



NATÁLIA GARROTE DE BARROS

**“PROPRIEDADES DE MATERIAL POLIMÉRICO OBTIDO DA RECICLAGEM DE
EMBALAGENS MULTICAMADAS”**

Campinas – São Paulo
2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

NATÁLIA GARROTE DE BARROS

**“PROPRIEDADES DE MATERIAL POLIMÉRICO OBTIDO DA RECICLAGEM DE
EMBALAGENS MULTICAMADAS”**

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Orientador

Campinas – São Paulo
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

B278p Barros, Natália Garrote de, 1984-
Propriedades de material polimérico obtido da reciclagem de embalagens multicamadas / Natália Garrote de Barros. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Coorientador: Marco-Aurélio De Paoli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reciclagem. 2. Blendas. 3. Polietileno de baixa densidade. 4. Poliamida-6. 5. Polipropileno. I. Campos, João Sinézio de Carvalho, 1955-. II. De Paoli, Marco-Aurélio, 1949-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Properties of polymeric material obtained from recycling of multilayer packaging

Palavras-chave em inglês:

Recycling

Blends

Low density polyethylene

Polyamide-6

Polypropylene

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

João Sinézio de Carvalho Campos [Orientador]

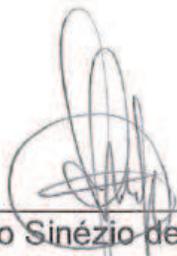
Ana Rita Morales

Edilene de Cássia Dutra Nunes

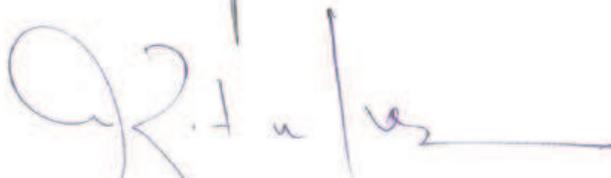
Data de defesa: 08-05-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

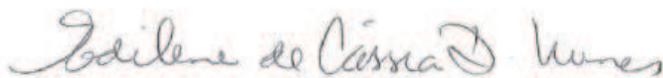
Dissertação de Mestrado defendida por Natália Garrote de Barros e aprovada em 08 de Maio de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Prof. Dr.ª Ana Rita Morales



Prof. Dr.ª Edilene de Cássia Dutra Nunes

DEDICATÓRIA

À Deus, à minha mãe, Rosangela Flores, ao meu irmão, Alonso Junior, ao meu tio, Ronaldo Flores, à minha avó, Clara Martinez e ao meu namorado, Luiz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pois sem Ele não conseguiria chegar até aqui.

À minha mãe, que sempre acreditou e confiou em mim, suas palavras de amor e incentivo fazem com que eu me torne uma pessoa cada vez melhor.

Ao meu irmão, que amo tanto, ao meu tio, pelo seu companheirismo e à minha avó, esta mulher forte.

Ao meu namorado, Luiz, pela dedicação neste tempo que estamos juntos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Sinézio, e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, por me direcionarem, por me ensinarem, por confiarem no meu trabalho, pela paciência e principalmente, pela amizade.

À Profa. Dr^a. Ana Rita, pelo carinho e direcionamento, e à Profa. Dr^a Cássia, pelo apoio, principalmente na realização de alguns experimentos, e confiança.

Ao Ernesto Silva, José Boaventura e Melina Guedes por me incentivarem e me acompanharem nesta caminhada.

A todos os professores e amigos da Unicamp.

A todos os meus amigos da DuPont.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

EPÍGRAFE

Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa ou como o címbalo que retine.

1 Coríntios 13:1.

RESUMO

Considerando a importância da reciclagem, o presente trabalho teve como objetivo apresentar as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do material polimérico obtido a partir do processo de reciclagem de embalagens multicamadas constituídas de poliamida 6 (PA 6), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Obteve-se o material polimérico processando-se em extrusora mono-rosca as embalagens com compatibilizantes (CP) de polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-AM) e polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc). As amostras foram preparadas nas composições que variam de 50 a 100% em massa de embalagem aglutinada. O melhor desempenho no ensaio de tração foi obtido com PE-g-AM. Porém, a adição deste CP nas blendas que continham o PEADpc, mostrou-se desnecessária. Os corpos de prova sem PE-g-AM apresentavam delaminações, devido à falta de compatibilidade entre os diferentes materiais. Entretanto, as propriedades de flexão das blendas com PEADpc foram melhores quando comparadas com as que continham PEAD virgem. Estes dados sugerem que grupos polares, originados na degradação oxidativa do polímero pós-consumo, reagiram com grupos polares da poliamida, promovendo melhor compatibilização. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que estes compatibilizantes contribuíram para a diminuição do tamanho dos domínios da fase dispersa, resultando em uma mistura mais homogênea. As blendas que continham o polietileno virgem apresentaram um aumento na viscosidade quando o PE-g-AM foi adicionado. De acordo com as propriedades físico-químicas, estes materiais podem ser utilizados, por exemplo, em aplicações na área moveleira, lonas ou vasos.

Palavra chaves: reciclagem, compatibilidade, pós-consumo, blendas, PEBD, PEBDL, PA 6, PEAD, monorosca.

ABSTRACT

Considering the importance of recycling, this study aimed to show mechanical, thermal and rheological properties from recycled multilayers packaging consisted of polyamide 6 (PA6), low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). The polymeric material was processed in a single screw extruder. Two compatibilizers (CP) were applied: polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-AM) and post-consumer high density polyethylene (PEADpc). Blends were prepared from 50 to 100% of agglutinated packaging. The best tensile properties were obtained with PE-g-AM. However, It is not necessary the addition of this CP in the blends with PEADpc. The specimens without PE-g-AM showed delamination, because of the lack of adherence of different polymeric materials contained in these blends. Nevertheless, the flexural properties of the blends with PEADpc were better than those with virgin PEAD. These results suggested that the polar groups from PEADpc, originated from oxidation process, may have reacted with polar groups from polyamide. The scanning electron microscopy showed a reduction in the size domains of the disperse phase when these CP were used. This produced a more homogeneous mixture. Other characteristic observed is that the addition of PE-g-AM in blends with virgin PEAD appears to increase the viscosity. The materials obtained can be applied, for example, in furniture in general, tarpaulins or vessels.

Key words: recycling, compatibility, post-consumer, blends, LDPE, LLDPE, PA 6, HDPE, single screw extruder.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 POLÍMEROS DE EMBALAGEM.....	3
2.1.1 Polietileno.....	4
2.1.2 Poliamida.....	5
2.2 RECICLAGEM.....	6
2.3 BLENDA.....	12
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 INTRODUÇÃO.....	25
3.2 MATERIAIS.....	25
3.3 METODOLOGIA.....	25
3.3.1 Determinação das condições de secagem.....	25
3.3.2 Caracterização das misturas.....	26
3.3.3 Preparação das blendas.....	26
3.3.4 Moldagem por Injeção.....	28
3.4 ENSAIOS.....	29
3.4.1 Índice de fluidez (MFI).....	29
3.4.2 Reometria Capilar.....	29
3.4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	29
3.4.4 Termogravimetria (TGA).....	29
3.4.5 Dureza Shore D.....	30
3.4.6 Resistência à Tração.....	30
3.4.7 Resistência à flexão.....	30
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.4.9 Microscopia Óptica	31
3.4.10 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
3.5.1 Determinação das condições de secagem.....	32

3.5.2 Determinação do tempo de secagem.....	34
3.5.3 Caracterização da embalagem de Poli-nylon.....	35
3.5.4 Caracterização do polietileno de alta densidade pós- consumo.....	35
3.5.5 Índice de Fluidez (MFI).....	37
3.5.6 Reometria capilar.....	39
3.5.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
3.5.8 Termogravimetria (TGA).....	49
3.5.9 Análise Mecânica.....	53
3.5.9.1 Dureza shore D.....	53
3.5.9.2 Resistência à tração.....	54
3.5.9.3 Resistência à flexão.....	61
3.5.10 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	62
3.5.11 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.5.12 PEAD pós-consumo.....	71
CAPITULO 4 – CONCLUSÃO.....	73
CAPÍTULO 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	87
APÊNDICE C.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura de uma embalagem.....	1
Figura 2. Produção física de embalagens no Brasil.....	7
Figura 3. Reação de trasamidação entre o ácido carboxílico e a amida da Poliamida a temperaturas superiores a 200 °C (adaptado de MEIER-HAACK et al., 2004).....	13
Figura 4. Mecanismo de reação do Anidrido Maleico com grupos da poliamida (adaptado de Jiang et al., 2003).....	15
Figura 5. Mecanismo de reação do metacrilato de glicidila com grupos terminais da poliamida (adaptado de CHIONO et al., 2003).....	16
Figura 6. Agentes de acoplamento utilizados na extrusão reativa.....	22
Figura 7. Processo de aglutinação das embalagens multicamadas. Neste processo o filme (A) foi aglutinado (B), a fim de obter o material próprio para extrusão (C).....	27
Figura 8. Exemplo de corpos de prova das oito formulações estudadas.....	28
Figura 9. Espectro de FTIR-ATR da PA 6 antes da secagem (azul) e depois de seca (vermelho).....	33
Figura 10. Espectro de FTIR-ATR do PE antes da secagem (azul) e depois de seca (vermelho).....	34
Figura 11. Perda de massa em relação ao tempo de secagem.....	34
Figura 12. Micrografia óptica do corte transversal da embalagem de Poli-nylon.....	35
Figura 13. Curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento de dois flocos do material pós-consumo.....	36
Figura 14. Espectro de FTIR-ATR dos flocos de PEADpc.....	36
Figura 15. Espectro de FTIR-ATR, ampliado na região entre os λ de 1600 e 1750 cm^{-1} , dos flocos de PEADpc.....	37
Figura 16. Valores de índices de fluidez das blendas sem PEADpc.....	39
Figura 17. Valores de índices de fluidez das blendas com PEADpc	39
Figura 18. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações com polímeros puros.....	40

Figura 19. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações sem PEADpc.....	41
Figura 20. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações com PEADpc.....	42
Figura 21. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações sem PE-gAM.....	42
Figura 22. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações com polímeros puros.....	43
Figura 23. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações sem PEADpc.....	44
Figura 24. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações com PEADpc.....	44
Figura 25. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações sem PE-g-AM.....	45
Figura 26. Curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento das formulações que contém PEAD virgem.....	47
Figura 27. Curvas de DSC provenientes do primeiro resfriamento das formulações que contém PEAD virgem.....	47
Figura 28. Curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento das formulações que possuem PEADpc.....	48
Figura 29. Curvas de DSC provenientes do primeiro resfriamento das formulações que contém PEADpc.....	48
Figura 30. Curva de resfriamento das blendas contendo EAA (a) e SEBS-g-AM (b) (YORDANOV et al., 2005).....	49
Figura 31. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura. Formulações sem PEADpc (a 10 °C.min ⁻¹ em atmosfera inerte até 700 °C e atmosfera oxidante até 850 °C).....	51
Figura 32. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura. Formulações com PEADpc (a 10 °C.min ⁻¹ em atmosfera inerte até 700 °C e atmosfera oxidante até 850 °C).....	52

Figura 33. Alongamento máximo (%); Módulo de elasticidade (MPa); Tensão na força máxima (MPa); e Tensão na ruptura (MPa); das formulações que não possuem PE-g-AM..	55
Figura 34. Módulo de elasticidade (MPa), Tensão na força máxima (MPa), Alongamento máximo (%) e Tensão na ruptura (MPa) das formulações contendo PEADpc.....	57
Figura 35. Força máxima (N), tensão na força máxima (Mpa), Alongamento máximo (%) e Ruptura (Mpa) das formulações contendo Poli-nylon e PEAD virgem.....	58
Figura 36. Foto dos corpos de prova da formulação 100 Poli-nylon.....	59
Figura 37. Foto dos corpos de prova da formulação Br 96-4.....	59
Figura 38. Módulo de elasticidade (MPa), Tensão na força máxima (MPa), Alongamento máximo (%) e tensão na ruptura (MPa) de todas as formulações.....	60
Figura 39. Comparativo entre a tensão máxima (MPa) e módulo (MPa) de todas as formulações.....	62
Figura 40. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das formulações PE virgem e PE pós-consumo.	63
Figura 41. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação 100 Poli-nylon.....	64
Figura 42. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 96-4 (96/4% Poli-nylon/PE-g-AM).....	65
Figura 43. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 50-50 (50/50% Poli-nylon/PEvirgem).....	66
Figura 44. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 48-48-4 (48/48/4% Poli-nylon/PEvirgem/PE-g-AM).....	66
Figura 45. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das formulações Pr 50-50 (50/50% Poli-nylon /PEpós-consumo) e Pr 48-48-4 (48/48/4% Poli-nylon/PEpós-consumo/PE-g-AM).....	67
Figura 46. Espectro de FTIR-ATR do PE virgem (vermelho) e pós-consumo (azul).....	68
Figura 47. Espectro FTIR-ATR do 100 Poli-nylon (vermelho) e Br 96-4(verde).....	69

Figura 48. Espectro FTIR-ATR do Br 48-48-4 (vermelho) e Br 50-50 (azul).....	69
Figura 49. Espectro FTIR-ATR do Pr 48-48-4 (vermelho) e Pr 50-50 (azul).....	70
Figura 50. Micrografia, com aumento de 4x, do contaminante no interior do “espagete”	71
Figura 51. Espectro FTIR-ATR contaminante (vermelho) e do Chipboard (roxo).....	72

Abreviações

AA	ácido acrílico
ABS	copolímero tribloco de acrilonitril0a, butadieno e estireno
ASTM	American Standards for Testing Methods
CP	Compatibilizante polimérico
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EAA	copolímero de etileno e ácido acrílico
$E_{flexão}$	módulo elástico sob flexão
EGMA	copolímero de etileno e metacrilato de glicidila
GMA	metacrilato de glicidila
AM	anidrido maleico
MAA	ácido metacrílico
EMA-GMA	terpolímero de etileno - metil acrilato - metacrilato de glicidila
MFI	Índice de fluidez no estado fundido
mPOE	PE polimerizado com catalisador metalocênico
mEPDM	terpoli(etilenopropileno-5-etilideno-2-norborneno) polimerizado com catalisador metalocênico
mEPR	borracha metalocênica de copolímero aleatório de etileno e propileno
mEPR-g-AM	mEPR funcionalizado com AM
NaEMAA	Ionômero de PE funcionalizado com MAA e parcialmente neutralizado com sódio
ZnEMAA	Ionômero de PE funcionalizado com MAA e parcialmente neutralizado com zinco
PA	poliamida
PA 6	poliamida 6, Nylon 6
PEAD	polietileno de alta densidade
PE-g-AA	polietileno funcionalizado com ácido acrílico
PEAD-g-AA	polietileno de alta densidade funcionalizado com ácido acrílico
PEAD-g-GMA	PEAD funcionalizado com metacrilato de glicidila
PEAD-g-AM	polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico

PEBD	polietileno de baixa densidade
PEBD-g-GMA	PEBD funcionalizado com GMA
PEBD-g-AM	PEBD funcionalizado com AM
PELBD	polietileno linear de baixa densidade
PELBD-g-AM	PELBD funcionalizado com AM
PEADpc	polietileno de alta densidade pós-consumo
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PP	polipropileno
PP-g-AA	PP funcionalizado com AA
PP-g-AM	polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
SEBS	copolímero em bloco de estireno-(etileno-co-butileno)-estireno
SEBS-G-GMA	SEBS funcionalizado com GMA
SEBS-G-AM	SEBS funcionalizado com AM
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
ΔH _m	Entalpia de fusão

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A embalagem tem inúmeras funções, a mais importante é a de proteger o produto, aumentando sua vida útil. Além disto, pode tornar o produto mais atrativo e informar o consumidor. Geralmente essa proteção está associada a dois aspectos. Primeiramente, os produtos precisam ser protegidos contra a ação de fatores externos como gases, particularmente oxigênio (O₂), vapor de água ou luz. Os produtos têm componentes químicos que precisam ser preservados (aromas, proteínas, ácidos graxos e carboidratos). Em segundo lugar, precisam ser protegidos contra danos físicos durante a movimentação, transporte e distribuição. Assim, a embalagem deve constituir-se numa barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior, além de propiciar proteção mecânica. As embalagens plásticas podem ser rígidas ou flexíveis, monocamada ou multicamadas. Usualmente, estruturas de alta barreira são multicamadas, podendo constituir-se de diferentes polímeros ou de uma combinação de polímeros com outros substratos, como lâmina de alumínio ou papel (LOPES *et al.*, 2006; PIRINGER *et al.*, 2008; BERGER, 2005)

As embalagens flexíveis são constituídas, basicamente, por três tipos de camadas: estrutural, para prover proteção mecânica e boa óptica; camada de barreira, para proteger o conteúdo contra luz ou oxigênio; e camada de selagem, para ser possível o fechamento da embalagem. Os adesivos são utilizados para prover a adesão entre as camadas. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura de uma embalagem, sendo que a proteção mecânica está na camada externa e o selante na camada interna.



Figura 1. Representação da estrutura de uma embalagem.

A sociedade reconhece a importância da embalagem no cotidiano, mas a preocupação com a reciclagem de materiais poliméricos é crescente em virtude da tendência mundial de aumento do consumo deste tipo de material e da consequente poluição ambiental causada pelo respectivo descarte inadequado. No Brasil, 30% das embalagens em 2010 eram constituídas de materiais plásticos (dados de mercado, ABRE, 2010).

As embalagens multicamadas normalmente possuem polímeros incompatíveis, dificultando a reciclagem destes materiais. Muitos filmes multicamadas para alimentos possuem polietileno (PE) e poliamida (PA). Os trabalhos relatados, a seguir, mostram a compatibilização de polímeros polares com apolares, utilizando, na maioria deles, poliolefinas funcionalizadas com diversos compostos. Por meio desta revisão bibliográfica, foi possível verificar que as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico apresentam melhores resultados, em termos de propriedades mecânicas e de aderência.

A presença de grupos polares no polietileno pós-consumo (PEpc) resultantes da degradação oxidativa é amplamente discutida na literatura. Estes grupos polares podem atuar na compatibilização de blendas de PEpc com polímeros polares.

