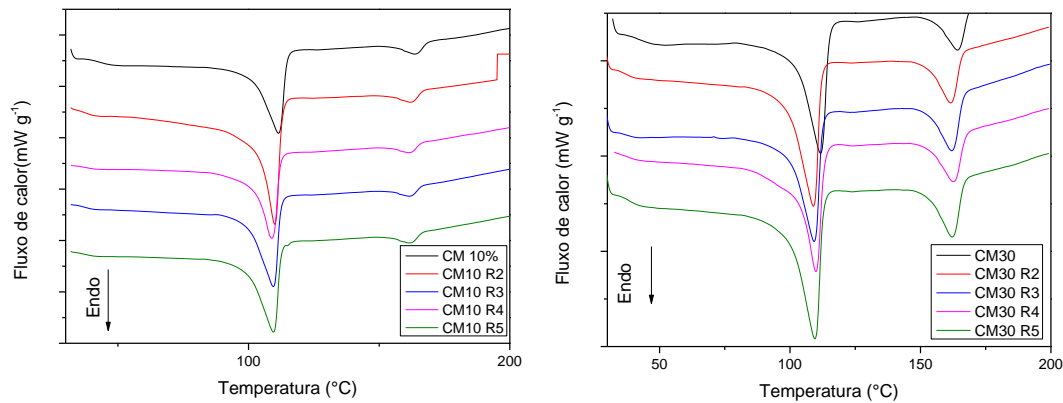
Todas as amostras apresentaram tendência em diminuir a  $E_a$  do processo de degradação térmica conforme se aumentou o número de reprocessamentos, indicando que a interação entre os polímeros tornou-se mais fraca com o aumento do número de reprocessamentos.

Entre outras causas, De Paoli (2008) reporta que tensões mecânicas sofridas por materiais poliméricos podem reduzir a energia das ligações na cadeia do polímero, favorecendo a cisão de cadeias. Cadeias menores possuem maior mobilidade contribuindo para a diminuição da energia de ativação de degradação (BECKER et al., 2008; JIN et al., 2012).

#### 4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para todas as amostras reprocessadas de ambas as composições estudadas. As curvas são mostradas na Figura 20. Foram analisados os valores da temperatura de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Figura 20 - Curvas de DSC para os CM10R e CM30R para diferentes processamentos. Razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, vazão de N<sub>2</sub> de 20 mLmin<sup>-1</sup>.



Fonte: a própria autora

**Tabela 11** - Dados de Temperatura de fusão ( $T_{f_{m\acute{a}x}}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e índice de cristalinidade (IC) para CM10R e CM30R e para os polímeros puros.

Amostra	$T_{f_{m\acute{a}x}}^1$ (°C)	$\Delta H_f^1$ (J/g)	$T_{f_{m\acute{a}x}}^2$ (°C)	$\Delta H_f^2$ (J/g)	IC PEBD	IC <sub>PP</sub>	IC (%)
<b>PEBD</b>	110,5	103,7	-	-			35,4
<b>PP</b>	-	-	165,5	81,1			42,7
<b>CM10</b>	111,4	38,5	163,6	3,4	13,14	1,7	14,9
<b>CM10 R2</b>	111,4	45,8	163,6	3,5	15,6	1,9	17,5
<b>CM10 R3</b>	111,3	61,6	163,4	4,6	21,0	2,4	23,4
<b>CM10 R4</b>	110,6	36,7	163,1	2,9	12,5	0,9	14,1
<b>CM10 R5</b>	111,2	43,8	163,3	3,9	14,9	2,1	17,0
<b>CM30</b>	111,7	39,2	164,0	12,5	13,4	6,6	19,9
<b>CM30 R2</b>	111,3	50,3	163,9	15,9	17,2	8,4	25,5
<b>CM30 R3</b>	111,2	43,4	163,9	19,5	14,8	10,3	25,1
<b>CM30 R4</b>	112,3	34,7	165,0	15,4	11,8	5,3	19,9
<b>CM30 R5</b>	112,8	51,2	164,3	18,5	17,5	9,7	27,2

Analisando os dados da Tabela 11, nota-se que o fato de reprocessar o material não altera as temperaturas de fusão do PEBD e do PP, para todas as amostras estudadas.

O índice de cristalinidade foi calculado por meio da Equação 7. Tanto para CM10 como para CM30 as amostras reprocessadas apresentaram maior cristalinidade quando comparadas com as amostras submetidas apenas a um processamento, exceto CM10 R4 e CM30 R4, cujo valor praticamente se iguala ao do primeiro processamento. Deste modo, o fato do material ter passado por cinco processos de extrusão pode ter contribuído para o aumento da sua cristalinidade.

Strapasson (2005) observou que o reprocessamento do PP acarreta em pequeno aumento do grau de cristalinidade conforme se repete os ciclos de extrusão, o que é justificado pela cisão das cadeias poliméricas, permitindo maior mobilidade das mesmas e favorecendo orientação para cristalização.

#### 4.3.3 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de FTIR permite verificar a presença de grupos funcionais de cada amostra. As atribuições das bandas características do PEBD e PP nos compósitos estão organizadas na Tabela 12.

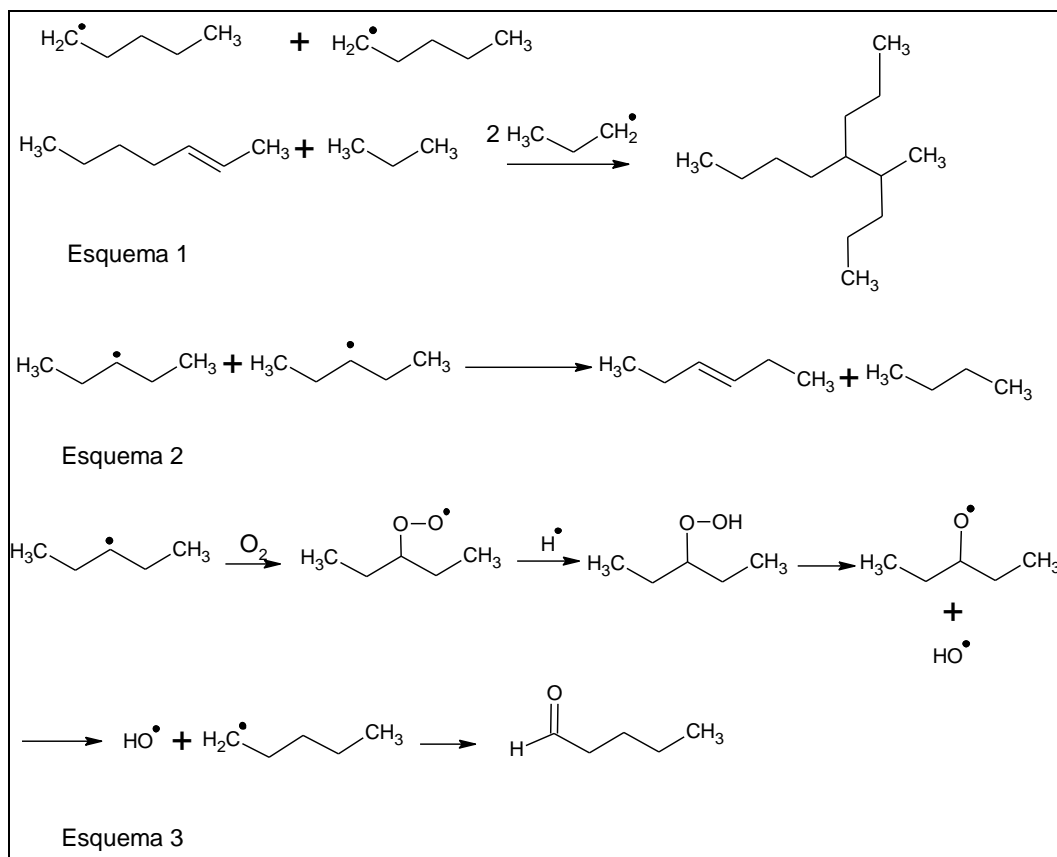
**Tabela 12** - Atribuições das bandas de absorção para CMR a partir de FTIR.

Número de onda( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
724	-CH <sub>2</sub> rocking
1377	-CH <sub>3</sub> dobramento
1460	-CH <sub>2</sub> dobramento
2848	-CH <sub>2</sub> estiramento
2919	-CH <sub>2</sub> estiramento

Durante o reprocessamento a degradação dos polímeros pode levar a formação de produtos que podem ser identificados por FTIR. Foram analisadas as bandas referentes ao PEBD, que é o polímero presente em maior quantidade no compósito.

Em baixas concentrações de oxigênio, a degradação do PEBD produz macrorradicais alquila devido à quebra das cadeias poliméricas ocasionadas por alto cisalhamento e alta temperatura (DOSTAL et al., 2008). Estes radicais se combinam para formar cadeias ramificadas, Esquema 1 - Figura 21, e grupos vinílicos, Esquema 2- Figura 21. Quando o processo de extrusão é realizado em condições onde a concentração de oxigênio é alta, esta molécula reage com os radicais alquila formando grupos oxigenados tais como hidroperóxido e carbonil, Esquema 3- Figura 21.

Figura 21- Moléculas formadas durante a decomposição do PEBD

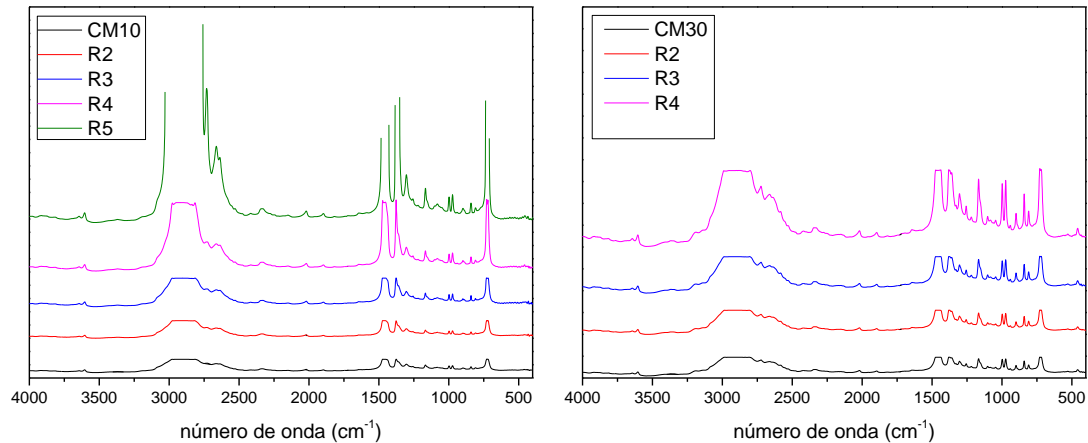


Fonte: a própria autora, adaptado de Selonke et al., (2012).

Estes grupos podem ser detectados por FTIR nos seguintes números de onda:  $3360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $973\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos hidroperóxido, carbonil e transvinileno, respectivamente (SELONKE et al., 2012).

Os espectros de FTIR para CM10R e CM30R estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de FTIR das amostras CM10 e CM30 na forma de filmes finos para os diferentes reprocessamentos.

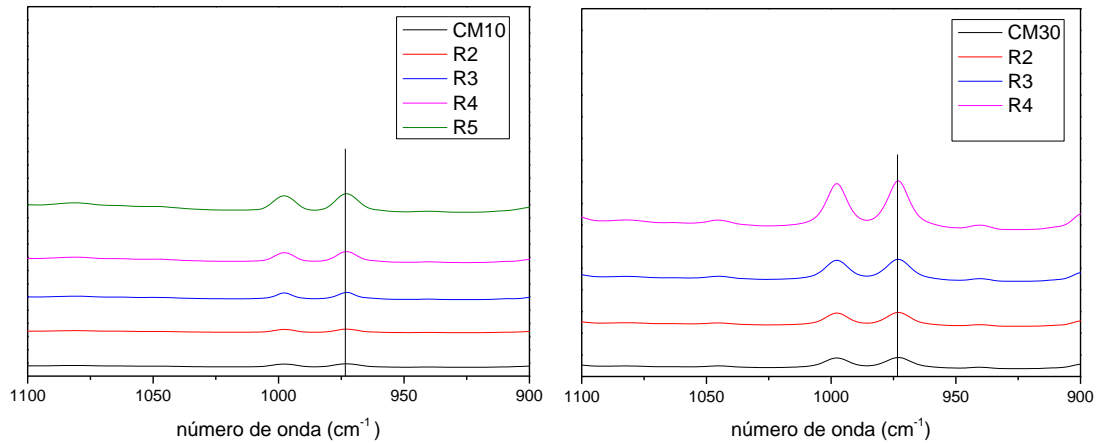


Fonte: a própria autora

Através dos espectros de FTIR apresentados na Figura 22 foi observado que não houve aumento na intensidade das bandas referentes aos grupos carbonil ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) e hidroperóxido ( $3360\text{ cm}^{-1}$ ). Este fato pode estar relacionado com a quantidade de oxigênio presente durante o processo de extrusão não ser suficiente para a formação destes compostos em quantidade que possam ser detectadas por FTIR. Entretanto a banda em  $973\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo transvinileno é nítida e aumenta com o número de reprocessamentos realizados para as amostras nas duas composições estudadas, indicando a formação destes grupos ao longo do processo.

A região analisada para o cálculo do índice de grupo funcional transvinileno,  $973\text{ cm}^{-1}$ , foi ampliada e pode ser visualizada na Figura 23 para CM10 R e CM30 R.

Figura 23– Formação de grupos transvinílicos com o número de reprocessamentos (A) amostra CM10 e (B) amostra CM30.



Fonte: a própria autora

O índice de grupo funcional para o transvinileno foi calculado (Equação 6), para as duas composições estudadas e os valores obtidos encontram-se na Tabela 13. O valor deste índice aumenta com o número de reprocessamentos, resultando em aumento da quantidade de macrorradicais e, conseqüentemente, formando maiores quantidades de grupos transvinílicos.