OBJETIVO

Estudar as propriedades de blendas obtidas pela reciclagem de embalagens multicamadas contendo poliamida e polietileno, avaliando-se a ação de compatibilizantes (CP) como polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-AM) e o polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS DE EMBALAGEM

As principais características que devem ser avaliadas nas embalagens são suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. A embalagem deve ser feita de acordo com a necessidade de proteção do produto.

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e da história (condições) do processamento do polímero (CANEVAROLO JR., 2006).

Moléculas de gases, vapores de moléculas de pequenas massas molares podem se dissolver nos polímeros por difusão e entrar em contato com a substância embalada, por esta razão é avaliada a propriedade de barreira de uma embalagem.

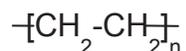
A taxa de transmissão de um gás ou de um vapor em uma poliolefina é um fenômeno complexo, dependendo de vários fatores, como grau de cristalinidade, *crosslinking* (ramificação de cadeia), cadeia de cisalhamento, degradação oxidativa, recombinação de radical livre etc. (NADDEO *et al.*, 2001). Portanto, as características moleculares do polímero influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Assim, a velocidade de difusão depende do número e do tamanho desses espaços vazios e de facilidade de sua formação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002)

Na produção de embalagens, dependendo das propriedades desejadas, diversos tipos de polímeros são utilizados, como: polietileno (PE), poliamida (PA), copolímero de etileno e acetato de Vinila (EVA), copolímero de etileno e ácido acrílico (EAA) ou metacrílico (EMAA), ionômeros, polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), poliéster (PET), copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), copolímeros de cloreto de vinilideno (PVDC), entre outros. Para embalagens que necessitam prover algumas características como barreira ao oxigênio, resistência mecânica e transparência, existem alguns polímeros que usualmente são utilizados e

que constituem grande volume de matéria prima para reciclagem. Tais polímeros serão abordados abaixo.

2.1.1 Polietileno

Conforme o tipo de catalisador, temperatura e pressão é possível obter polímeros com características tecnológicas diferentes e, conseqüentemente, com diversas aplicações. A unidade repetitiva tem a seguinte estrutura:



Os polietilenos produzidos sob alta pressão foram denominados polietileno de baixa densidade (PEBD), pois apresentam menor grau de cristalinidade devido ao elevado teor de ramificações da cadeia. Por contraste, os polietilenos obtidos por baixa pressão, que podem ser por meio do processo Phillips e de Ziegler-Natta, são denominados polietileno de alta densidade (PEAD), devido ter sua estrutura quase que totalmente linear. Dependendo das condições reacionais, também é possível obter outras formas, como o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) (COUTINHO *et al.*, 2003)

No processo de extrusão por sistema balão, o PEBD promove estabilidade no balão, pois as suas ramificações longas permeiam o material fundido formando uma trama ou rede molecular que impede a destruição da bolha sobre o molde ou seu deslocamento lateral. Já as resinas de PELBD pode conter diferentes α -olefinas, como: 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, incorporadas na cadeia polimérica. As propriedades de tração aumentam com o aumento do tamanho do comonômero, isto é, 1-buteno < 1-hexeno < 1-octeno. O PEAD tem uma maior força intermolecular e cristalinidade, geralmente é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. (COUTINHO *et al.*, 2003; SANTOS, 2005)

O PEBD originalmente não apresenta o grupo carbonila em sua estrutura, mas uma película constituída por tal polímero, quando irradiada, apresenta uma banda de 1720 cm^{-1} no espectro de infravermelho, característica do grupo carbonila. A cinética

destes processos é controlada pela difusão do oxigênio da atmosfera na estrutura do polímero (CHYTIRI *et al.*, 2006).

Normalmente os materiais poliméricos são expostos à intemperismos. É de suma importância o entendimento das alterações em níveis moleculares, assim como a cinética de degradação. Estas alterações podem causar deterioração nas propriedades mecânicas, resultando em uma limitação em suas aplicações.

O estudo de Naddeo *et al.* (2001) avaliou a performance mecânica e propriedades de transporte do PEBDL antes e após a radiação UV. Os resultados das análises mecânicas mostraram que após 150 horas de exposição UV o material não possui utilidade. Moléculas não polares como n-pentano e polares como diclorometano foram utilizadas para avaliar a difusão e sorção. A formação de grupos polares nas amostras irradiadas causou maior sorção do diclorometano, demonstrando as mudanças na estrutura polimérica.

Marsh *et al.* (2006) verificaram as propriedades mecânicas e reológicas do PEAD depois de submetido a sucessivos ciclos de aquecimento, promovendo sua degradação. Os ciclos de aquecimentos foram simulados e avaliados depois de cada processo, totalizando oito ciclos. Os resultados mostraram que, apesar da pequena alteração na porcentagem de alongamento, à medida que aumenta o número de ciclos, aumenta a viscosidade do PEAD, evidenciado pela redução no índice de fluidez, o que indica que ocorreu degradação.

2.1.2 Poliamida

O número de carbonos do(s) monômero(s) empregado(s) na síntese da PA é usado para a sua designação; dessa forma, os tipos de PA que podem ser encontrados são: PA6; PA66; PA4,6; PA10; PA11; e PA12.

Os tipos de poliamidas mais utilizadas nas embalagens são a PA6 e o copolímero de PA6 e PA66, o PA6,66.

As poliamidas apresentam boa barreira a gases e a aromas, alta resistência mecânica (abrasão, perfuração, impacto, flexão), boa resistência térmica, boa resistência a óleos e gorduras, a produtos químicos e podem ser termoformadas. Apresentam flexibilidade à baixa temperatura e resistem a álcalis e a ácidos diluídos.

Ácidos fortes e agentes oxidantes reagem com as poliamidas. As maiores deficiências das poliamidas são: dificuldade de processamento devido à absorção de umidade, baixa barreira ao vapor d'água e perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Estudaram a variação da estrutura cristalina e da morfologia de filmes de PA6 preparados por evaporação de solvente e tracionados em diferentes temperaturas e diversos níveis de deformação. A PA6 é uma mistura de três formas cristalinas: monoclinica alfa, pseudo-hexagonal beta e monoclinica gama. Nos filmes não tracionados, prevalece a forma beta. Existe uma forte dependência entre a morfologia e a velocidade de resfriamento ou a presença de agentes de nucleação. Os filmes tracionados, acima de 160°C, apresentam a formação de fibrilas a partir do ponto de escoamento. Nessas fibrilas ocorre apenas a forma alfa. Nos filmes tracionados abaixo de 160°C sob pequenas deformações, o escoamento é governado pela nucleação e pela propagação das bandas de cisalhamento através das lamelas. Nesse caso, observa-se uma ligeira transição das formas beta para alfa. Nos filmes tracionados abaixo de 160°C sob grandes deformações, a estrutura das fibrilas é, majoritariamente, alfa. Essa mudança é atribuída à quebra das lamelas após a passagem da banda de cisalhamento em seu interior, produzindo nanocristais que se espalham pela fase amorfa da PA6 e são, posteriormente, deformados e reorientados pela propagação da banda de cisalhamento, formando as fibrilas. (FERREIRO *et al.*, 2004).

2.2 RECICLAGEM

O aumento na geração de resíduos constitui um dos mais graves problemas ambientais causados pelo homem. Este aumento é derivado do crescimento da população e das características do desenvolvimento, embasado em um crescente nível de industrialização e avanço tecnológico. O resíduo não apresenta apenas um problema ambiental; é também um problema econômico e de saúde pública. Os custos de seu gerenciamento estão cada dia mais altos, tanto para as indústrias quanto para o poder público (CAPELINI, 2007). Os resíduos sólidos são definidos, segundo a norma NBR 10004/2004 como: *Resíduos nos estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial,*

agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos, nesta definição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

O Estudo Macroeconômico da Embalagem ABRE/FGV, realizado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) mostra que aproximadamente 30% da produção física (receita líquida de vendas) de embalagens no Brasil no primeiro semestre de 2012 são constituídas de materiais plásticos (figura 2).

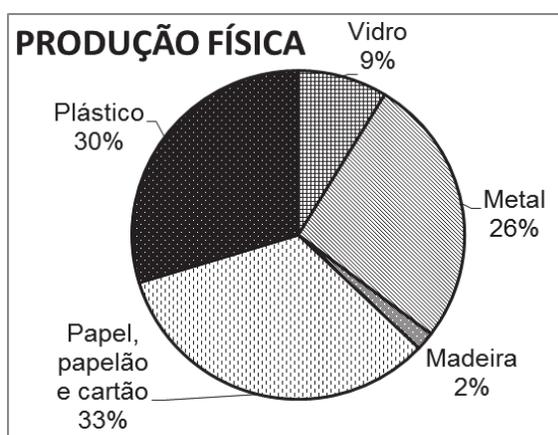


Figura 2. Produção física de embalagens no Brasil.

Fonte: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>

Por esta razão, a embalagem plástica é um dos materiais mais abundantes nos aterros e lixões do país.

O reaproveitamento dos resíduos e dos materiais gera economia, por meio da matéria-prima reutilizada, energia e um aumento de vida dos aterros sanitários e lixões. A reciclagem também é uma atividade de extrema importância em termos ambientais, sociais e econômicos, pois contribui para a geração de emprego e renda e para a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, além de reduzir gastos com a disposição final dos resíduos e com a remediação do respectivo impacto dos

potenciais efeitos poluentes. Ao mesmo tempo, a reciclagem contribui para o reaproveitamento do que seria considerada perda de produção nas indústrias.

A reciclagem de plásticos pode ser realizada por diferentes formas, conforme se considere a origem da matéria-prima ou o processo de reciclagem. No primeiro caso, a reciclagem pode ser primária, secundária, terciária ou quaternária. A reciclagem primária emprega os resíduos de fabricação, colhidos na própria fábrica como rebarbas, peças mal moldadas, produtos do início de operação das máquinas, canais de injeção, aparas e peças plásticas fora de especificação e está associada ao seu reprocessamento. A reciclagem secundária utiliza os artefatos após seu consumo, ou seja, compreende a reciclagem de resíduos plásticos urbanos e necessita de diversas operações adicionais à recuperação primária, em função da presença de contaminantes, tais como terra, resíduos orgânicos em decomposição, papel, etc. A reciclagem terciária é a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis, por meio de processos termoquímicos (pirólise, conversão catalítica). A reciclagem quaternária consiste na combustão dos materiais, sendo que a incineração é realizada em muitos países para o aproveitamento energético do plástico, com a finalidade de gerar energia térmica (MANO *et al.*, 2005).

Quando se toma por base o processo, a reciclagem é geralmente classificada em três grupos, como: (a) reciclagem mecânica: está associada à transformação de um resíduo industrial ou pós-consumo para obtenção de outro artefato plástico. É o tipo mais difundido de reciclagem; (b) reciclagem química: está associada à reciclagem terciária, e envolve reações de solvólise, pirólise e degradação termoxidativa; e, (c) transformação energética ou reciclagem energética: está associada à reciclagem quaternária, e compreende a incineração de resíduos plásticos, com recuperação de energia, sob a forma de calor, para produção de vapor ou geração de energia elétrica. Distinguem-se, essencialmente, duas fontes recicláveis de materiais plásticos utilizados no segmento de embalagens: a industrial e o descarte pós-consumo. No contexto mundial, é avaliado o crescente volume de utilização de embalagens plásticas na preservação de alimentos. O contexto brasileiro mostra potenciais características de viabilidade sócio-econômica e empresarial para a reciclagem e

redução de embalagens plásticas, exigindo, todavia, maior conjunção de ações governamentais, empresariais e de pesquisa no setor (FORLIN *et al.*, 2002).

Em 2010, foi aprovada a lei de resíduos sólidos, que entrará em vigor em 2014. Esta lei tem a finalidade de:

- promover o alinhamento entre os processos de gestão empresarial e mercadológica com os de gestão ambiental, com o objetivo de desenvolver estratégias sustentáveis;
- estimular a produção e o consumo de produtos derivados de materiais reciclados e recicláveis;
- propiciar que as atividades produtivas alcancem marco de eficiência e sustentabilidade.

A lei preconiza que os resíduos sólidos deverão ser reaproveitados em produtos na forma de novos insumos, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, necessitando de cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas. Também deve-se buscar a resolução da causa fundamental do problema, procurando mudar os padrões não sustentáveis de produção e consumo, reforçando a adoção e a internalização do conceito dos “3Rs” (reduzir, reutilizar e reciclar) em todas as etapas do desenvolvimento (Plano Nacional de Resíduos Sólidos).

A seguir, são apresentados sucintamente alguns estudos que contribuem para a reciclagem de materiais poliméricos.

Filmes que continham PEBD reciclado na camada mediana, contendo de 25 a 50% do peso da estrutura multicamada, foram estudados. As amostras controle foram filmes contendo 100% de PEBD virgem como material da camada mediana. Os resultados mostraram que a porcentagem de reciclado de PEBD na estrutura multicamada não afeta significativamente ($p < 0,05^1$) a temperatura de fusão, a resistência à tração, a porcentagem de alongamento na ruptura, o módulo de Young, o espectro de infravermelho dos filmes irradiados e não irradiados e a taxa de transmissão de oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água. A irradiação por raios gama (principalmente em doses superiores a 60 kGy) induz pequenas diferenças, mas não significativas ($p < 0,05^1$), nas propriedades mecânicas dos filmes multicamadas (com

¹ O número p é o chamado p-value ou p-valor, que representa a probabilidade de erro envolvida ao se aceitar o valor observado como válido. Quanto maior o p-valor, menos se confia que o efeito é significativo.

e sem reciclado de PEBD), enquanto que nenhuma diferença foi observada nas propriedades térmicas e na permeabilidade de gás e vapor de água nos filmes multicamadas. Os resultados foram atribuídos à boa qualidade do material reciclado pré-consumo utilizado como substrato para o estudo (CHYTIRI *et al.*, 2006).

De modo geral, o processo de fusão comumente empregado como uma etapa da reciclagem pode originar degradação oxidativa e termomecânica do polímero. O resultado é uma significativa modificação da estrutura molecular do polímero e uma deterioração subsequente das propriedades mecânica, térmica e óptica, além da taxa de transmissão de gás, assim como o aumento dos valores de migração do polímero. A adição de aditivos como antioxidantes, estabilizantes e modificadores de impacto podem melhorar as propriedades dos polímeros modificados (DINTCHEVA *et al.*, 1997).

Dintcheva *et al.* (1997) estudaram as propriedades reológicas e mecânicas de blendas de PEBD e PEBDL reciclados. Neste trabalho, foi avaliada a influência dos aditivos como antioxidantes e reforços inorgânicos, assim como agentes modificadores de impacto e auxiliadores de processo. O PE virgem foi utilizado como comparativo. Entre o material virgem e o reciclado, foram encontrados valores próximos para módulo de Young e percentual de alongamento na ruptura. Isso foi obtido com a adição de antioxidantes, reforços inorgânicos e agentes modificantes. Valores de resistência à tração, entretanto, foram inferiores para o material reciclado.

Para evitar o contato direto dos polímeros reciclados com o alimento, eles podem ser utilizados em uma camada do meio da estrutura multicamadas, na qual a camada interna da embalagem age como barreira funcional em relação à migração de compostos de material reciclado para o alimento embalado, que poderia mudar as características sensoriais do produto. Muitos materiais multicamadas são produzidos usando coextrusão de plásticos reciclados com polímeros virgens (CHYTIRI *et al.*, 2005).

Chytiri *et al.* (2008) verificaram, em filmes barreiras baseados em PA e PEBD, alterações sensoriais e de produtos voláteis e não-voláteis decorrentes de radiação gama (5-60 kGy), assim como Chytiri *et al.* (2005), com filmes baseados em polietileno (PE). Os resultados foram similares, nos quais os produtos originados foram hidrocarbonetos, álcoois, compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos, que foram

detectados no alimento após o contato com todos os filmes. O tipo e a concentração destes produtos aumentaram progressivamente com a dose de radiação, mas não há diferenças significativas entre os produtos gerados dos filmes contendo ou não o reciclado.

Pattanakul *et al.* (1991) investigaram a performance mecânica e de distribuição de peso molecular do PEAD virgem e pós-consumo obtidos de garrafas de leite. Verificou-se que percentual de alongamento na ruptura é a propriedade mecânica mais afetada pela degradação que ocorre durante a reciclagem. Porém, o reciclado de garrafas pós-consumo tem propriedades úteis, não muito diferentes às da resina virgem e, portanto, poderia ser utilizado em apropriadas aplicações.

Segundo a revisão dos autores Pattanakul *et al.* (1991), durante o reprocesso, reações de degradação, ramificação ou reticulação (*crosslinking*) podem ocorrer simultaneamente. Portanto, algumas moléculas podem degradar e outras aumentar seu peso molecular. Se esses processos ocorrem, Mw (massa molar ponderal) aumentaria, enquanto Mn (massa molar numérica média) diminuiria, uma vez que o primeiro depende muito mais de moléculas grandes, enquanto o último depende mais das pequenas.

Badeka *et al.* (2003) analisaram filmes coextrusados e laminados de cinco a oito camadas, contendo uma camada mediana de PEBD, correspondendo a 40-50% de massa total. Quando comparados àqueles contendo PEBD virgem, foi nota do que o percentual de PEBD reciclado na camada do meio não afeta os valores gerais de migração de água destilada, de ácido acético 3% e iso-octano. Em todos os casos, os valores de migração foram menores que o limite máximo aceitável (10 mg/dm^2) pela União Européia. Os valores de transmissão para O_2 , CO_2 e vapor d' água também não foram afetados pelo percentual de PEBD reciclado na estrutura multicamada. Foram produzidas estruturas multicamadas com base nas taxas de transmissão de O_2 , baixa barreira, barreira e alta barreira. As propriedades de tração (resistência à tração, porcentagem de alongamento na ruptura e módulo de Young) não são afetadas pela porcentagem de material reciclado na estrutura multicamada. Finalmente, todos os filmes experimentais produzidos não afetaram de modo adverso o sabor ou odor nos testes de contato com o alimento.