Como o principal produto de degradação é o transvinileno pode-se concluir que o mecanismo de degradação principal ocorre pelo desproporcionamento dos macrorradicais formados (esquema 2, Figura 21) .

Tabela 13: Índice de grupo funcional para CM R

(Continua)

Amostra	$A_{973}$	$A_{2017}$	$I_{\text{transvinileno}}$
CM10	0,06	0,03	2,0
CM10 R2	0,07	0,03	2,3
CM10 R3	0,12	0,05	2,4
CM10 R4	0,18	0,06	3,0

Amostra	A <sub>973</sub>	A <sub>2017</sub>	I <sub>transvinileno</sub>
CM10 R5	0,32	0,10	3,2
CM30	0,10	0,02	5,0
CM30 R2	0,13	0,03	4,3
CM30 R3	0,21	0,04	5,3
CM30 R4	0,49	0,05	9,8

No estudo da degradação do PEBD, Selonke et al. (2012), além da análise do reprocessamento, estudaram também o processo de envelhecimento do material, variando o tempo e a temperatura. Com isso, foi possível observar a presença dos radicais hidroperóxido e carbonil, constatando que estes fatores são significantes tanto no processo de degradação quando o envelhecimento do material é considerado.

Waldman, (1996) avaliou a degradação termo mecânica de blendas de PEBD/PP misturadas em reômetro de torque analisando o índice de carbonila e hidroxila por FTIR. O autor verificou que ocorreram aumentos significativos nas regiões dos espectros de FTIR referente à carbonila (1846 e 1860  $\text{cm}^{-1}$ ) e hidroxilas (acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) dos materiais reprocessados.

#### 4.3.4 Ensaio Mecânico de Tração

Os compósitos foram submetidos ao ensaio mecânico de tração após o reprocessamento e os valores das propriedades obtidos estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Foi observado que após o reprocessamento o valor do módulo elástico diminuiu do primeiro para o segundo processamento, para as duas composições analisadas. No entanto, o módulo elástico apresentou uma tendência a aumentar do segundo para o último reprocessamento. Este resultado é coerente com o encontrado por Bakkal et al. (2012), onde as blendas de PEBD com fibras de algodão após o reprocessamento apresentavam aumento do módulo elástico, o que foi atribuído às

ramificações e cruzamento das cadeias de PEBD, que foram formadas durante o reprocessamento.

Quanto à deformação na ruptura, os valores diminuíram após reprocessamento para as amostras CM10. Para a amostra CM30 o reprocessamento não influenciou o valor desta propriedade, não havendo um comportamento linear.

Os valores de tensão na força máxima para as amostras CM10 e CM30 reprocessadas diferem significativamente dos valores observados para as amostras do primeiro processamento, observando-se uma tendência na redução dos valores com o aumento do número de processamentos. Ou seja, os materiais reprocessados apresentam menor resistência a tração.

As amostras CM10R, apresentaram tendência em reduzir o valor da tensão na ruptura, enquanto que as amostras CM30R não apresentaram variação no valor destas propriedades.

As amostras com 30% de PP apresentaram maiores valores de módulo elástico, tensão na ruptura e na força máxima e se alongam menos que amostras com 10% de PP. Isto ocorreu devido a maior cristalinidade destas amostras devido a maior quantidade PP.

**Tabela 14** - Propriedades mecânicas das amostras CM10R obtidas no ensaio de tração

Reprocessamento	Módulo Elástico (MPa)	Def. Específica Ruptura (%)	Tensão força máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
1	160 <sup>(a)</sup>	476,8 <sup>(a)</sup>	14 <sup>(a)</sup>	12 <sup>(a)</sup>
2	148 <sup>(a)</sup>	406,2 <sup>(a), (b)</sup>	7,9 <sup>(b)</sup>	7,2 <sup>(b)</sup>
3	197 <sup>(a)</sup>	401,1 <sup>(a), (b)</sup>	11,4 <sup>(c)</sup>	10,3 <sup>(a), (c)</sup>
4	185 <sup>(a)</sup>	267,9 <sup>(b)</sup>	10,9 <sup>(c)</sup>	9,6 <sup>(b), (c)</sup>
5	212 <sup>(a)</sup>	283,3 <sup>(b)</sup>	10,7 <sup>(c)</sup>	9,7 <sup>(c)</sup>

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras diferentes na mesma colunas diferem ao nível de 5 % pelo teste de Tukey

**Tabela 15** - Propriedades mecânicas das amostras CM30R obtidas no ensaio de tração

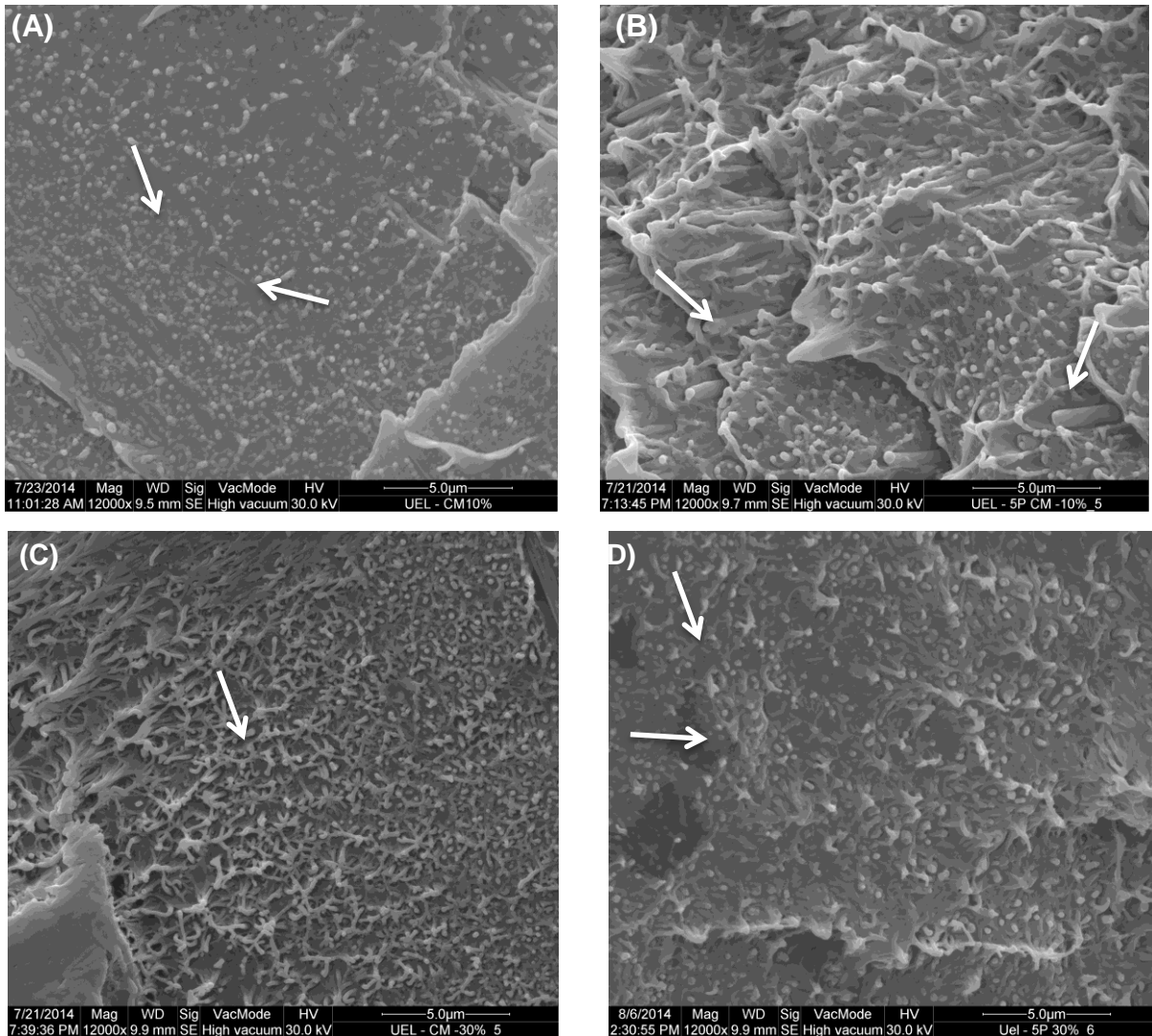
Reprocessamento	Módulo Elástico (MPa)	Def. Específica Ruptura (%)	Tensão força máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
1	281 <sup>(a)</sup>	216,6 <sup>(a)</sup>	17 <sup>(a)</sup>	9,9 <sup>(a)</sup>
2	196 <sup>(a), (b)</sup>	344,2 <sup>(a)</sup>	13,9 <sup>(b)</sup>	9,1 <sup>(a)</sup>
3	176 <sup>(b)</sup>	262,8 <sup>(a)</sup>	13,6 <sup>(b)</sup>	10,8 <sup>(a)</sup>
4	209 <sup>(a), (b)</sup>	378,2 <sup>(a)</sup>	14,4 <sup>(b)</sup>	10,5 <sup>(a)</sup>
5	202 <sup>(a), (b)</sup>	327,3 <sup>(a)</sup>	12,8 <sup>(b)</sup>	9,9 <sup>(a)</sup>