Outro estudo dispôs-se a avaliar a possibilidade de reciclagem de estrutura de alta barreira transparente que foi reprocessada. O filme multicamada, laminado com adesivo à base de poliuretano, de 136 μ m de espessura, no qual 108 μ m era de PP, foi reprocessado na presença do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-AM) a diferentes concentrações, que variam de 1 a 20%. Esta embalagem transparente de alta barreira foi reprocessada em duas fases. Primeiramente, o filme foi extrudado para transformá-los em grânulos e, posteriormente, injetados para avaliação das propriedades mecânicas. O estudo concluiu que, sem ou a baixas concentrações de compatibilizante na mistura, a amostra apresentou uma morfologia grosseira e frágil. Com concentrações acima de 5% de compatibilizante, uma morfologia mais fina foi obtida e a blenda apresentou ótima ductibilidade (WYSER *et al.*, 2000).

2.3 BLENIDAS

Materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de ligação química primária entre as moléculas dos componentes, são denominados como sendo uma blenda polimérica. Quando ocorre uma mistura íntima entre as cadeias moleculares dos polímeros (mistura a nível molecular), de forma que apenas uma fase seja formada, é definido como miscibilidade. O termo compatibilidade é mais abrangente que o termo miscibilidade. Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros em que ocorre a formação de solução, a compatibilidade representa estados de mistura em que as propriedades da blenda estão de acordo com os valores desejados. Portanto, um sistema polimérico pode não ser miscível, mas ser compatível (UTRACKI, 1989).

É conhecido que a variação de energia livre de Gibbs na mistura depende da variação da entalpia e da variação de entropia na mistura. Porém, como se trata de macromoléculas, a entropia é desprezível. A redução na entropia torna cada vez mais importante a variação da entalpia da mistura, (ΔH_m), que depende do número e da energia das interações entre as diferentes moléculas poliméricas sendo misturadas para formar a blenda. Quanto maior o número de contatos entre grupos de moléculas diferentes e quanto maior a energia de interação entre eles, menor será o valor ΔH_m

(negativo), favorecendo a formação de uma mistura miscível. A miscibilidade entre polímeros ocorre quando a energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$, Eq. 1) e essa satisfaça uma condição adicional, Eq. 2, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente (MARK *et al.*, 1989; UTRACKI *et al.*, 1989; COLEMAN *et al.*, 1991):

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

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

A compatibilização das blendas entre polímeros apolares (poliolefinas) e polímeros polares (como poliésteres e poliamidas), vem sendo estudada na presença de poliolefinas funcionalizadas com vários grupos reativos, como anidrido maleico (AM), ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), ácido metacrílico parcialmente neutralizado com sódio ou zinco (NaMAA ou ZnMAA), maleato de dietila (DEM), oxazolina, metacrilato de glicidila (GMA), entre outros.

Na extrusão reativa entre a PA e um polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA), ocorre ligação covalente por meio da reação de transamidação (Figura 3) entre o ácido carboxílico e a amida da poliamida a temperaturas superiores a 200 °C (MEIER-HAACK *et al.*, 2004).

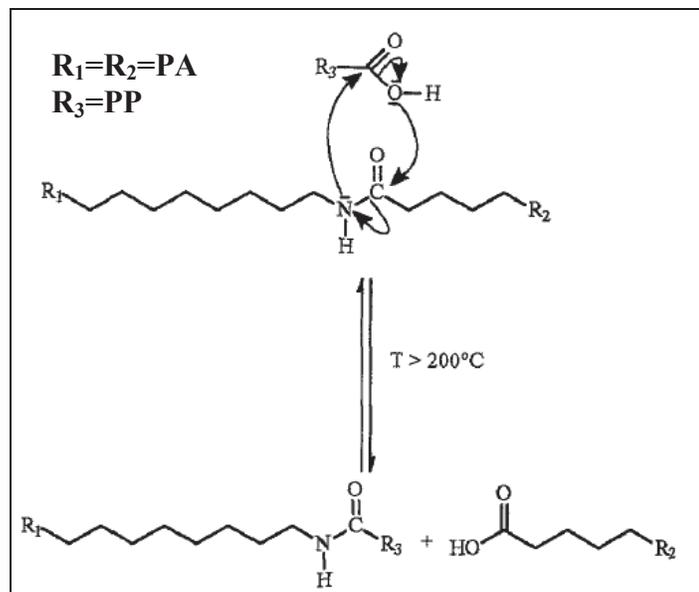
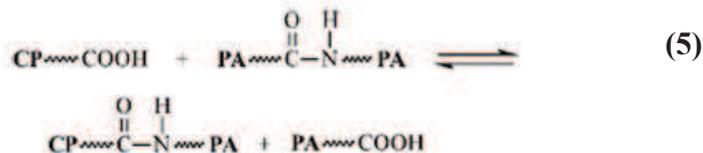


Figura 3. Reação de trasamidação entre o ácido carboxílico e a amida da Poliamida a temperaturas superiores a 200 °C (adaptado de MEIER-HAACK *et al.*, 2004)

Filippi *et al.* (2002) verificaram a compatibilização entre as resinas de PEBD e PA, utilizando um compatibilizante polimérico (CP) de EAA. Segundo os autores, a formação do subproduto água é devido às reações de amidação entre os grupos terminais amina e os ácidos carboxílicos (Equação 3). Este subproduto causa hidrólise nos grupos amidas da poliamida (Equação 4). Considerando que a água não seja gerada no sistema, a amidação e a reação de hidrólise é equivalente à acidólise do grupo amida da poliamida (Equação 5). Negligenciando os efeitos de outras reações oxidativas, o número total de grupos de $-NH_2$ e $-COOH$ não se altera no sistema. Reações de transamidação ocorrem quando a poliamida está em seu estado fundido e estas reações são afetadas pela concentração de grupos carboxílicos no sistema. Portanto, é esperada uma mistura de ligações amidas: CP-CO-NH-PA e PA-CO-NH-PA.



Na Figura 4, é mostrado que composto CP-g-PA (compatibilizante polimérico funcionalizado com PA) pode ser formado por meio da reação dos grupos anidridos succínicos do CP com grupos terminais aminas ou grupos amidas da poliamida. De acordo com o primeiro mecanismo, a formação do grupo imida envolve a liberação de água. Na extrusão, este produto pode promover hidrólise na poliamida. Segundo a revisão, as reações envolvidas nos mecanismos da Figura 4a são consideravelmente mais rápidas quando comparadas com aqueles da Figura 4b, apesar da concentração muito mais elevada dos grupos amida com relação aos grupos finais amina (JIANG *et al.*, 2003; MARECHAL *et al.*, 1995).

Os autores Chiono *et al.* (2003) avaliaram a performance do copolímero de etileno e metacrilato de glicidila (EGMA) como compatibilizante (CP) da blenda de

PEBD/PA6. De acordo com a revisão feita pelos autores, a Figura 5 mostra as possíveis reações de formação de PA-g-EGMA. Este compatibilizante pode reagir com os grupos terminais da PA e, adicionalmente, pode ser capaz de formar *crosslinking* se mais de duas unidades de GMA reagir por cadeia. As reações mostram que não há a formação do subproduto água, evitando a hidrólise da poliamida (PA) na extrusão.

O PE acrescido de pequenas quantidades de grupos iônicos é particularmente atrativo na compatibilização do PA com o PE, porque os grupos amida podem reagir com grupos iônicos por ligação de hidrogênio, interações ion-dipolo e/ou ion-metal durante a blenda, ou seja, no estado fundido. Conforme já mencionado na revisão de Filippi *et al.* (2002), ocorre também reação de amidação entre os grupos terminais da PA e do ácido carboxílico (LAHOR *et al.*, 2004).

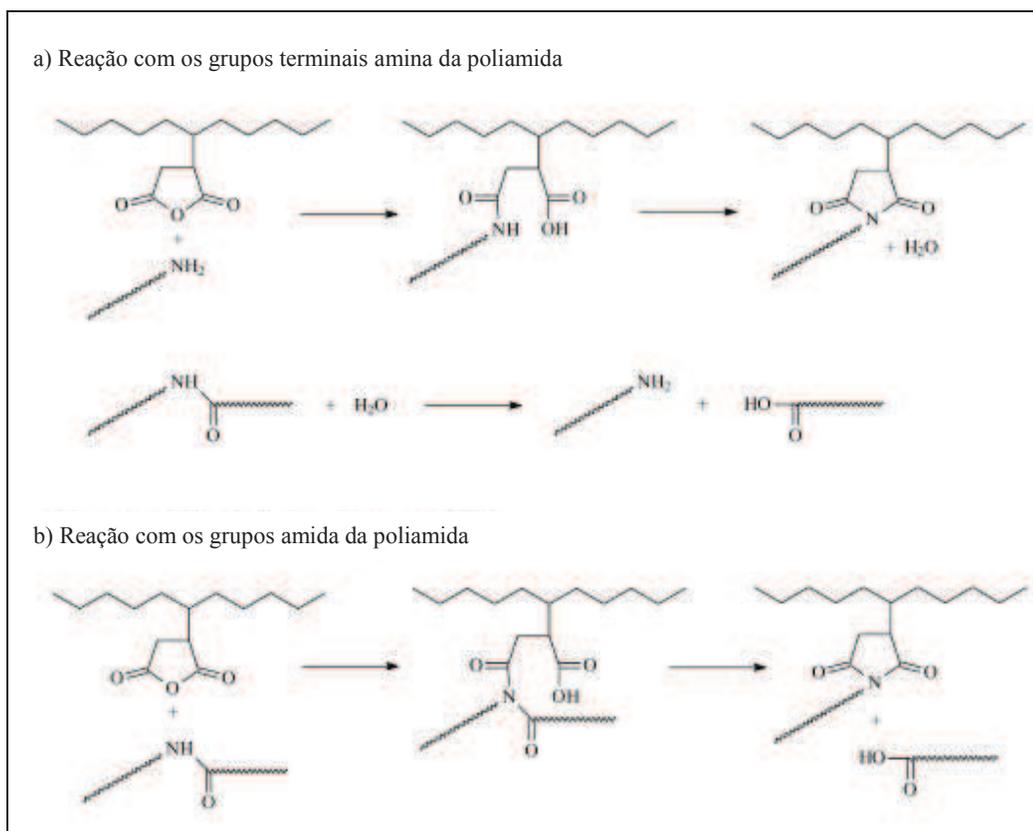


Figura 4. Mecanismo de reação do Anidrido Maleico com grupos da poliamida (adaptado de Jiang *et al.*, 2003).

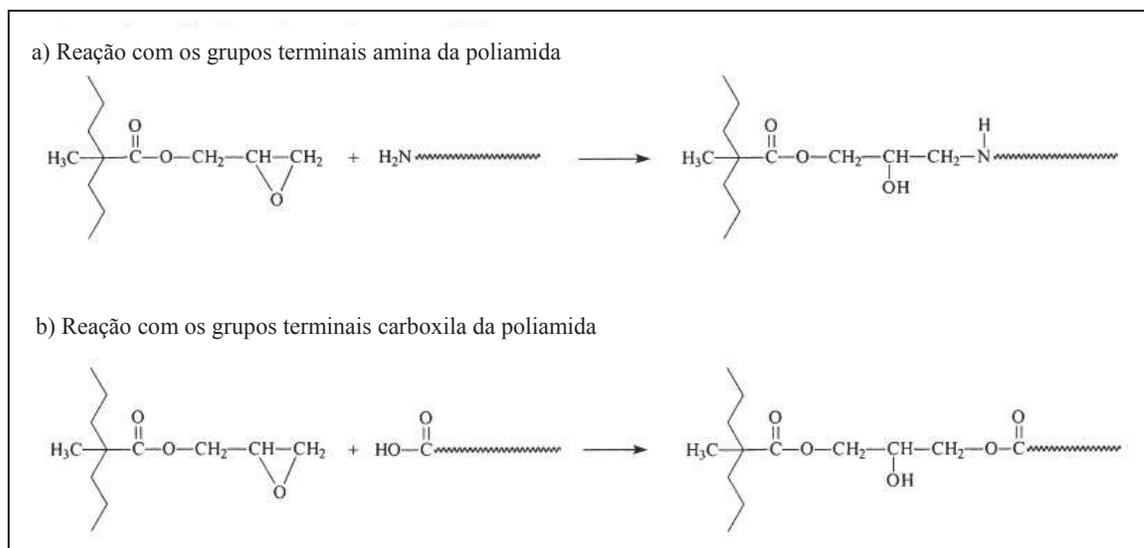


Figura 5. Mecanismo de reação do metacrilato de glicidila com grupos terminais da poliamida (adaptado de CHIONO *et al.*, 2003).

Agrawal *et al.* (2008) investigaram o efeito de diferentes compatibilizantes na reometria de torque, propriedades mecânicas e morfologia das blendas de PA6/PEAD. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca contra-rotativa e a composição delas foi de 80/20 (% em peso) para as blendas binárias de PA6/PEAD e de 80/10/10 (% em peso) para as blendas ternárias de PA6/CP/PEAD. Os compatibilizantes utilizados foram: (1) PEAD funcionalizado com 6% de Ácido Acrílico (PE-g-AA); (2) PEAD funcionalizado com 1% de Anidrido Maléico; (3) Terpolímero de etileno - metil acrilato - metacrilato de glicidila (EMA-GMA), contendo 25% de éster e 8% de metacrilato de glicidila (GMA). Os ensaios de reometria de torque mostraram que houve um aumento no torque das blendas de PA6/PEAD com a adição dos compatibilizantes. A blenda PA6/PE-g-AA/PEAD foi a que apresentou o maior torque, entretanto, foi observada uma redução em função do tempo devido à degradação. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que houve um aumento considerável na resistência ao impacto das blendas quando os compatibilizantes foram adicionados. Os resultados de MEV mostraram que a adição dos compatibilizantes às blendas reduziu significativamente o tamanho médio das partículas de PEAD e melhorou a adesão entre as fases desses polímeros, resultando em um aumento da resistência ao impacto.

Vallim *et al.* (2007) estudaram o efeito compatibilizante do PEAD pós-consumo em blendas com PA6. Foram avaliadas as propriedades mecânicas, teste de Molau e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). É evidenciado que a utilização do PEAD pós-consumo aumenta a tensão máxima e o módulo de elasticidade nas blendas. Acredita-se que esta melhora é devido à existência de interações fortes na interface das fases presentes na blenda, devido à presença de grupos carbonila no PEAD pós-consumo, gerados pela sua degradação, os quais podem interagir com os grupos amino-terminais da PA6. Os resultados obtidos pelo MEV mostraram que houve uma melhor adesão interfacial e uma redução dos domínios. Observou-se, por meio do teste Molau, que a turbidez aumentou nas suspensões obtidas a partir das blendas preparadas com PEAD pós-consumo, confirmando os resultados obtidos pelo MEV.

Armat e Moet (1993) estudaram a morfologia e propriedades mecânicas das blendas contendo 75% de PA6 e 25% de PEBD compatibilizadas com o copolímero em bloco de estireno-(etileno-co-butileno)-estireno funcionalizado com AM (SEBS-g-AM). A quantidade utilizada de compatibilizante foi de 0 a 15 ppc (partes por cem). Os autores verificaram que a adição de CP reduz a tensão interfacial do sistema, fazendo com que as partículas fossem reduzidas e melhor dispersas na fase de PE, além de aumentar a adesão por meio de “micro-pontes”. Porém, observaram que em quantidades superiores a 10% de compatibilizante a ductibilidade das blendas reduz drasticamente. Acredita-se que isto se deve ao fato de que quantidades em excesso causam grandes núcleos de segregação induzida do fluxo nos corpos de prova de tração, resultando em pontos de fraturas.

Wei *et al.* (2005) avaliaram a compatibilização das resinas de PA6 e PEBD, variando suas concentrações nas blendas com 25% e 75%, por meio do PEBD funcionalizado com GMA (PEBD-g-GMA), do copolímero em bloco de estireno-(etileno-co-butileno)-estireno funcionalizado com GMA (SEBS-g-GMA) e copolímero de etileno e metacrilato de glicidila (EGMA). As concentrações dos compatibilizantes variaram de 0 a 10 ppc. Por meio dos resultados obtidos, foi possível verificar a melhora na dispersão da fase e adesão interfacial em todos os casos estudados. Os melhores resultados foram visualizados na adição do compatibilizante SEBS-g-GMA. Os demais obtiveram resultados similares.

A compatibilização de dois *grades* de PEBDL com diferentes índices de fluidez (0,8g/10min e 0,27g/10min), com PA, utilizando diferentes tipos de compatibilizantes, foram estudados pelos autores Filippi *et al.* (2002), Jiang *et al.* (2003) e Chiono *et al.*(2003).

Filippi *et al.* (2002) utilizaram o EAA como compatibilizante (CP). Os resultados mostraram que 2% EAA são suficientes para melhorar a adesão interfacial e a dispersão dos domínios, além de diminuí-los.

Jiang *et al.* (2003) verificaram o desempenho dos PEBDL-g-AM e PEAD-g-AM como CP. O estudo comparou os resultados com um estudo anterior e concluiu que os PE-g-AM reagem mais rapidamente quando comparados com o EAA. A efetividade dos PEBDL-g-AM e PEAD-g-AM foi encontrada independentemente da concentração dos grupos succínicos. Entretanto, os CP de base de PEAD não são miscíveis no PEBD e podem migrar facilmente na interface entre PA e PEBD, onde ocorre a reação de compatibilização. A melhor performance encontrada é quando adiciona-se o CP de base PEAD com baixa massa molar e com a distribuição de grupos succínicos ao longo da cadeia uniforme.

Chiono *et al.* (2003) estudaram a mesma blenda dos dois trabalhos anteriores, adicionando o EGMA como CP. Os estudos foram divididos em três etapas, onde investigaram a blenda binária do PEBD/CP e da PA/CP, assim como a blenda ternária do PEBD/PA/CP. Os resultados mostraram que a blenda PEBD/EGMA não é miscível, porém compatível. Já a blenda PA/EGMA demonstrou que os grupos epóxi do CP são capazes de reagir com ambas as extremidades da PA. Este estudo também comparou com os resultados dos dois estudos anteriores e as blendas de PA/PEBD com e sem EGMA mostraram uma efetividade comparável ao do EAA e menor do que a do PE-g-AM.

Alguns autores, de acordo com a revisão feita pelo Lahor *et al.* (2004), estudaram ionômeros parcialmente neutralizados com Zinco na compatibilização das resinas de PA e PEBD. Verificou-se que as propriedades mecânicas melhoraram, assim como a dispersão, tamanho dos domínios e propriedades de barreira.

Lahor *et al.* (2004) estudaram um outro tipo de ionômero: o copolímero de etileno e ácido metacrílico parcialmente neutralizado com sódio (NaEMAA) para

compatibilizar blendas de PA6 com PEBD. A morfologia assim como o comportamento térmico das diferentes composições da blenda foram avaliados. A adição de pequenas quantidades de NaEMAA (0,5ppc) causou um melhoramento na compatibilização, com redução dos domínios, e melhor dispersão. Medidas de TGA demonstraram uma melhora na estabilidade térmica quando o NaEMAA foi adicionado. Verificou-se, também, que com o aumento da porcentagem de NaEMAA, a temperatura de cristalização do PA6 diminuiu, indicando que o NaEMAA retardou sua cristalização.

Lee *et al.* (1998) averiguaram o efeito da cristalização, da reologia e das propriedades de tração quando se utilizou o PEBD-g-AM (%AM=0,1) como CP na blenda PEBD/EVOH (70% / 30%). Foram adicionadas diversas concentrações de CP (de 1 a 12 ppc). Quando o CP foi inserido na blenda binária, as dimensões dos domínios do EVOH diminuíram de 5 a 6 vezes. Os pontos de cristalização e de fusão do EVOH diminuíram significativamente na presença do CP. Segundo os autores, isso se deve ao fato de que pode ter ocorrido a formação de EVOH-g-PEBD. Portanto, a presença de EVOH-g-PEBD na fase de EVOH pode agir como um diluente polimérico, retardando a taxa cristalização do EVOH, de forma que a temperatura de cristalização do EVOH seja diminuída. Já em relação à diminuição do ponto de fusão, o EVOH-g-PEBD disperso na fase de EVOH fez com que as regiões cristalinas fossem menores e menos perfeitas. Os autores verificaram também que, com a adição do CP na blenda, houve em um aumento de viscosidade e nas propriedades mecânicas, como percentual de alongamento e resistência à tração, resultado da adesão interfacial entre o EVOH e PEBD.

Yordanov *et al.* (2005) estudaram a compatibilização da blenda de PEBD e PA6 (75% / 25%). Os CP utilizados foram: EAA, EGMA e o SEBS-g-AM. As concentrações utilizadas foram de 1 a 10 ppc. O estudo da cristalização fracionada e da polidispersividade da fase dispersa de PA6 na blenda pode levar às seguintes conclusões: a cristalização fracionada depende do tipo e concentração dos compatibilizantes; o número médio dos diâmetros da PA6 dispersa na blenda caiu drasticamente com apenas 2 ppc de compatibilizante; os menores domínios formados foram na presença do SEBS-g-AM, podendo-se verificar que SEBS-g-AM é melhor compatibilizante que o EAA e estes são melhores que o EGMA (SEBS-g-

AM>EAA>EGMA). Esta mesma relação foi verificada no cálculo da cristalização fracionada, em que os valores obtidos para o EAA variaram entre 83 a 100%, já para o SEBS-g-AM foram de 100%. Não foi possível o cálculo para o EGMA.

Tasdemir *et al.* (2001) adicionaram o EVA com 26 a 28% de vinil acetato e um índice de fluidez de 3 a 4,5 g/10min como compatibilizante da blenda PA6 e PEBD. Os resultados mostraram que EVA aumenta o módulo de elasticidade e resistência à tração, além de diminuir os valores de índice de fluidez.

Yordanov *et al.* (2003) realizaram testes de microdureza, absorção de água e medidas termogravimétricas das blendas contendo PEBD, com diferentes massas molares, e PA6 compatibilizadas com 2ppc de EAA. O desvio negativo de microdureza de Vickers das blendas utilizando o CP foi interpretado pela mudança de cristalinidade dos componentes nas blendas. Os valores de dureza foram menores quando comparados com as blendas sem compatibilizante, devido à diminuição da cristalinidade da fase da PA6 na presença do CP. A massa molar do PEBD não influenciou significativamente nos valores de dureza. A baixa absorção de água na blenda compatibilizada em relação à blenda binária (PEBD/PA6) foi decorrente do fato de que houve a redução dos grupos amida, os quais são os principais responsáveis pela absorção de água. As medidas termogravimétricas demonstraram que a estabilidade térmica das blendas aumentou com a presença de 2ppc de compatibilizante, demonstrando a eficiência do EAA quando utilizado para compatibilizar a blenda de PEBD e PA 6.

Roeder *et al.* (2002) estudaram a influência do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-AM) na compatibilização da blenda com 70% de PP e 30% de PA6. Os resultados mostraram que pequenas quantidades de PP-g-MA foram suficientes para promover uma melhor homogeneidade com redução dos domínios.

Wu *et al.* (2006) submeteram a resina de PEBDL à radiação ultravioleta em atmosfera não controlada, sem quaisquer monômeros ou aditivos, não gerando poluição ao meio ambiente, a fim de introduzir grupos contendo oxigênio, como C-O-C, C-OH, C=O, C(=O)O e C(=O)OH. Depois da irradiação ultravioleta, o peso molecular do PEBDL diminuiu e sua distribuição ficou maior. As temperaturas de fusão e de

cristalização diminuíram com o aumento do tempo de irradiação. O PEBDL-g-PA66 foi formado pela reação entre os grupos contendo oxigênio do PEBDL irradiado e dos grupos terminais amina ou carboxila, assim como das amidas da PA66 durante a preparação das blendas. As propriedades mecânicas das blendas de PA66/PEBDL irradiado foram melhoradas pelo aumento da interação da interface e dispersão.

O estudo realizado pelos autores Colbeaux *et al.* (2005) avaliou propriedades térmicas, reológicas e mecânicas, enquanto o dos autores Colbeaux *et al.* (2004) averiguou a morfologia da blenda de PP com PEAD utilizando compatibilizantes, a fim de melhorar as propriedades destas blendas. Por esta razão, na blenda de PP/PE, pequenas quantidades PE-g-AM e PP-g-AM foram adicionadas, por meio de extrusão reativa usando agentes de acoplamento que atuam por meio de interações covalentes (dodecano diamina- $C_{12}N_2$) ou iônicas (sais de zinco ou sódio), conforme mostra a Figura 6. Os agentes de acoplamento iônicos foram dissolvidos em água, enquanto o dodecano diamina foi dissolvido em tolueno para posterior inclusão na extrusora. As blendas avaliadas foram: PP/PE; PPg-AM/PE-g-AM; PP/PP-g-AM/PE/PE-g-AM, considerando que 70% para o PP/PP-g-AM e 30% para o PE/PE-g-AM. As blendas binárias e quaternárias foram limitadamente compatibilizadas quando apenas se utilizaram as resinas de PE e PP funcionalizadas com anidrido maleico. Os agentes de acoplamento ajudaram a obter melhor dispersão. Porém, quando comparadas com as blendas não compatibilizadas, as que não possuíam os agentes de acoplamento apresentaram melhoras significativas em termos de estabilidade e propriedades mecânicas, principalmente na alongamento na ruptura. Demonstrou-se que os sais metálicos foram eficientes para a resistência ao impacto das blendas. O dodecano diamina foi melhor apenas nos valores de alongamento na ruptura.

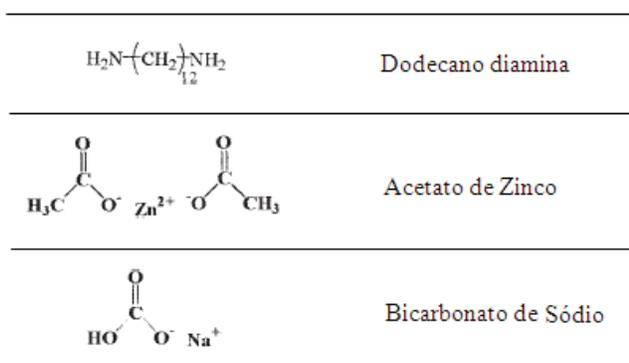


Figura 6. Agentes de acoplamento utilizados na extrusão reativa.

A degradação termomecânica das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas da PA6 e PP foram investigadas em função do tipo de compatibilizador e tempo de processamento. Os compatibilizantes utilizados foram o PP-g-AM e PP-g-AA. As blendas foram preparadas em um misturador, com uma rotação de 60 rpm e 240 °C. Quando foi utilizado o PP-g-AA, o efeito compatibilizante diminuiu com o aumento do tempo de mistura, devido à quebra de algumas ligações do copolímero formado PP-PA. A melhor estabilidade térmica foi na adição do PP-g-AM, em que se obteve blendas com boa resistência à degradação termomecânica. Contudo, a diminuição do tempo de mistura melhorou as propriedades mecânicas. Desta foram, não resultou em uma redução drástica de peso molecular (LA MANTIA *et al.* 1999).

A resina de poliamida 6,66 foi blendada com a resina de polipropileno (20/80) na presença do PP-g-AM como CP. A quantidade de CP utilizada foi de 0 a 10 ppc. O filme polimérico deste material blendado foi preparado por meio do processo *extrusion casting*. À medida que a quantidade de CP aumentava, diminuía significativamente a permeabilidade ao oxigênio, porém acima de 7 ppc, esta propriedade permaneceu praticamente constante. Este resultado indicou que a interação entre as duas fases da blenda foi essencial para a melhora desta propriedade. A barreira ao oxigênio do filme foi menor com viscosidades mais baixas da resina de PP na blenda (KIM *et al.*, 2003).

Os autores Huang *et al.* (2004), investigaram o comportamento do filme polimérico da blenda de EVOH e PEBD (15/85) usando o PEBD-g-AM como compatibilizante. A concentração variou de 0 a 10 ppc. As resinas foram misturadas e

posteriormente extrudadas em uma extrusora monorosca acoplada ao Blown-film. Verificaram que a blenda sem compatibilizante possuía EVOH em forma de fibras. À medida que a quantidade de compatibilizante era aumentada, este polímero começa a tomar formas de esferulitos que se distribuíam melhor na matriz de PEBD em forma de pequenas camadas. Não houve variação no ponto de fusão e cristalização dos dois polímeros compatibilizados, porque havia pequena ou nenhuma formação de EVOH-g-PE na fase do EVOH. Na análise do ciclo de DSC, havia uma grande diferença entre o calor de fusão entre o primeiro e segundo aquecimentos, devido ao processo de *blown-film*, cuja alta biorientação induzia à cristalização. A história térmica e de processo era apagada durante o programa de DSC e antes do segundo aquecimento, resultando em baixo calor de fusão quando comparado com o primeiro aquecimento. A permeabilidade ao oxigênio do filme da blenda foi reduzida na presença de pequenas quantidades de CP, mas foi novamente aumentada devido à presença de micro-buracos entre as fases. Estes micro-buracos foram gerados, provavelmente, durante o resfriamento do processo de blown-film. Foi identificada uma quantidade ótima de compatibilizante (equivalente a 1ppc) para maximizar a resistência à tração e alongamento na direção da máquina (MD, *machine direction*). Entretanto, o aumento da quantidade de CP resultou no aumento da resistência à tração e alongamento na direção transversal da máquina (TD, *transversal direction*).

Ares *et al.* (2009) estudaram blendas das resinas de PP e de EVOH no intuito de obter uma blenda com as boas propriedades do PP (que é um polímero barato, com baixa permeabilidade à água/umidade e apresenta boas propriedades mecânicas) e do EVOH (que possui baixa permeabilidade ao oxigênio, ao dióxido de carbono e hidrocarbonetos). Como são polímeros imiscíveis, um NaEMAA foi utilizado como CP.

De acordo com os resultados obtidos por Ares *et al.* (2009), verificou-se que o ionômero de sódio (NaEMAA) foi eficaz na compatibilização, em termos de melhora nas propriedades mecânicas e de barreira à umidade. Em geral, os melhores resultados foram observados quando foram adicionados 10 e 20% de CP. Por esta razão, as melhores blendas foram aquelas com as formulações 90/10/10 e 80/20/10 (PP/EVOH/Na+). Já para análise de barreira ao oxigênio, as concentrações de

lonômero que evidenciaram melhores resultados foram entre 5 e 10%. À medida que as concentrações de EVOH cresceram, aumentou também o diâmetro da partícula de EVOH na blenda. Porém, o CP utilizado foi eficaz na diminuição do diâmetro da partícula e interação entre as fases.

Em outro estudo, os copolímeros em bloco de estireno–etileno/butileno–estireno (SEBS) funcionalizados com anidrido maleico (SEBS-g-AM) e maleato de dietila (SEBS-g-DEM) foram usados para compatibilizar a blenda imiscível de PP e EVOH. As blendas foram obtidas por meio de uma extrusora dupla-rosca. Os filmes poliméricos, produzidos a partir destes grânulos, foram estirados. Os resultados mostram que os filmes estirados possuíam melhores propriedades de barreira ao oxigênio. O SEBS-g-DEM foi menos efetivo que o SEBS-g-AM, já que não diminuiu o tamanho de partícula de EVOH durante a mistura. O SEBS-g-AM foi eficaz na redução dos tamanhos dos domínios da fase de EVOH, além de mudar seus formatos de lamelar para fibrilar. A barreira ao oxigênio teve melhoras significativas com ambos compatibilizantes (AIT-KADI *et al.*, 2007).

Mbarek *et al.* (2009) analisaram a resina de PET (85%) que foi blendada com a resina de PEAD na presença do EGMA (CP). Para as blendas sem CP, verificou-se que o peso molecular influenciou na cristalização da resina de PE na blenda. As curvas de cristalização das blendas utilizando o PEAD com menor peso molecular menor mostraram que estes foram cristalizados em dois estágios: próximo da temperatura de cristalização do polímero puro e em temperatura menor. Estes picos refletem nos dois conjuntos de partículas que são nucleadas por heterogeneidades mais ou menos reativas. A intensidade do primeiro pico de cristalização é maior quando o peso molecular da resina de PEAD é maior. Quando adicionou-se o compatibilizante na blenda, verificou-se que este foi menos eficiente na blenda que possuía maior peso molecular, por apresentar menor homogeneidade. Com a adição do compatibilizante, os domínios foram diminuídos aproximadamente 14% para as blendas que continham menor peso molecular (MBAREK *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Como o objetivo deste trabalho foi simular uma condição real de reciclagem das embalagens, realizou-se o estudo por meio de uma extrusora monorosca, devido à maioria das empresas de reciclagem do Brasil possuir este tipo de equipamento.

A meta é ter um estudo viável para empresas de reciclagem poderem reciclar embalagens multicamadas com segurança na qualidade do produto final.

3.2 MATERIAIS

O polietileno virgem de alta densidade (PEAD) foi fornecido em grânulos (MFI = 0,66 g/10min) por Unipac Embalagens Ltda, enquanto que o pós-consumo (PEADpc) foi fornecido em flocos (MFI = 1,52 g/10min) por Proceplast Ltda. As embalagens multicamadas (Poli-nylon) foram fornecidas em filmes por Unipac Embalagens Ltda. O Poli-nylon tem a seguinte estrutura: (PE / Adesivo / PA / Adesivo / PE). O polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-AM, cujo nome comercial é Fusabond® 603) foi fornecido em grânulos (MFI = 25 g/10min) por DuPont do Brasil S.A.

Os flocos do PEADpc apresentavam-se multi-coloridos e foram previamente moídos, lavados e secos. Antes da extrusão e injeção, os materiais foram secos, em estufa, a 90°C por 4 horas.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Determinação das condições de secagem

Para determinar as melhores condições de secagem do filme multicamada, realizou-se um estudo prévio nas embalagens recebidas.

Este estudo teve a finalidade de verificar as possíveis modificações ocasionadas na secagem, devido à embalagem possuir diferentes polímeros, com diferentes pontos de fusão e morfologias distintas.

A fim de evitar que o polietileno degradasse com a secagem da poliamida, utilizou-se a temperatura de 90 °C, pois o ponto de fusão do polietileno encontra-se entre 100 e 120 °C. As amostras permaneceram na estufa à vácuo (modelo 3608-5, fabricado por Lab-Line Instruments) por 17 horas.

Após avaliar se houve degradação da resina de polietileno, foi feito um estudo do tempo de secagem do material. Por meio da balança Mettler Toledo modelo AB 204-S, mensurou-se a massa das alíquotas antes e depois de secas, a fim de verificar a perda de massa, a partir da perda de água.

3.3.2 Caracterização das misturas

As matérias primas deste trabalho foram caracterizadas por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de confirmar a estrutura polimérica e a características do material recebido. Estas técnicas estão descritas a seguir. Já as contaminações contidas no material pós-consumo foram analisadas pela técnica de FTIR.

3.3.3 Preparação das blendas

As aparas de Poli-nylon foram aglutinadas (figura 7) para posterior processo de extrusão. O aglutinador utilizado é da marca SEIBT, modelo AS700, com 1775 rpm.

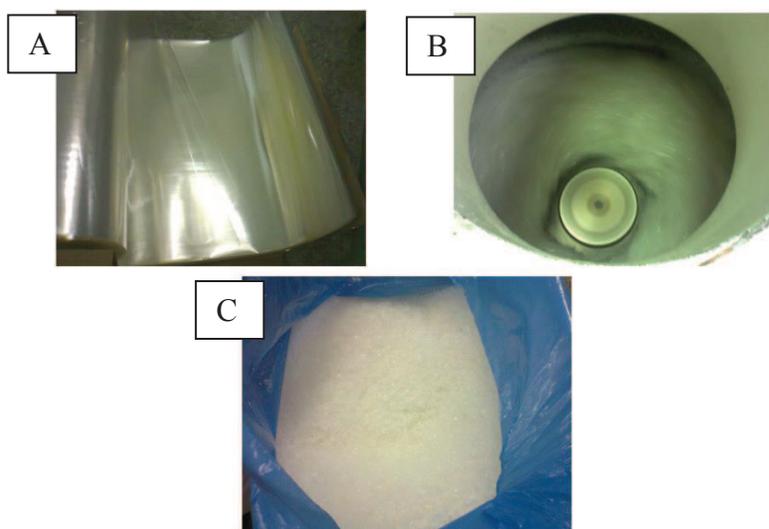


Figura 7. Processo de aglutinação das embalagens multicamadas. Neste processo o filme (A) foi aglutinado (B), a fim de obter o material próprio para extrusão (C).

Antes do processamento de cada uma das blendas, o material aglutinado foi seco em estufa a 90 °C por 4 horas.

As oito diferentes blendas foram preparadas nas composições que variaram de 50 a 100% em massa de embalagem aglutinada (Tabela 1) e foram processadas em extrusora Mono-roscas Wortex ($L/D = 30$, $D = 32$ mm). O perfil de temperatura utilizado foi de 130 a 190 °C e velocidade rotacional de 99 rpm. Os materiais foram resfriados em banho de água (à temperatura ambiente), picotados e, posteriormente, injetados.