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras diferentes na mesma colunas diferem ao nível de 5 % pelo teste de Tukey

#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O reprocessamento pode alterar a morfologia das amostras, já que os processos de degradação diminuem o tamanho de cadeia o que pode contribuir para aumentar a mobilidade e conseqüentemente a cristalinidade do material. As imagens de MEV dos compósitos microfibrilares *in situ* do quinto reprocessamento foram comparadas com as imagens das amostras do primeiro processamento, Figura 23. Todas as amostras apresentam o mesmo padrão, com pontos mais claros referentes à fratura criogênica do PEBD (BERTIN; ROBIN, 2002).

Figura 24- Imagens de MEV para CM 10(A), CM10R 5 (B), CM30(C) e CM30 R 5 (D).



As imagens mostraram que a morfologia das amostras após o reprocessamento não apresentaram diferenças morfológicas com relação às amostras do primeiro reprocessamento. Observou-se que para as amostras reprocessadas, independente da composição, houve separação de fase entre os dois componentes. As gotas dispersas (marcadas com setas na Figura 23) na matriz de PEBD são compostas de PP enquanto os filamentos são formados pelo PEBD. Estas formas aparecem quando as amostras são fraturadas no nitrogênio líquido. Resultados similares foram encontrados para este tipo de material por Bertin e Robin (2002) e Jose et al. (2004).

#### 4.3.6 Conclusões do capítulo

O reprocessamento leva a menor energia de ativação para a degradação, menor  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{máx}}$  devido à degradação termo mecânica sofrida pelos compósitos.

O reprocessamento do material resulta em cadeias poliméricas cisalhadas, o que permite melhor organização destas. Isto explica a tendência do aumento da cristalinidade e do módulo elástico observado do segundo para o quinto reprocessamento para as duas composições estudadas. No entanto, CM30R apresentaram maiores índices de cristalinidade e melhores propriedades mecânicas em razão de terem maior quantidade de PP em sua composição o que confere rigidez ao material.

O aumento da intensidade da banda referente ao grupo transvinileno observadas nos espectros do FTIR confirmam a formação destes conforme a quantidade de vezes que os compósitos foram reprocessados e que a degradação ocorreu principalmente pela formação de grupos transvinilenos.

## 5 CONCLUSÃO

Foram produzidas blendas de PEBD/PP por meio das duas metodologias utilizadas. Os polímeros termoplásticos utilizados são de baixo custo e fáceis de processar o que permitem reciclagem, uma vez que a remoldagem a altas temperaturas é um ponto interessante no aspecto industrial.

As blendas de mesma composição, mas produzidas por diferentes métodos, assim como as de diferentes composições produzidas pela mesma metodologia apresentaram diferentes valores de  $T_{\text{onset}}$ ,  $E_a$ ,  $I_c$ , e propriedades mecânicas.

Em blendas com maiores quantidade de PP houve redução da influência do PEBD na cristalização do PP, por isso apresentaram-se como as mais rígidas e mais cristalinas. As amostras BMD foram as mais cristalinas devido aos dois processos de extrusão pelo qual foram processadas. A degradação térmica e a falta de adesão entre as fases observadas no MEV justificam as propriedades mecânicas inferiores das amostras BMD.

O método empregado para a obtenção de compósitos microfibrilares *in situ* não foi eficaz para a produção dos mesmos, pois não foi observada no MEV a formação das fibrilas de PP. Isto pode ser explicado devido a baixa razão de estiramento utilizada no processamento do compósito, que pode não ter sido suficiente para que ocorresse o ordenamento das moléculas de PP.

As diferentes composições dos compósitos implicam em diferentes valores em algumas das propriedades analisadas. A  $E_a$  apresentou uma tendência em diminuir conforme se aumentava a quantidade de reforço no compósito. Amostras com maior quantidade de PP mostraram-se mais rígidas e mais cristalinas conferindo maiores módulos elásticos.

Para todas as propriedades avaliadas na caracterização das blendas e dos CMs, os últimos apresentaram melhoria apenas nas propriedades mecânicas. Mesmo não observada a formação de microfibrilas, o método garantiu uma melhor adesão entre os polímeros, em comparação com as blendas de mesma composição. Isto pode ser justificado por uma melhor interação entre os componentes que pode ter ocorrido durante o estiramento.

O número de reprocessamentos pelos quais o compósito foi submetido resulta em propriedades térmicas inferiores e aumento de cristalinidade as comparadas com o material do primeiro processamento, indicando que os compósitos sofrem degradação, o que acarreta em cisão das cadeias, fato que foi comprovado por FTIR quando mostra o aumento da absorvância dos produtos de degradação.

As amostras CM30R não apresentaram diferença significativa nas propriedades mecânicas analisadas exceto no módulo elástico, o que indica que mesmo depois de reprocessadas ainda garantem alguma aplicação que demande esforço mecânico.