Tabela 1. Composições das oito diferentes blendas (% em massa)

Nº da formulação	1	2	3	4	5	6	7	8
Poli-nylon		100	96	50	48		50	48
PEAD Virgem	100			50	48			
PEAD pós-consumo						100	50	48
PE-g-AM			4		4			4

Para facilitar a análise dos resultados, a Tabela 2 descreve a nomenclatura para cada formulação.

Tabela 2. Nomenclatura para cada formulação

Formulação	Nomenclatura
1	PE virgem
2	100 Poli-nylon
3	Br 96-4
4	Br 50-50
5	Br 48-48-4
6	PE pós
7	Pr 50-50
8	Pr 48-48-4

3.3.4 Moldagem por Injeção

Após a extrusão, as blendas foram novamente secas (90 °C por 4 horas) e moldadas (Figura 8) em uma injetora Arburg All Rounder modelo M-250, com perfil de temperatura de 180 a 210°C, sendo a temperatura do molde de 23°C e tempo de resfriamento de 20s. Foram injetados corpos de prova para ensaios de resistência à tração (Tipo I) e à flexão de acordo com as normas ASTM D638-10 e ASTM D790-10, respectivamente.

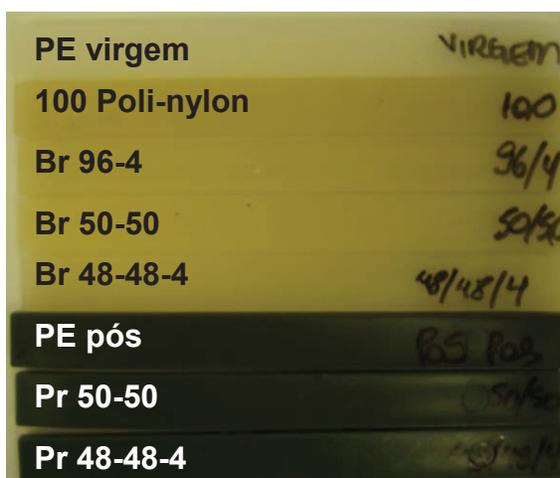


Figura 8. Exemplo de corpos de prova das oito formulações estudadas.

3.4 ENSAIOS

3.4.1 Índice de fluidez (MFI)

É medido em um plastômero de extrusão e foi avaliado de acordo com a norma ASTM D1238-10, por meio de um equipamento da Tinius Olsen MP600. A temperatura e peso utilizados foram de 235 °C e 2,16 kg respectivamente. Estes parâmetros são empregados, segunda a norma, na avaliação do índice de fluidez para a resina de poliamida.

3.4.2 Reometria Capilar

Foi utilizado o Reômetro capilar da marca Kayeness, modelo 2052 C. Duas análises foram realizadas neste estudo:

- Estabilização: faz-se um pré-aquecimento de 300 s; em seguida, a análise é feita mantendo-se a taxa de cisalhamento constante (60 s^{-1}) por 20 min.
- Viscosidade e stress: novamente é feito o pré-aquecimento por 300 s; em seguida, varia-se a taxa de cisalhamento de 1000 a 1 s^{-1} , sendo que o último ponto deve ser igual ao primeiro.

A célula de carga foi de 9 kN e a temperatura de análise foi a do Nylon 6, a 235 °C.

3.4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As transições térmicas foram estudadas em calorímetro TA Instruments, modelo Q2000. Realizaram-se os termogramas em DSC, utilizando cadinho de alumínio.

As amostras foram aquecidas de 0 a 300 °C, depois resfriadas a 0 °C e novamente aquecidas até 300 °C. O experimento foi realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) e utilizando uma taxa de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Os ensaios estão de acordo com a norma ASTM D3418-12.

3.4.4 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica das formulações foi estudada em analisador termogravimétrico da TA instruments, modelo Q50. Entre a temperatura ambiente e

700 °C, sob atmosfera inerte (N₂), e entre 700 °C e 850 °C, em atmosfera oxidante. Foram utilizados um fluxo de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Os ensaios foram executados de acordo com a norma ISO 7111.

3.4.5 Dureza Shore D

Os ensaios foram realizados no durômetro da marca Bareiss, modelo HPE II digital SHORE Hardness Tester. O procedimento de análise está de acordo como a norma ISO 868.

3.4.6 Resistência à Tração

Os experimentos de resistência à tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL2000, de acordo com a norma ASTM D638-10, com velocidade de separação das garras de 50 mm.min⁻¹. O valor médio da tensão na força máxima foi calculado considerando-se os resultados obtidos para 10 corpos de prova.

3.4.7 Resistência à flexão

Os testes de resistência à flexão foram realizados em Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL2000, de acordo com a norma ASTM D790-10, com velocidade de aproximação das garras de 5,3 mm.min⁻¹. O valor médio do módulo sob flexão foi calculado considerando-se os resultados obtidos para 5 corpos de prova.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de *Scanning Electron Microscopy (SEM)* é tradicionalmente traduzida para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a realização da análise foi utilizado o equipamento MEV Jeol, JSM-6360LV. Foram feitas micrografias dos corpos de prova fraturados transversalmente após permanecerem 20 min em N₂ líquido (fratura criogênica). Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (bal-Tec, Mult Coating Sistem MED020) e os ensaios foram feitos com 5 k eV de aceleração.

3.4.9 Microscopia Óptica

Utilizou-se o microscópio óptico da marca Leica, modelo DMRX com ampliação de até 400 vezes, para identificação das camadas das embalagens de Polínylon.

3.4.10 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Realizaram-se as análises de Infravermelho por Transformada de Fourier com o equipamento da Nicolet 6700 com microscópio acoplado. Neste trabalho, a técnica de reflectância total atenuada (ATR) também foi utilizada.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.5.1 Determinação das condições de secagem

Para investigar o efeito térmico na secagem das embalagens Poli-nylon contendo PE e PA 6, dois estudos foram feitos, nos quais se avaliaram a degradação dos componentes e o tempo de secagem. É possível encontrar na literatura temperaturas de secagem da PA 6 que variam de 80 a 120 °C (VALLIM *et al.*, 2007).

Dada a necessidade de secagem da PA, a embalagem aglutinada foi inserida em estufa à vácuo por 17 horas, com temperatura de 90 °C, a fim de analisar a degradação das resinas que a compõe. Esta temperatura está abaixo do ponto de fusão do PE.

As amostras (Poli-nylon) foram submetidas aos ensaios de DSC e FTIR. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3 e nas Figuras 9 e 10. De acordo com a análise de DSC, pode-se concluir que os pontos de fusão e de cristalização, assim como a entalpia de fusão e de cristalização, são similares, evidenciando que as condições de secagem não degradaram as resinas de polietileno e de poliamida contidas na embalagem Poli-nylon. As curvas de DSC estão no apêndice A (Anexo 1 e 2).

Tabela 3. Resultados obtidos em DSC antes e depois da secagem, a fim de analisar a degradação das resinas de polietileno e poliamida contidas na embalagem de Poli-nylon. Os parâmetros de teste foram: 90 °C e 17 h.

	Temperatura de fusão (°C)		Temperatura de Cristalização (°C)	
	Amostra antes da secagem	Amostra depois de seca (17 h / 90 °C)	Amostra antes da secagem	Amostra depois de seca (17 h / 90 °C)
PE	110 / 119	110 / 119	107	107
PA	210 / 219	209 / 218	184	182

	Entalpia de fusão (J/g)		Entalpia de cristalização (J/g)	
	Amostra antes da secagem	Amostra depois de seca (17 h / 90 °C)	Amostra antes da secagem	Amostra depois de seca (17 h / 90 °C)
PE	44	41	41	38
PA	17	15	22	17

Por meio do equipamento de FTIR, foram obtidos os espectros dos materiais antes e depois da secagem (Figuras 9 e 10). Os resultados sugerem que não houve degradação das resinas de PE e PA. A principal variação observada no espectro da PA foi que a região de 3200-3600 cm^{-1} , proveniente da ligação OH^- (grupo hidroxila), diminuiu de intensidade com a saída de água.

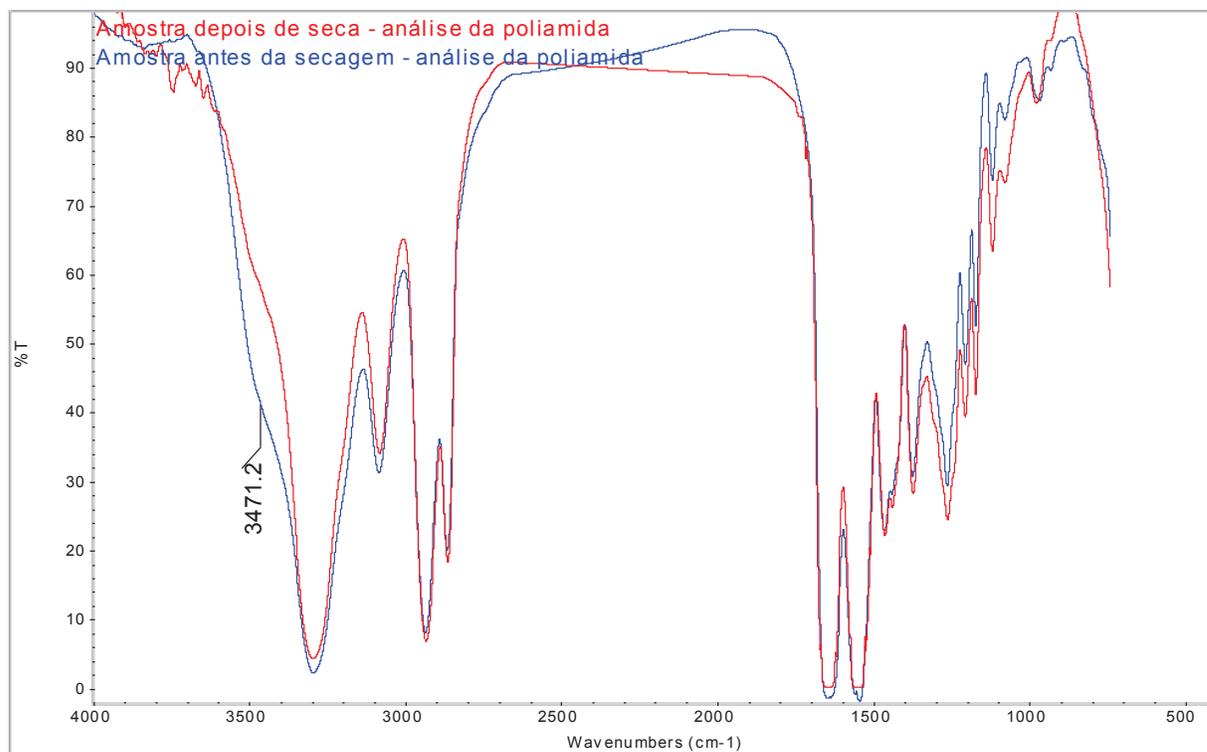


Figura 9. Espectro de FTIR-ATR da PA 6, contida na embalagem Poli-nylon, antes da secagem (azul) e depois de seca (vermelho).

A degradação do PE pode ser evidenciada pelos grupos carbonila originados por meio da degradação termo-oxidativa (MESQUITA, 2010). Geralmente, estes grupos aparecem na região de 1680–1750 cm^{-1} no espectro de infravermelho. Portanto, ao analisar os espectros de infravermelho obtidos antes e depois da secagem, pode-se sugerir que a morfologia da resina de PE não foi alterada depois de submetida em estufa a 90 $^{\circ}\text{C}$, por 17 horas.

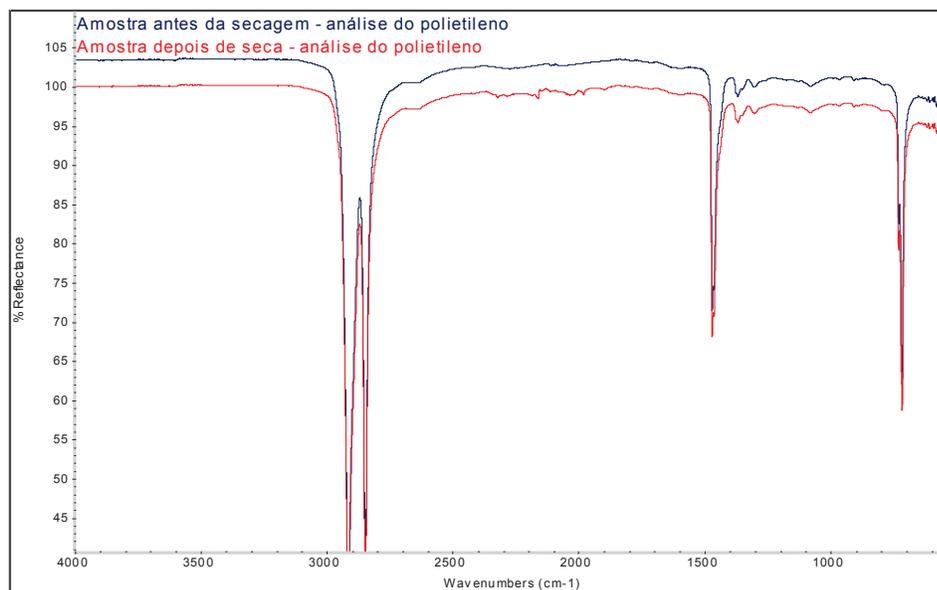


Figura 10. Espectro de FTIR-ATR do PE antes da secagem (azul) e depois de seca (vermelho).

3.5.2 Determinação do tempo de secagem

Após a avaliação da possível degradação, foi estudado o tempo ideal de secagem antes da extrusão e da injeção. Cinco amostras foram inseridas na estufa em temperatura de 90 °C durante 4 horas e outras cinco durante 12 horas.

A Figura 11 mostra que não houve uma diferença significativa entre os diferentes tempos utilizados, em termos de perda de massa.

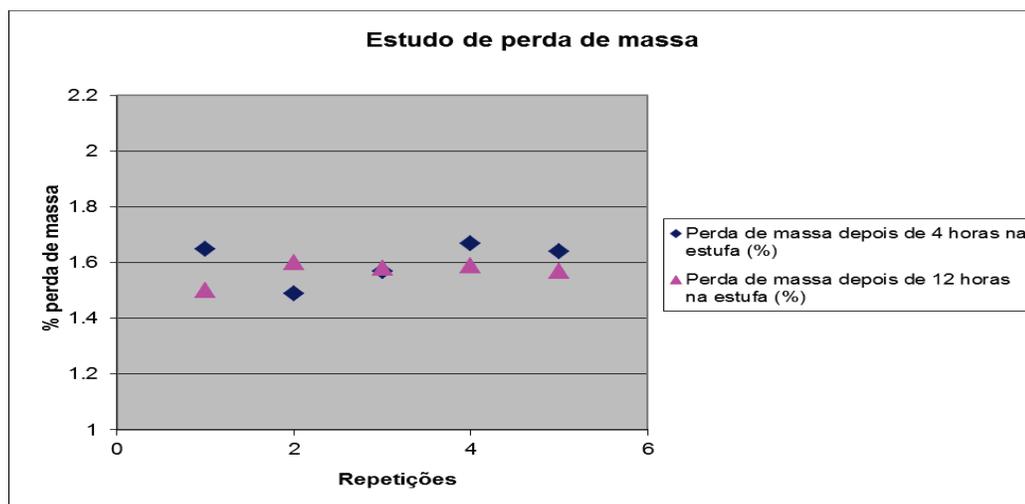


Figura 11. Perda de massa em relação ao tempo de secagem.

Portanto, foram considerados os seguintes parâmetros para secagem da embalagem aglutinada contendo PE e PA em sua composição: 90 °C durante 4 horas. A embalagem aglutinada foi seca antes do processo de extrusão e injeção.

3.5.3 Caracterização da embalagem de Poli-nylon

Para a caracterização das embalagens de Poli-nylon, as técnicas de DSC, FTIR e microscópio óptico foram utilizadas.

A técnica de DSC (Apêndice A, Anexo 3) mostrou os pontos de fusão provenientes das resinas de polietileno de baixa densidade (108 °C), de polietileno de baixa densidade linear (119 °C) e da poliamida 6 (210 °C).

Por meio da microscopia óptica (Figura 12) foi possível visualizar a distribuição das camadas.

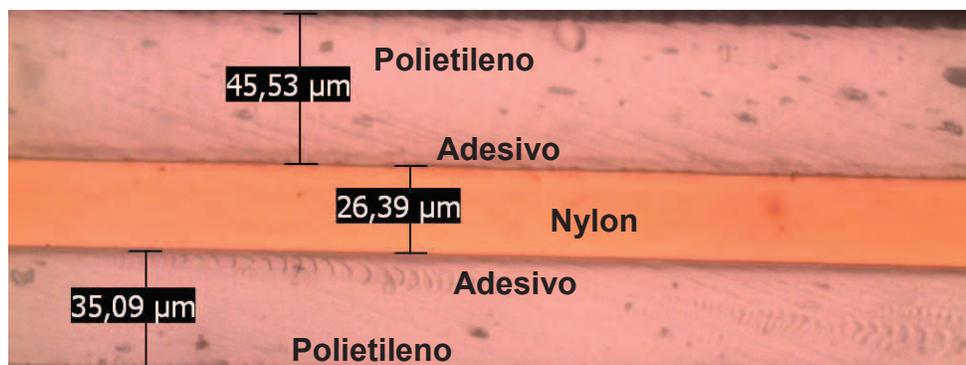


Figura 12. Micrografia óptica do corte transversal da embalagem de Poli-nylon.

De acordo com os resultados, a embalagem pode possuir a seguinte estrutura:

PEBD+PEBDL / adesivo / PA6 / Adesivo / PEBD+PEBDL

3.5.4 Caracterização do polietileno de alta densidade pós-consumo

Para caracterização do polietileno pós-consumo, foram utilizadas as técnicas de DSC e FTIR.

Como os flocos apresentavam-se multi-coloridos, foram coletados dois flocos de cores diferentes, nomeados como floco 1 e 2, a fim de confirmar que o material pós-consumo seja de PEAD.

A figura 13 mostra duas curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento. Ambas as curvas mostraram pontos de fusão correspondentes do polietileno de alta densidade.

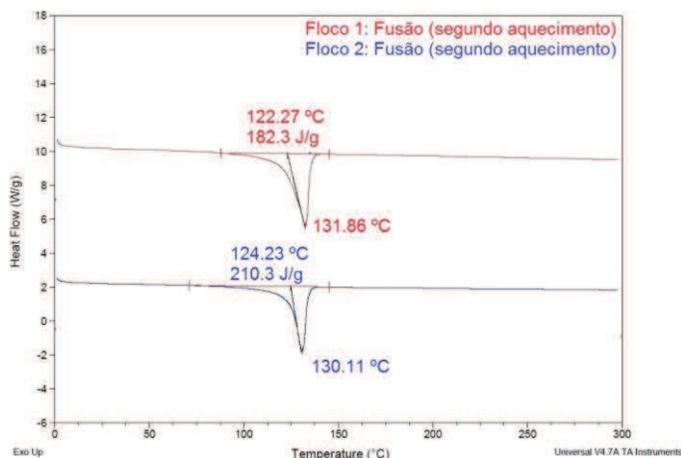


Figura 13. DSC de dois flocos coletados do material pós-consumo.

Estes mesmos flocos foram analisados pela técnica de FTIR (Figura 14). Os espectros de absorção no infravermelho destes materiais caracterizam um polietileno de alta densidade. Detectou-se a banda de absorção na região entre os λ de 1600 e 1750 cm^{-1} , que evidencia a degradação do material.

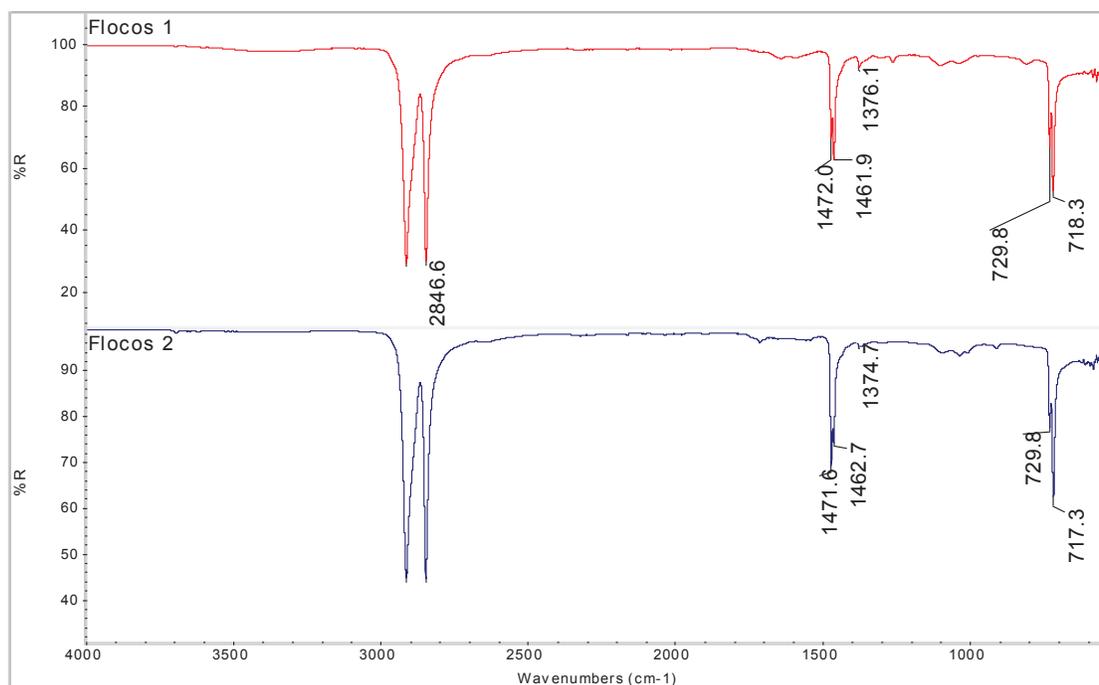


Figura 14. Espectro de FTIR-ATR dos flocos de PEADpc.

Para facilitar a visualização, a região que evidencia a degradação foi ampliada (Figura 15)

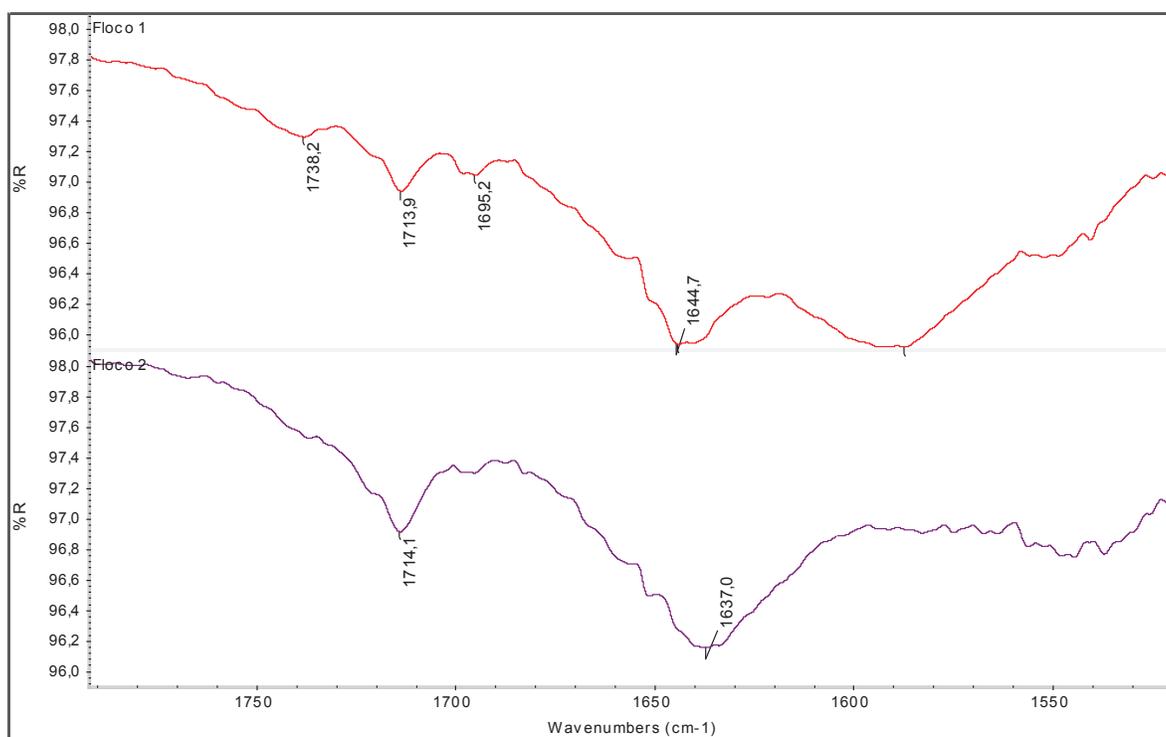


Figura 15. Espectro de FTIR-ATR, ampliado na região entre os λ de 1600 e 1750 cm^{-1} , dos flocos de PEADpc.

3.5.5 Índice de Fluides (MFI)

O procedimento consiste em fazer com que o plástico flua por meio de um orifício mediante a ação de um determinado peso. O material que sai do equipamento é retirado e pesado em intervalos de tempo específicos, calculando-se qual a massa que flui a cada 10 minutos. Portanto o resultado é dado em g/10min (ASTM D1238-10).

As Tabelas 4 e 5 e Figuras 16 e 17 apresentam os valores médios de índice de fluides. Nestas Tabelas, também constam as condições de temperatura e carga utilizadas.

Os resultados obtidos indicam que as formulações que possuem PEADpc em suas composições apresentam maior índice de fluides (MI) que as amostras que possuem PEAD virgem, assim como o PEADpc apresenta maior MI que o PEADvirgem. A adição do compatibilizante com anidrido maleico fez com que diminuísse o MI da formulação Br 96-4 (~20%). Esta alteração pode ser devido à reação do anidrido

maleico com grupos terminais amina e grupos amida da poliamida e da aderência do polietileno do CP ao polietileno da blenda, que resulta em um aumento de emaranhamentos macromoleculares no estado fundido e, conseqüentemente, no aumento da viscosidade. Não foi possível visualizar uma diferença significativa dos índices de fluidez para as demais formulações.

Para análise do índice de fluidez das resinas de PE virgem e pós-consumo, outra temperatura foi utilizada (190 °C), a fim de atender a norma ASTM D1238-10 para resinas de polietileno.

No polímero fundido, as cadeias moleculares adquirem formas irregulares quando se entrelaçam. Quando maior a massa molar de uma molécula, maior é o número de moléculas vizinhas com que se entrelaça. Por isso, o aumento da massa molar (MM) eleva a viscosidade no estado fundido e a tenacidade no estado sólido (MESQUITA, 2010).

Tabela 4. Valores médios dos índices de fluidez.

Índice de fluidez (235 °C / 2,16 kg)		
Formulação	Média (g/10min)	Desvio Padrão
PE virgem	0,76	+/-0,02
100 Poli-nylon	0,54	+/-0,09
Br 96-4	0,45	+/-0,07
Br 50-50	0,56	+/-0,04
Br 48-48-4	0,55	+/-0,02
PE pós	3,96	+/-0,14
Pr 50-50	1,28	+/-0,06
Pr 48-48-4	1,39	+/-0,04

Tabela 5 – Resultados do MFI para as amostras de PE virgem e pós consumo a 190 °C e 235 °C.

	190 °C / 2,16 kg		235 °C / 2,16 kg	
	Média (g/10min)	Desvio Padrão	Média (g/10min)	Desvio Padrão
PE virgem	0,66	0,02	0,76	+/-0,02
PE pós	1,52	0,04	3,96	+/-0,14

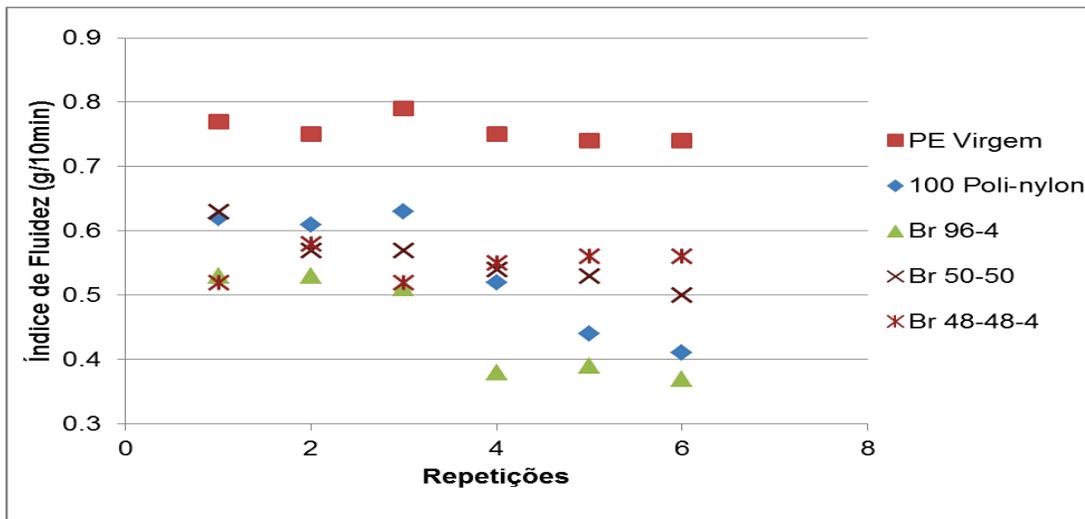


Figura 16. Valores de índices de fluidez das blendas sem PEADpc.

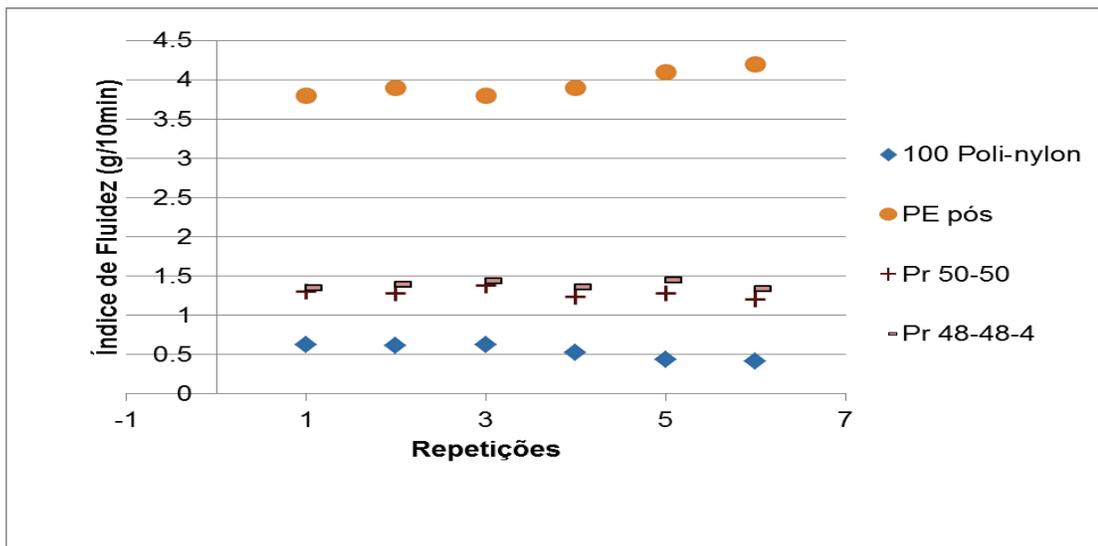


Figura 17. Valores de índices de fluidez das blendas com PEADpc.

3.5.6 Reometria capilar

Esta é uma das técnicas mais utilizadas para estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos. O fluxo polimérico é chamado de fluxo capilar quando um tubo de raio pequeno é utilizado, a fim de minimizar os efeitos de aquecimento por dissipação viscosa e, também, os efeitos inerciais. O polímero fundido é forçado, por um pistão com velocidade controlada, a atravessar um orifício capilar de área transversal circular e exerce uma força F contra o pistão (BRETAS, 2000).

Em geral, a morfologia de blendas poliméricas imiscíveis depende da composição da blenda, da tensão interfacial entre os componentes, da razão da viscosidade, da elasticidade do fundido dos componentes e do histórico de processamento. É conhecido o fato de que é possível controlar a fase imiscível das blendas poliméricas pela adição de compatibilizantes, que podem atuar como agentes interfaciais (LÓPEZ-QUINTANA *et al.*, 2004; UTRACKI, 1989).

Os resultados estão ilustrados nas Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25.

Os resultados de estabilidade, que são testes que avaliam a força (N) resultante enquanto se mantém constante a temperatura e taxa de cisalhamento, mostraram que as blendas que continham PE-g-AM como compatibilizante têm maior força (N). Isso evidencia que houve interações moleculares, aumentando a força exercida contra o pistão.

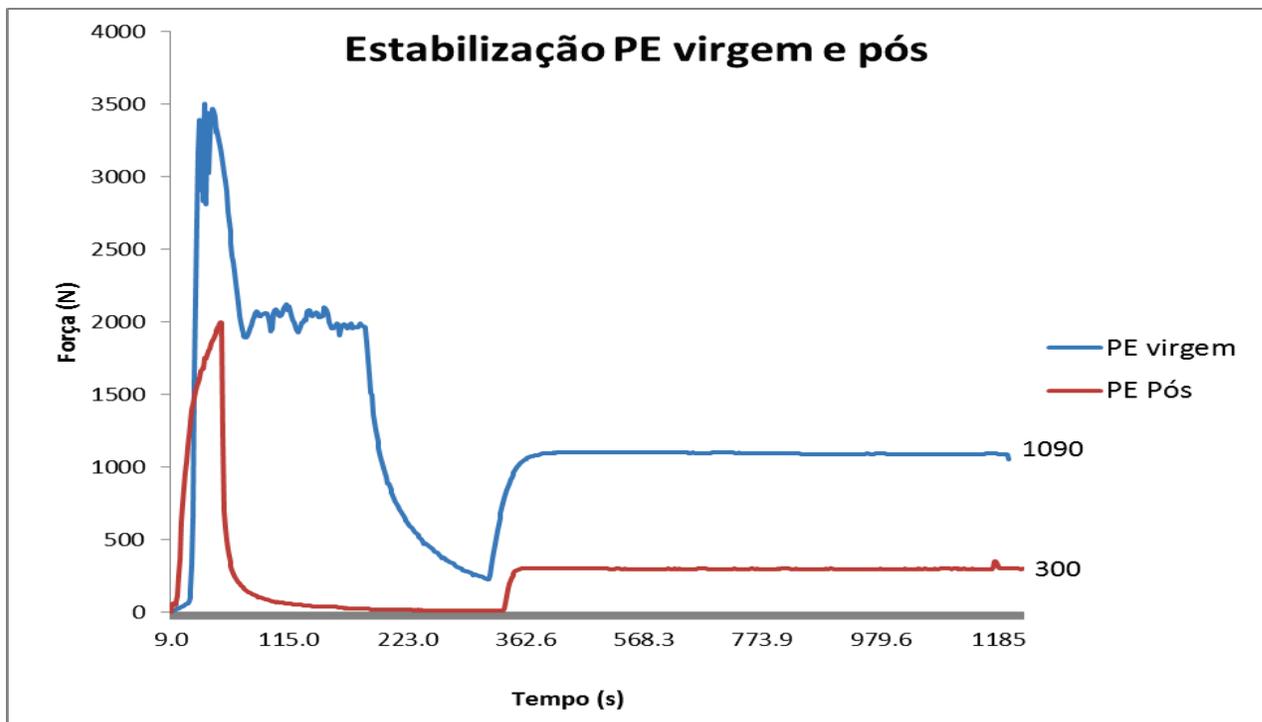


Figura 18. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações com polímeros puros.

Verificou-se que os maiores acréscimos de viscosidade foram quando se comparou as blendas que não possuem o PEADpc, dentre elas: 100 Poli-nylon e Br 96-4 (aumento de ~68%) e Br 50-50 e Br 48-48-4 (aumento de ~74%).