O número de reprocessamentos contribuiu para aumento de grupos transvinílicos que se formaram devido à degradação termo mecânica do material e que o principal mecanismo de degradação foi por meio da formação destes grupos.

## REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**, 1ed., Manole, 2007.
- AL- JUHANI A. A.; SULEIMAN, M.A. Study of the effect of EPDM Structure on the compatibility of PP/LDPE blends. **Arabian Journal of Science and Engineering**. v. 37, p.863-875, 2012.
- ATKINS P.; De PAULA, J. **Atkins Physical Chemistry**. Em: Freeman WH and Company, New York, 2006.
- BAKKAL M.; BODUR, M. S.; BERKALP O. B.; YILMAZ Safak. The effect of reprocessing on the mechanical proprieties of the waste fabric reinforced composites. **Journal of Material Processing Technology**, v.212, p.2541-2548, 2012.
- BECKER, D.; HAGE Jr, E.; PESSAN, L. A.; AQUINO, H. Estudo da mobilidade molecular das blendas aPA/SAN/MMA-MA usando relaxação dielétrica. **Polímeros: ciência e tecnologia** v.18, p.230-236, 2008.
- BERTIN, S.; ROBIN, J-J. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. **European Polymer Journal**. v.38, p.2255-2264, 2002.
- Braskem. Disponível em < <http://www.braskem.com.br/site.aspx/braskem-perfil>>  
Acesso em: 16 de fev. 2015.
- CALLISTER Jr, W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5 ed, LTC, 2002.
- CAMACHO, W.; KARLSSON, S. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi- extruded recycled PP, HDPE, and blend thereof. **Polymer Degradation and Stability**. v.78, p. 385-391, 2002.
- CANEVAROLO Jr., Sebastião V.; **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed., São Paulo, Artliber, 2006.
- Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2013 da indústria brasileira de transformação de material plástico**. Disponível em < <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> > Acesso em: 16 fev. 2015.

CHEN, F.; WOLCOTT, M. P. Miscibility studies of paraffin/ polyethylene blends as form- stable phase change materials. **European Polymer Journal**. v. 52, p.44-52, 2014.

Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, **IUPAC**,2012.

CORREA, C. A; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE Jr, E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.13, n.3, p.154-155, 2003.

COUTINHO, F. M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

De PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line, 2008.

DÍAZ, M.F.; BARBOSA, S.E.; CAPIATI, N. J. Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. **Polymer**, v. 46, p. 6096-6101, 2005.

DOSTAL, J.; KASPARKOVA, V.; ZATLOUKAL, M.; MURAS, J.; SIMEK, L. Influence on the repeated extrusion on the degradation of polyethylene. Structural changes in low density polyethylene. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2652- 2658, 2008.

EVSTATIEV, M.; FAKIROV, S. Microfibrillar Reinforcement of Polymer Blends. **Polymer**, v.33, n.4, p.877-880, 1992.

EVSTATIEV, M; NICOLOV, N.; FAKIROV, S. Morphology of microfibrillar reinforced composites PET/ PA6 blend. **Polymer**. v.37, n.20, p.4455-4435, 1996.

FAKIROV, S. Nano-/ microfibrillar polymer-polymer and single polymer composites: The converting instead of adding concept. **Composites Science and Technology**, v.89, p.211-225, 2013.

FRIED, J R. **Polymer Science and Technology**. Em: Prentice Hall, New Jersey, 1995.

FRIEDRICH, K.; EVSTATIEV, M.; FAKIROV, S; EVSTATIEV, O.; ISHII, M.; HARRASS, M. Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v.65, p.107-116, 2005.

GONG, Y.; YANG, Z-G. Fracture failure analysis of automotive accelerator pedal arms with polymer matrix composite material. **Composites: Part B**, v. 53, p. 103–111, 2013.

**Handbook of Polymer Blends and Composites**, editores: C. Vasile, A. K. Kulshreshtha. Rapra Technology Limited, UK, vol 3A, 2003

HOROWITZ, H.H, METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical Chemistry**. v.35, p.1464-1468, 1963.

**Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em <  
<http://censo2010.ibge.gov.br/noticias-censo?view=noticia&id=1&idnoticia=2594&busca=1&t=producao-industrial-avanca-2-9-janeiro>> Acesso em: 16 de fev. 2015.

JAYANARAYANAN, K.; JOSE, T.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of in situ microfibrillar composites. **European Polymer Journal**. v.45, p.1738-1747, 2009.

JAYANARAYANAN, K.; JOSE, T.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. MORPHOLOGY, STATIC, AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF IN SITU MICROFIBRILLAR COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**, v.39, p.164, 2008.

JIN, H.; GUTIERREZ, J. G.; OBLAK, P.; ZUPANCIC, B.; EMRI, I. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.2262-2272, 2012.

JOSE S; APREM A.S.; FRANCIS B.; CHANDY M.C.; WERNER P.; ALSTAEDT V. Phase morphology, crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene/ high density polyethylene blends. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2105-2115, 2004.

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

KRUMOVA M.; FAKIROV S.; BALTÁ CALLEJA F.J.; EVSTATIEV M. Structural development in PET/ PA6 microfibrillar- reinforced composites as revealed by microhardness. **Journal of Material Science**, v. 33, p.2857-2868, 1998.

LEI, Y.; WU, Q.; ZHANG, Q. Morphology and properties of microfibrillar composites based on recycled poly (ethylene terephthalate) and high density polyethylene. **Composites: Part A**, v.40, 904-912, 2009.

LEI, Y.; WU, Q. High density polyethylene and poly(ethylene terephthalate) in situ sub-micro fibril blends as a matrix for wood plastic composites. **Composites: Part A**,v.43, p. 73-78, 2012.

LI, J.; SHANKS, R.A.; LONG, Y. Miscibility and crystallization of polypropylene- linear low density polyethylene blends. **Polymer**. v.42, p. 1941- 1951, 2001.

LI, J.; SHANKS, R.A.; LONG, Y. Time- dependent morphology of polyethylene- polypropylene blends. **Chinese Journal of Polymer Science**.v.20, n.6, 497-508, 2002.

LI, Z- M.; YANG, M- B.; FENG, J- M.; YANG, Wei; HUANG, R. Morphology of in situ poly(ethylene terephthalate)/ polyethylene microfiber reinforced composite formed via slite die extrusion and hot- stretching. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 2185-2197, 2002a.

LI, Z-M.; YANG, M- B.; FENG, J- M.; YANG, W.; HUANG, R. Tensile properties of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene in-situ microfiber reinforced composite formed via slite die extrusion and hot- stretching. **Materials Letters**, v. 56, p.756-762, 2002b.

LIN, N.; DUSFRENE, Al. Physical and/ or Chemical Compatibilization of Extruded Cellulose Nanocrystal Reinforced Nanocomposites. **Macromolecules**, v.46, n. 14p.5570-5583, 2013.

MACHADO, G. 2002. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MADI, N. K. Thermal and mechanical properties of injection molded recycled high density polyethylene blends with virgin isotactic polypropylene. **Materials and Design**.v. 46, p. 435-441, 2013.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos: Rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. Artiber editor, 2005.