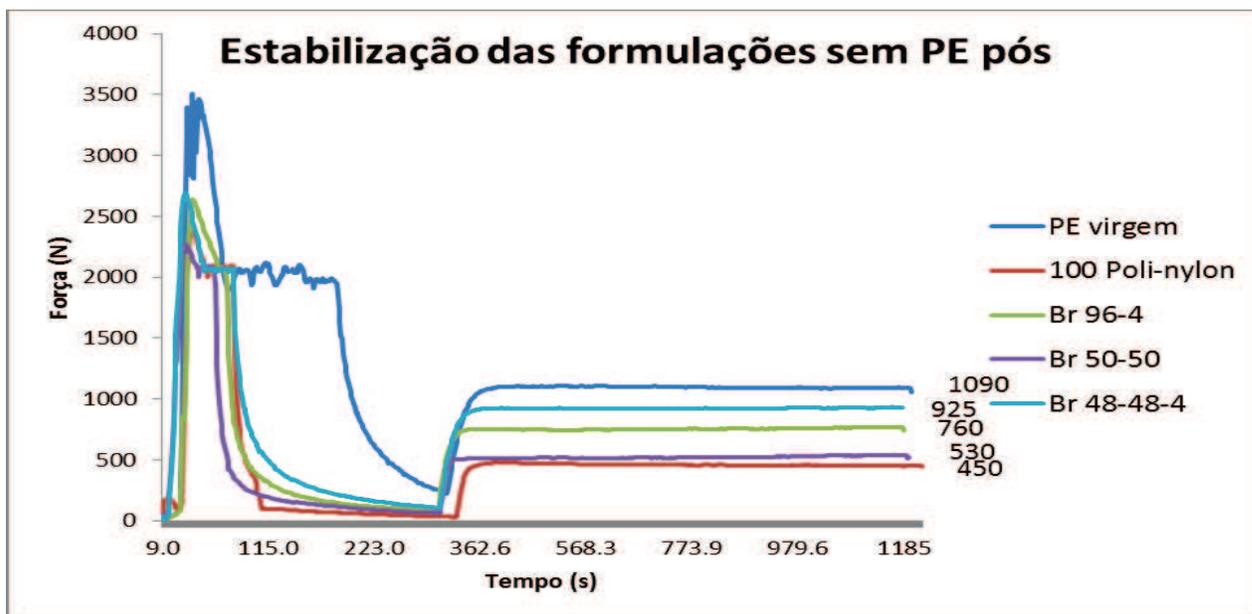


Figura 19. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações sem PEADpc.

Porém, não foi possível comparar as blendas Pr 50-50 e Br 50-50, pois a força resultante do PEAD virgem é maior que do PEADpc, ou seja, a viscosidade do PEAD virgem é maior. Portanto, todas as blendas que possuíam o polímero pós-consumo apresentaram menores forças.

Para as blendas contendo o PEADpc, a adição do PE-g-AM não alterou significativamente os valores da força. Pode-se sugerir que sua adição não colaborou significativamente com o acréscimo de interações moleculares, já supostamente aumentadas devido à presença do PEADpc à mistura, ou seja, é possível que os grupos polares originados da degradação oxidativa do polímero pós-consumo já tenham contribuído para o aumento dos entrelaçamentos macromoleculares devido à sua interação com grupos polares da poliamida.

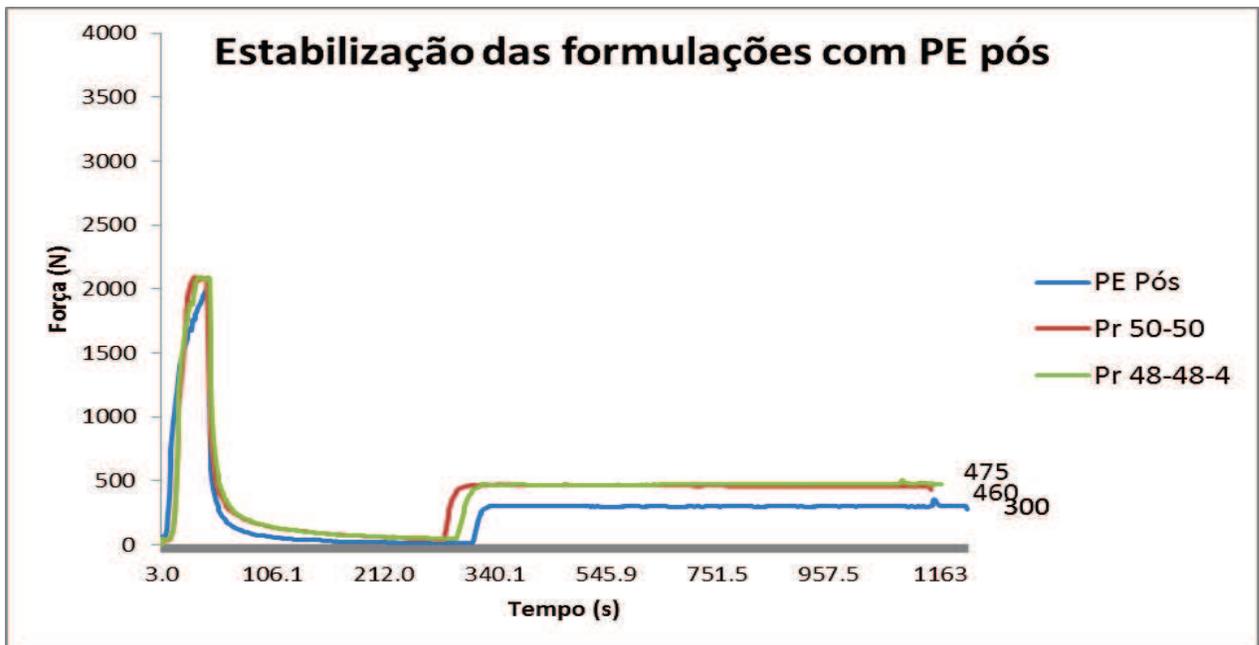


Figura 20. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações com PEADpc.

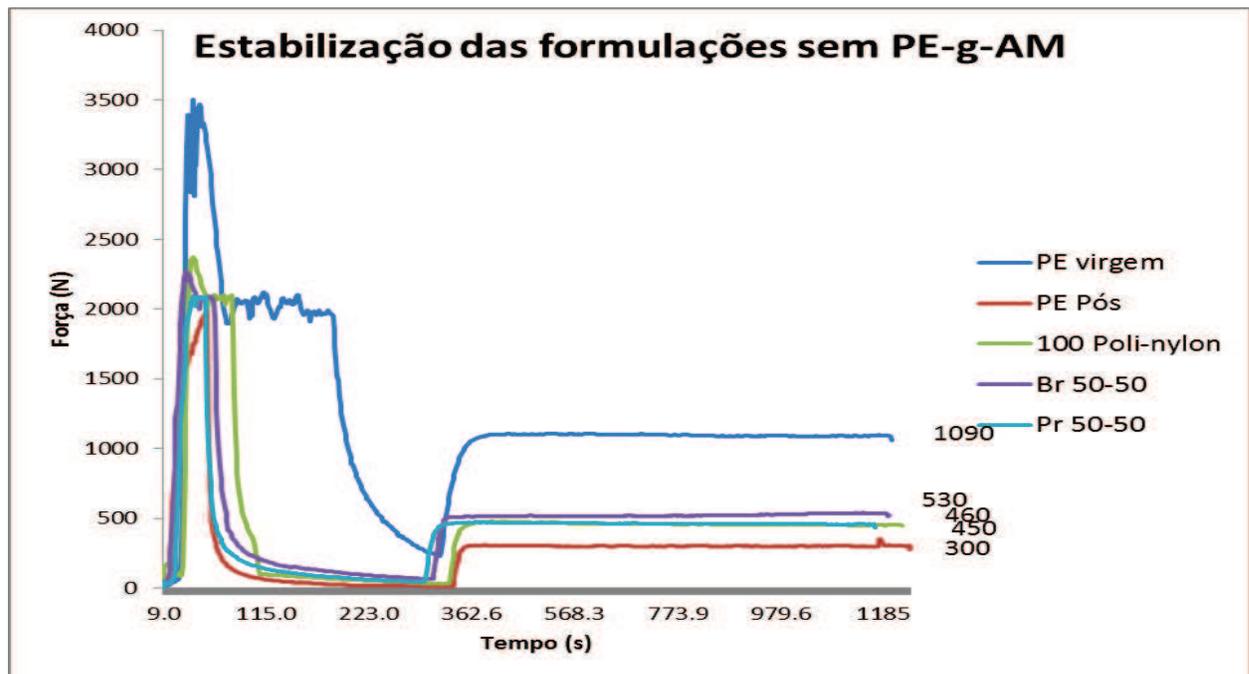


Figura 21. Curvas reológicas para teste de estabilidade das formulações sem PE-g-AM.

A mesma tendência de resultados foi encontrada quando se analisou a viscosidade variando a taxa de cisalhamento. As Tabelas com valores de viscosidade em cada taxa de cisalhamento de todas as formulações estão nos apêndices.

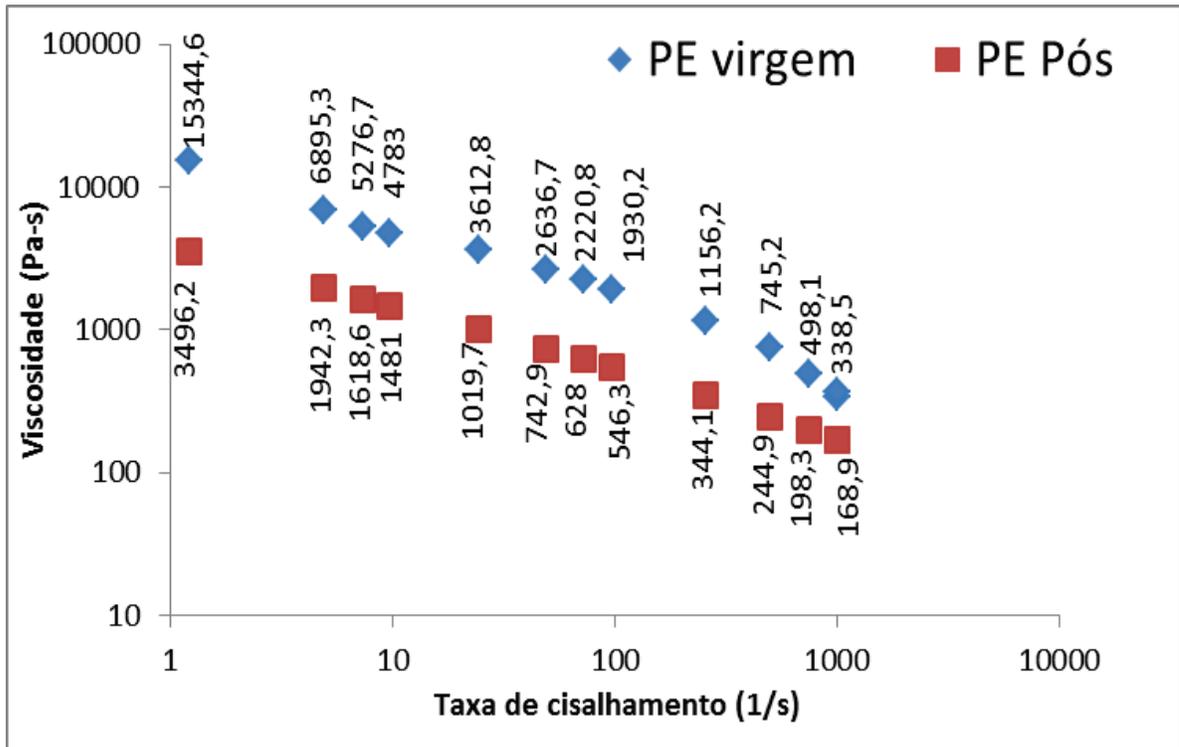


Figura 22. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações com polímeros puros.

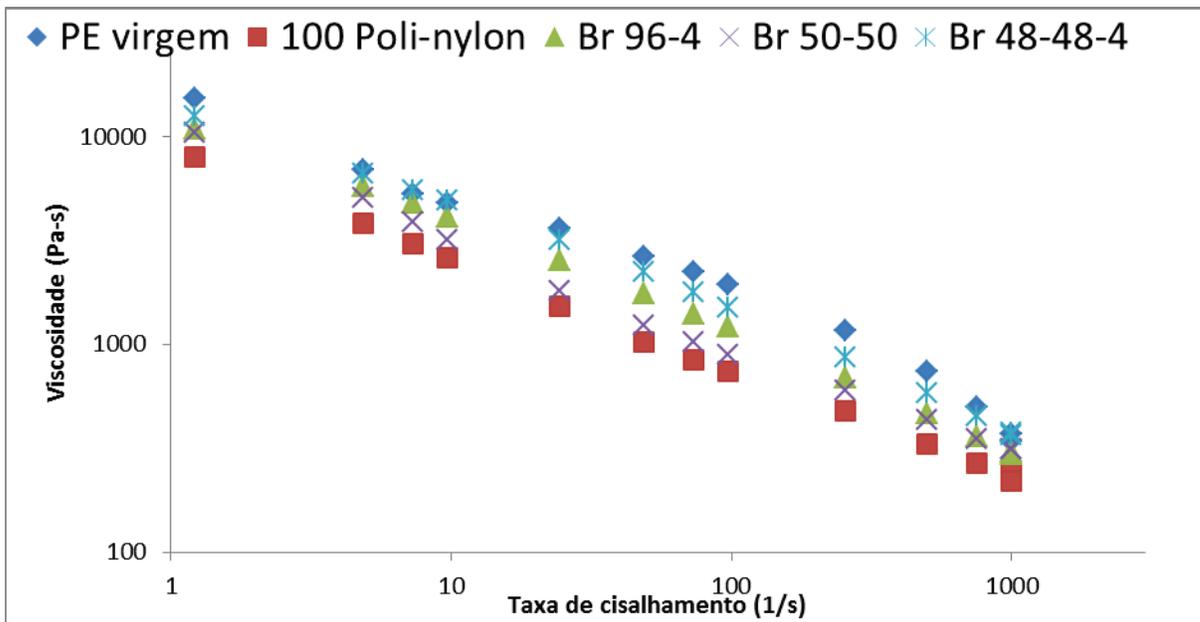


Figura 23. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações sem PEADpc.

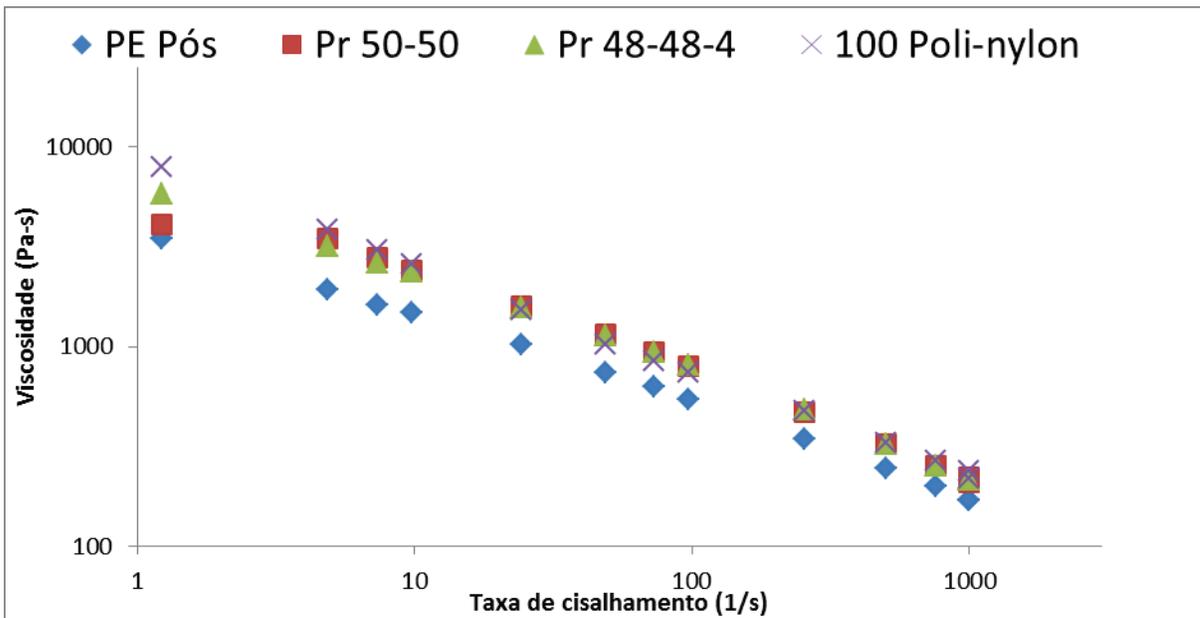


Figura 24. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações com PEADpc.

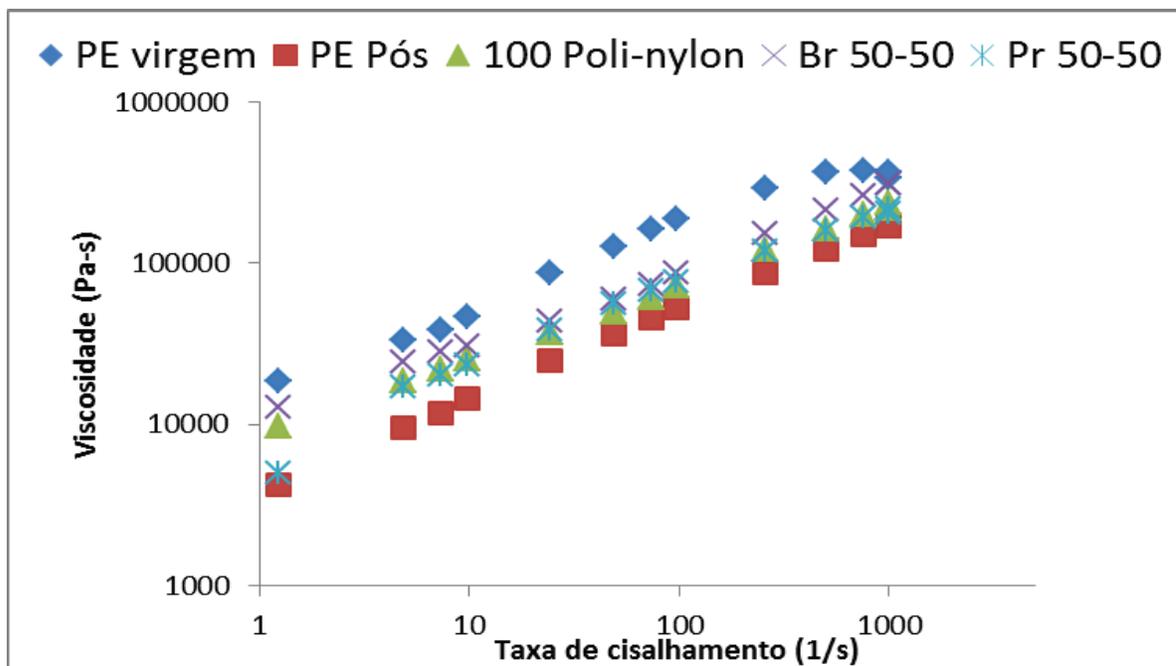


Figura 25. Curvas reológicas para avaliação de viscosidade das formulações sem PE-g-AM.