MARINELLI, A. L; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE,A.D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para sustentabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.18,n.2 p.92-99, 2008.

MARTIN-ALFONSO, J.E.; VALENCIA, C.; FRANCO, J.M. Effect of amorphous/ recycled polypropylene ratio on thermo-mechanical properties of blends for lubricant applications. **Polymer Testing**, v. 32, p. 516-524, 2013.

MCCARDLE, R.; BHATTACHARYYA, D.; FAKIROV S. Effect of reinforcement orientation on the mechanical properties of microfibrillar PP/PET and PET single-polymer composites. **Macromolecule Material Engineering**. v.297, p.711, 2012.

MOURAD, A- H. Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/ polypropylene blends **Material Design** ,v.31, p.918, 2010.

MUNIZ, Edvani Curti. **Miscibilidade e separação de fases de blendas poliméricas**. 1993. 141 fls. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

NDLOVU, S.S.; VAN REENEN, A.J.; LUYT, A.S. LDPE-wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer. **Composites: Part A**. v.51, p. 80-88, 2013.

ZULKIFLI, N. I.; SAMAT N, H.; ANUAR, N. Z. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/ microcrystalline cellulose composites. **Materials and Design**, v.69, p. 114–123,2015.

OTAGURO A.; ARTEL, B. W.H; PARRA, D. F.; CARDOSO, E. C.L.; LIMA, L. F.C.P.; LUGÃO, A. B. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.14, n.2, p. 99-104, 2004.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, 174-181, 2006.

PENDHARI, S. S.; KANT, T.; DESAI, Y. M. Application of polymer composites in civil construction: A general review. **Composite Structures**, v. 84, p.114–124, 2008.

POLASKOVA, M.; CERMAK, R.; SEDLACEK, T.; KALUS, J.; OBADAL, M.; SAHA, P. Extrusion of polyethylene/ polypropylene blends with microfibrillar- phase morphology. **Polymer composites**. V.31, p.1427-1433. 2010.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E.S.; FELIZBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v.33,n.2, p.438-446, 2010.

SANTOS, Alexandre Maneira. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno/ fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006. 90 fls. Dissertação (Mestre em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SELONKE, M. M.; MOREIRA, T. F.; SCHAFRANKSKI, L. L.; BASSANI, A.; CARVALHO, B. M.; PINHEIRO, L. A.; PRESTES, R. A.; ALMEIDA, Denise, M. Influence of reprocessing in the formation of functional groups during low density polyethylene aging. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.22, n.5, p. 491-496, 2012.

SILVA, Claudilene R. **Propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com polietileno de ultra alto peso molecular**. 2013. 99 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte.

SIRACUSA, V.; INGRAO, C.; LO GIUDICE, A.; MBOHWA, C.; DALLA ROSA, M. Environmental assessment of a multilayer polymer bag for food packaging and preservation: An LCA approach. **Food Research International**, v. 62, p.151–161, 2014.

SMITH, W.F.; HASHEMI, J.; **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 5. ed., Bookman, 2010.

SORRENTINO, L.; SIMEOLI, G.; IANNACE, S.; RUSSO, P. Mechanical Performance optimization through interface strength gradation in PP/ glass fiber reinforced composites. **Composites: Part B**. v.76, p.201-208, 2015.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**, 2 ed., Wiley: New York, 1992.

STRAPASSON, R; AMICO, S.C.; Pereira, M.F.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D. Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. **Polymer testing**. v.24, p. 4698-473, 2005.

STRAPASSON, Reinaldo. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004. 94fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica),Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

TAEPAIBOON, P.; JUNKASEM, J.; DANGTUNGEE, R., AMORNSAKCHI, T.; SUPAPHOL, P. *In situ* microfibrillar reinforced Composites of isotactic polypropylene/ recycled poly(ethylene terephthalate) system and effect of compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 1173-1181, 2006.

TSELIOS, CH.; BIKIARIS, D.; MASLIS, V.; PANAYIOTOU, C. In situ compatibilization of polypropylene- polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. **Polymer**.v.39, n.26, p.6807-6817, 1998.

UJHELYIOVÁ, A.; MARCINCIN, A.; LEGEN, J. DSC of Polypropylene-Low Density \Polyethylene Blend Fibres. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**. v.13, n.5,p. 129-132, 2005.

UTRACKI, L. A.; FAVIS, B. D. **Handbook of Polymer Science and Technology. Composites and Specialty Applications**, Nicholas P.Cheremisinoff, cap.4,1989.

VENTURA, A. M. F.M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**. v.21, n. 3/410, p.10-19, 2009.

WALDMAN, W. R. **Degradação térmica e mecânica de Polipropileno isotático (PPi), Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e blenda 1:1 em massa de PPi e PEBD**. Dissertação (Mestrado em Química), 1996. 67fls. Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

WONG AC –Y; LAM F. Study of selected characteristic of polypropylene/ polyethylene binary blends using DSC and TGA. **Polymer Testing**. v. 21,p.691-696, 2002.

XUDONG, Z.; YICHEN, D.; XIAOWEI, Z.; XIN, L.; Xiaoming, L.; WEI, T.; HONGBO, C.; YUYANG, J.; LIN, M.; SI-SHEN, F. The effect of autophagy inhibitors on drug delivery using biodegradable polymer nanoparticles in cancer treatment. **Biomaterials**, v. 35, p. 1932-1943, 2014.

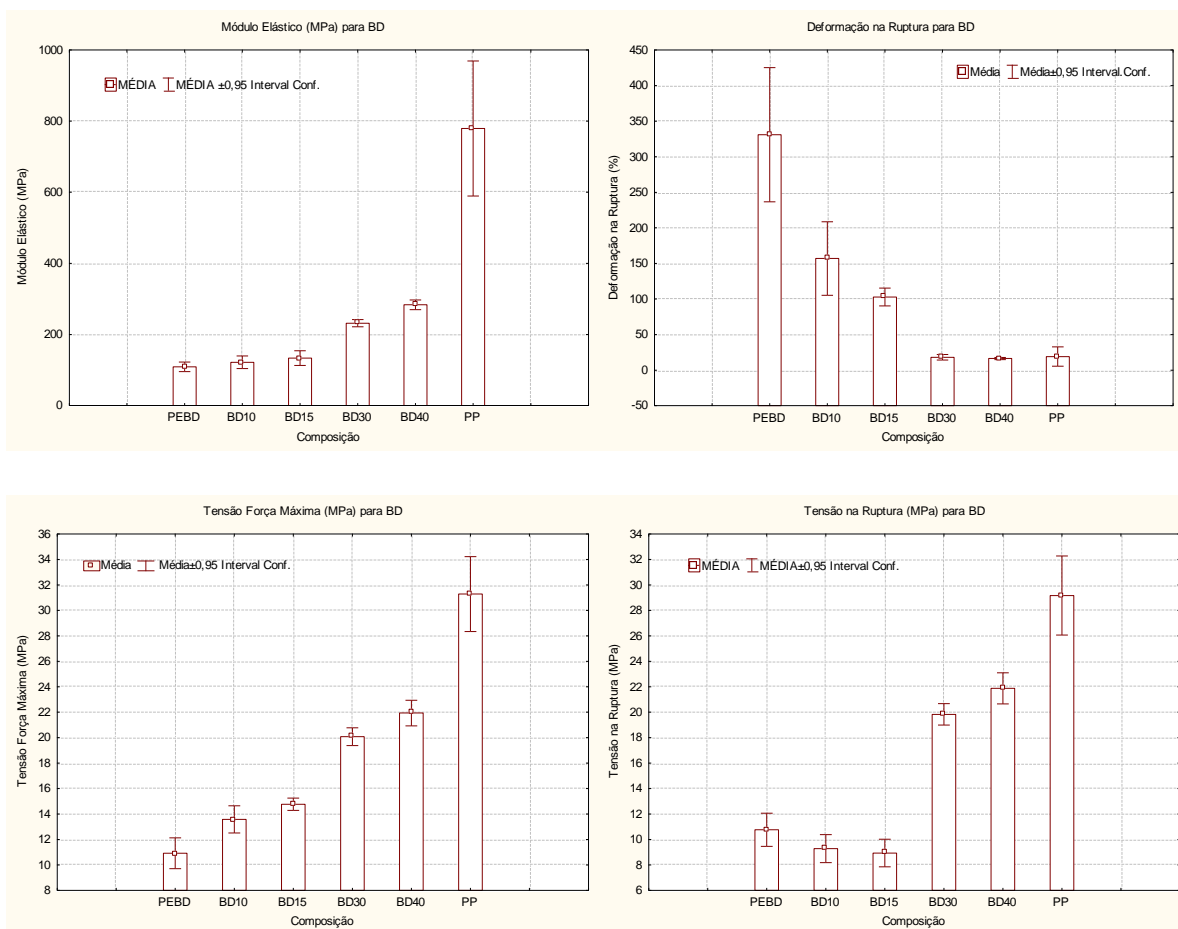
YANG, M.; WANG, K.; YE, L.; MAY, Y- W.; WU, J. Low density polyethylene- polypropylene blends. Part 2- Strengthening and toughening with co-polymer. **Plastics Rubber and Composites**, v.32, p.27-32, 2003.

YOUSFI, M.; LIVI, S.; RUMEAU- DUCHET, J. Ionic liquids: a new way for the compatibilization of thermoplastic blends. **Chemical Engineering Journal**. v.255, p. 513-524, 2014.

## APÊNDICE

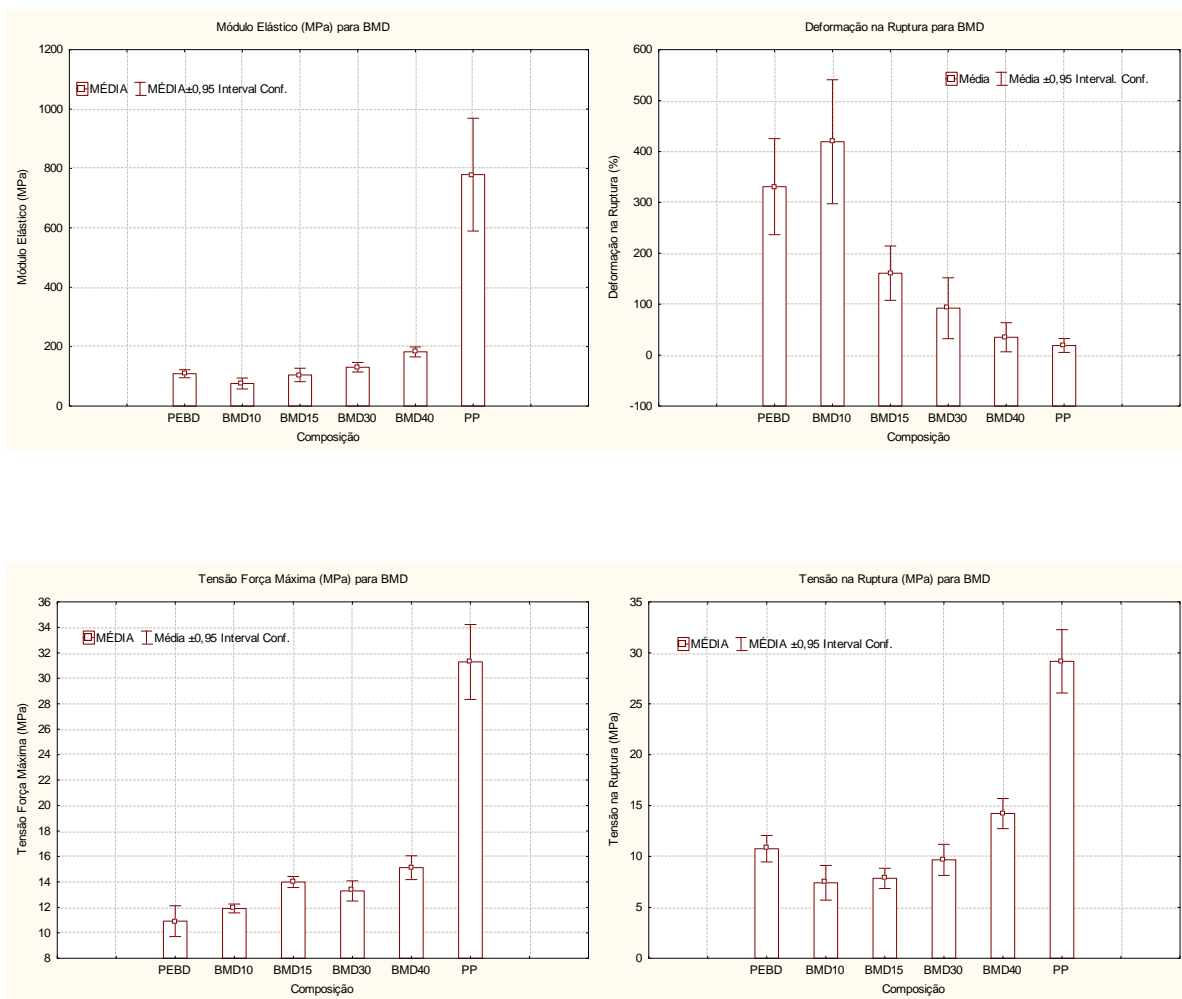
## APÊNDICE A

### Propriedades mecânicas das amostras BD



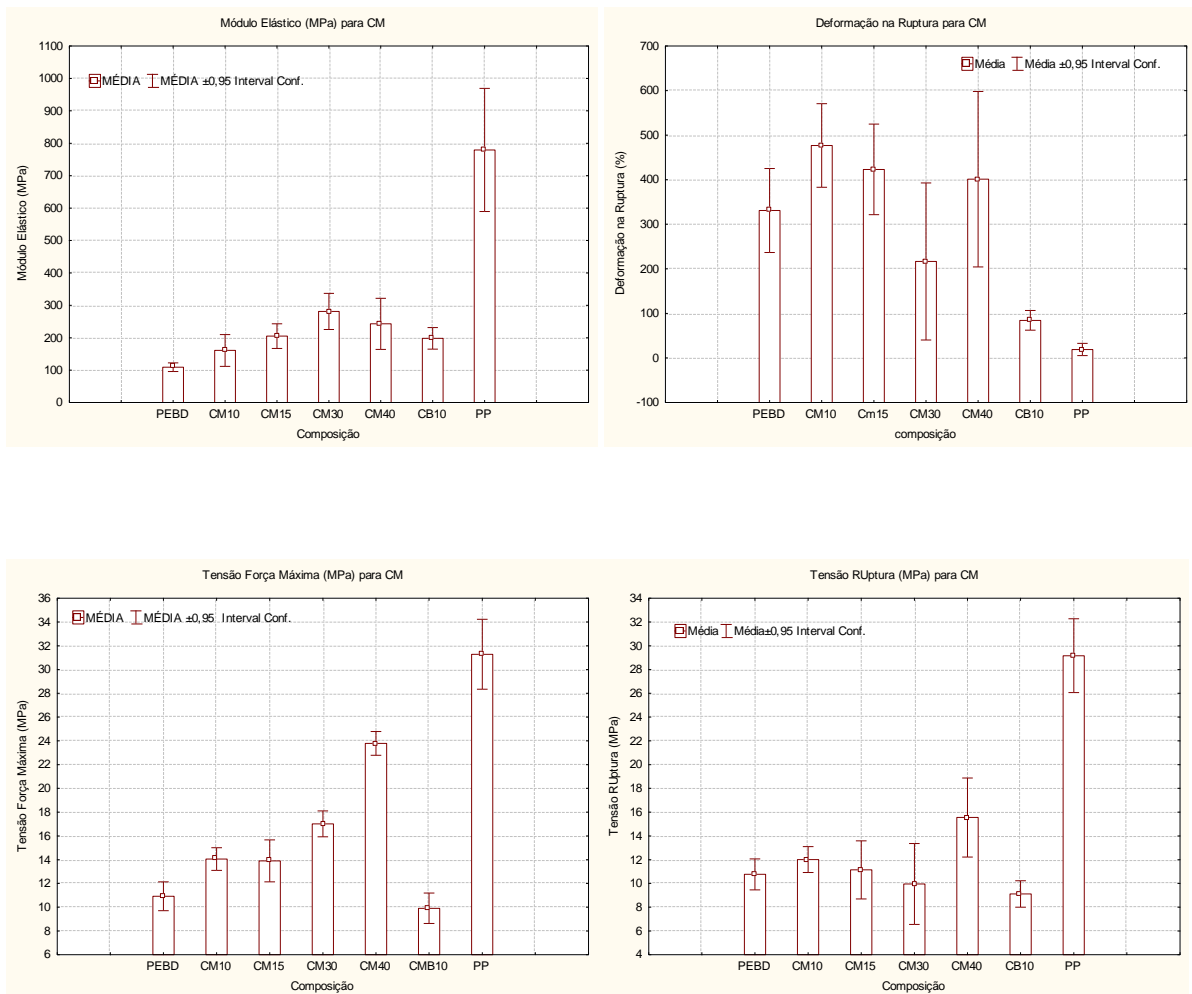
## APÊNDICE B

### Propriedades mecânicas das amostras BMD



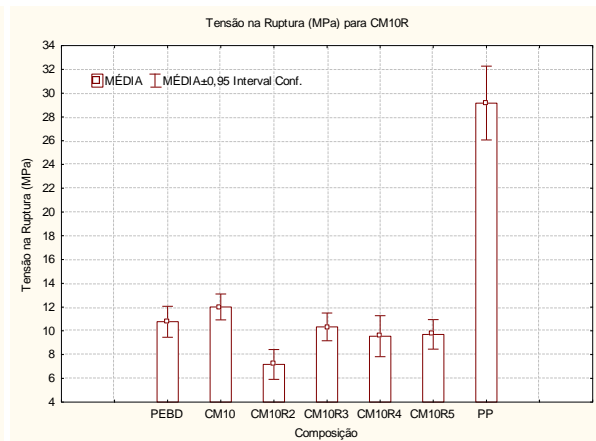
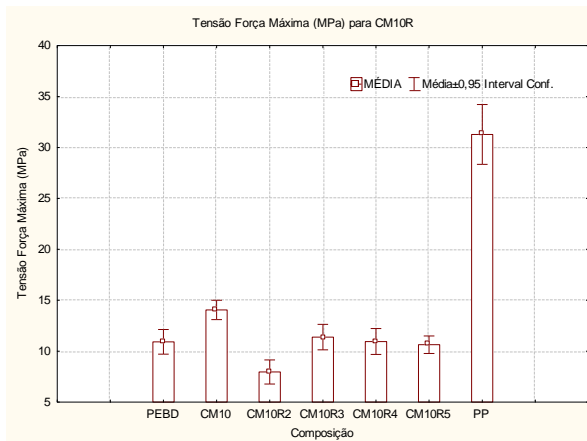
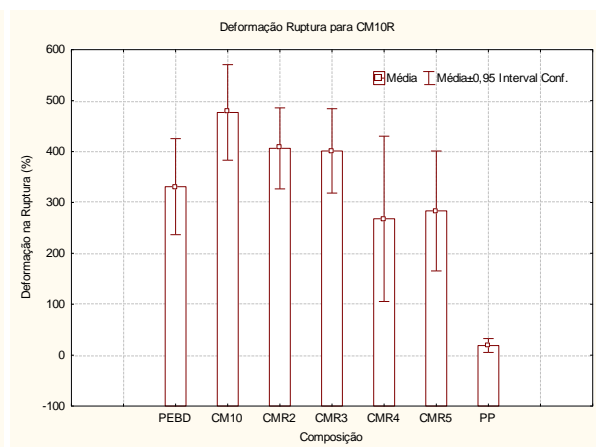
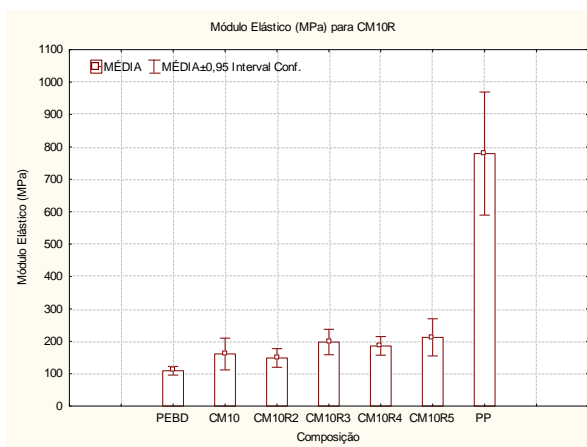
## APÊNDICE C

### Propriedades mecânicas das amostras CM



## APÊNDICE D

### Propriedades mecânicas das amostras CM10R



## APÊNDICE E

### Propriedades mecânicas das amostras CM30R