López-Quintana *et al.* (2004) obtiveram resultados semelhantes, no qual a viscosidade foi aumentada quando o compatibilizante contendo anidrido maleico foi adicionado às blendas de PA 6/mPOE (poliamida 6 e polietileno polimerizado com catalisador metalocênico) e de PA/mEPDM (poliamida 6 e terpoli(etilenopropileno-5-etilideno-2-norborneno) polimerizado com catalisador metalocênico).

3.5.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC é uma técnica na qual a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência R ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas (panelinha de alumínio), posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O fluxo de calor diferencial é controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (CANEVAROLO, 2003).

A entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) e as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) estão descritas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Valores de T_m e T_c de cada formulação

Formulações	T_m / °C	T_m / °C	T_c / °C	T_c / °C
	PE	PA	PE	PA
PE virgem	131	-	117	-
100 Poli-nylon	109 – 121	209	108	171
Br 96-4	110 – 121	209	108	169
Br 50-50	127	212	115	171
Br 48-48-4	128	211	114	-
PE pós	131	-	119	-
Pr 50-50	126	211	117	169
Pr 48-48-4	128	211	117	168

A entalpia de fusão e cristalização do PE virgem e pós-consumo puro é maior que a entalpia destes misturados com outras resinas. Isto pode ser explicado pelo fato de que as blendas tenham maior número de componentes que possam diminuir a força das ligações secundárias dos polietilenos puros.

Tabela 7. Valores de ΔH_m e ΔH_c de cada formulação.

Formulações	ΔH_m / J/g	ΔH_m / J/g	ΔH_c / J/g	ΔH_c / J/g
	PE	PA	PE	PA
PE virgem	173	-	173	-
100 Poli-nylon	97	31	105	35
Br 96-4	95	41	134	1,5
Br 50-50	154	37	131	6,27
Br 48-48-4	136	40	131	-
PE pós	203	-	206	-
Pr 50-50	134	30	143	31
Pr 48-48-4	110	37	125	10

Analisando os gráficos 26, 27, 28 e 29, as curvas de resfriamento do DSC da fase da poliamida apresentam cristalização exotérmica a aproximadamente 170 °C. Porém, quando é acrescentado o PE-g-AM como compatibilizante, há redução da entalpia de cristalização em todas as formulações. Comparando a formulação 100 Poli-

nylon e Br 96-4 por exemplo, houve redução da entalpia de cristalização de 35 para 1,5 J/g.

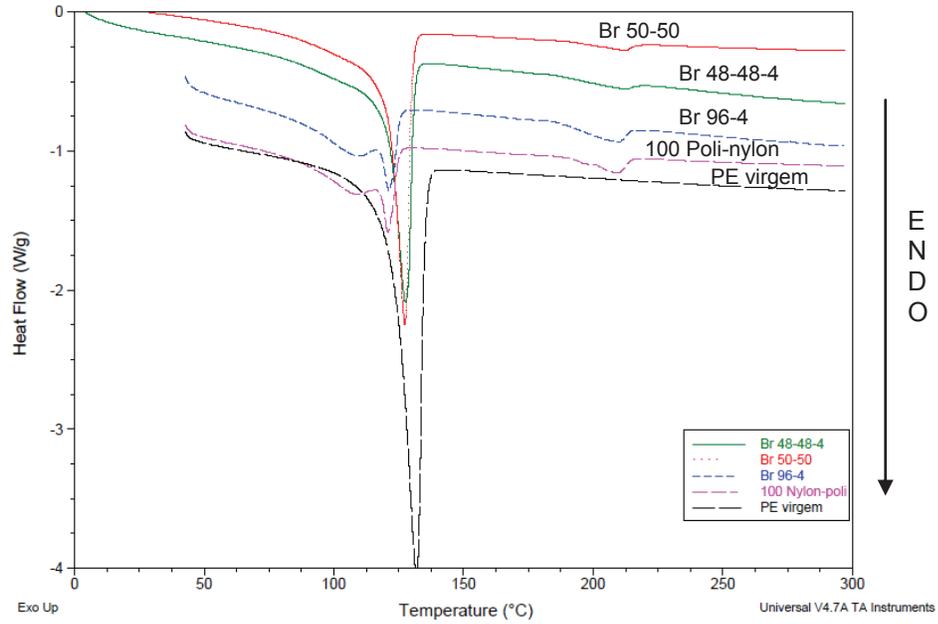


Figura 26. Curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento das formulações que contém PEAD virgem.

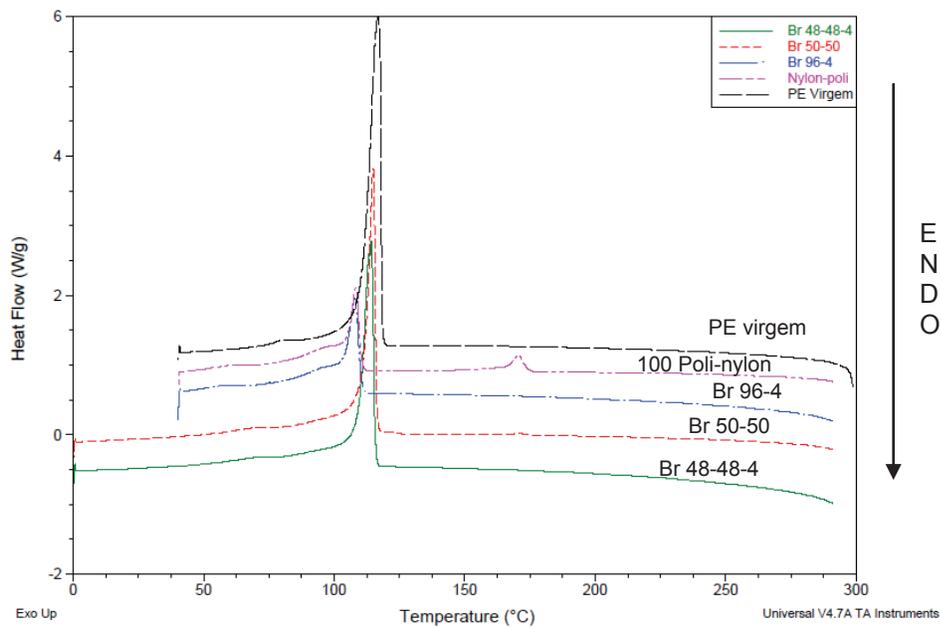


Figura 27. Curvas de DSC provenientes do primeiro resfriamento das formulações que contém PEAD virgem.

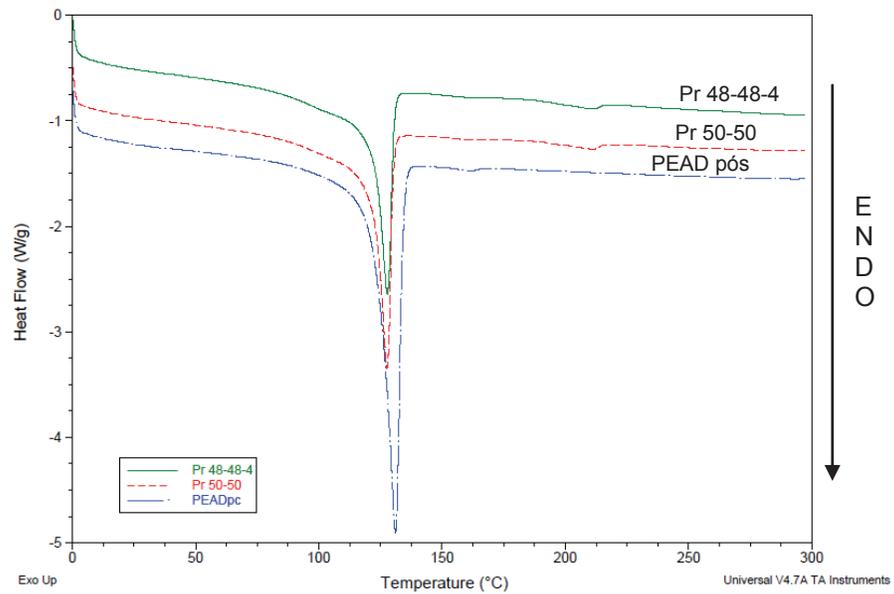


Figura 28. Curvas de DSC provenientes do segundo aquecimento das formulações que possuem PEADpc.

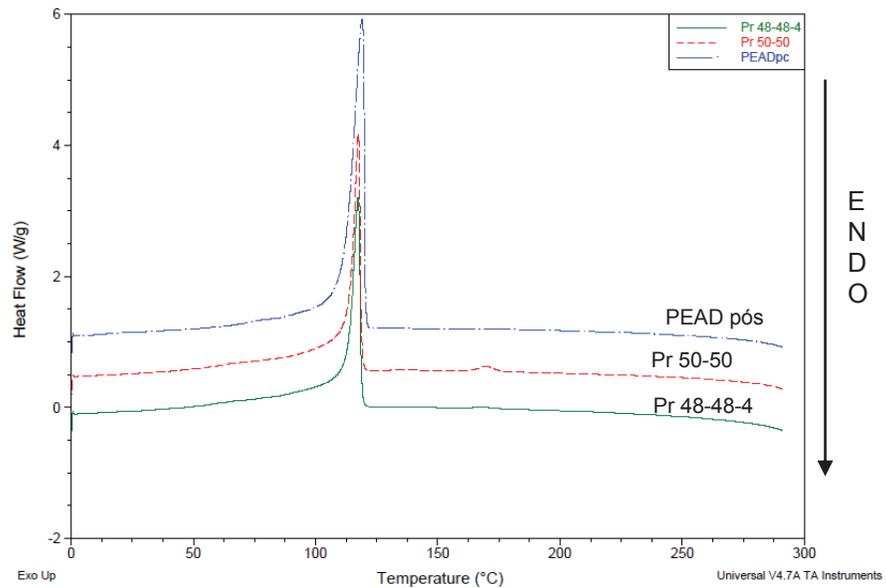


Figura 29. Curvas de DSC provenientes do primeiro resfriamento das formulações que contém PEADpc.

Resultado semelhante foi encontrado pelos autores Yordanov *et al.* (2005), pois as blendas que continham PEBD e PA 6 com EAA, ou SEBS-g-AM como

compatibilizante, também apresentaram entalpia de cristalização reduzida, além de exibirem dois picos exotérmicos de cristalização deslocados (Figura 30).

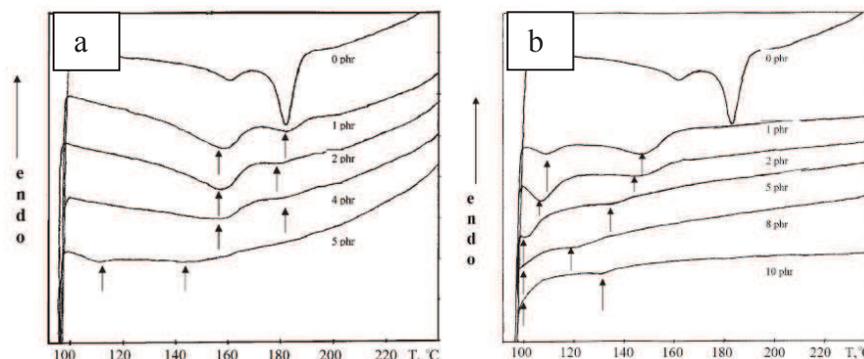


Figura 30. Curva de resfriamento das blendas contendo EAA (a) e SEBS-g-AM (b) (YORDANOV *et al.*, 2005).

Portanto, verificou-se que a adição do PE-g-AM fez com que diminuísse a intensidade do pico da cristalização da fase da poliamida. Sugere-se que a compatibilização com anidrido maleico dificulte a cristalização, pelo fato de ter a poliamida funcionalizada com anidrido maleico (PA-g-AM) na fase da poliamida. Porém, isto não reflete na entalpia de fusão.

3.5.8 Termogravimetria (TGA)

É uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVAROLO, 2003).

Por meio das medidas de TGA, foi possível verificar a temperatura de início e final da decomposição de cada formulação, assim como a temperatura de máxima decomposição (Tabela 8). Estas medidas são provenientes do início (temperatura de 5% de perda de massa) e fim da curva da derivada, assim como a

temperatura de máxima decomposição foi visualizada no pico máximo desta curva. As figuras 31 e 32 apresentam as curvas de perda de massa e sua primeira derivada em função da temperatura para todas as formulações.

Tabela 8. Temperaturas de decomposição extraídas da análise de TGA.

Formulação	Temperatura de início da decomposição (°C)	Temperatura final da decomposição (°C)	Temperatura de máxima decomposição (°C)
PEAD virgem	416	513	481
100 Poli-nylon	399	517	478
Br 96-4	402	511	481
Br 50-50	399	503	485
Br 48-48-4	391	501	480
PEAD pós-consumo	452	515	487
Pr 50-50	387	496	478
Pr 48-48-4	408	517	488

O mecanismo sugerido para a decomposição destes materiais apresenta três estágios: indução, aceleração e decaimento. O primeiro estágio, o de indução, corresponde à pré-formação de sítios, no qual a velocidade de formação dos sítios ativos é lenta e ocorre a formação dos primeiros radicais. No segundo estágio, o de aceleração, os sítios formados aceleram o processo de degradação, sendo este, similar ao processo catalítico. No último estágio, o de decaimento, a velocidade de reação decai lentamente porque não existem sítios ativos. O processo de decomposição de polímeros ocorre, inicialmente, por meio da formação de radicais CH^* a partir dos quais, na presença ou não de oxigênio, ocorre o processo de propagação da decomposição, o qual, de acordo com a estrutura do polímero, envolve reticulação e/ou cisão das cadeias, levando à formação de géis e/ou de grupos carbonílicos, respectivamente (RABELLO, 2011).

De modo geral, não houve diferença significativa entre as temperaturas de decomposição.

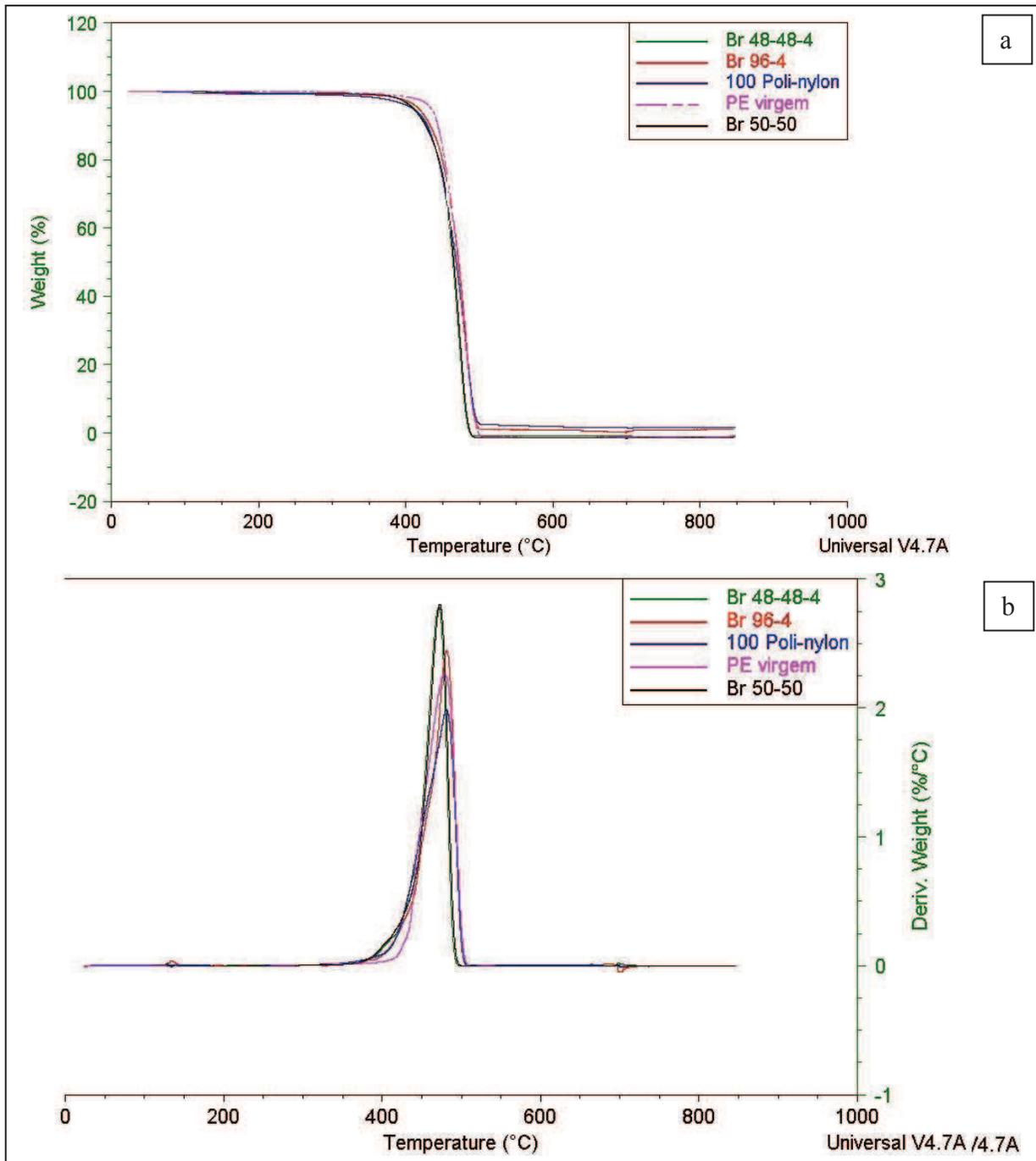


Figura 31. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura. Formulações sem PEADpc (a 10 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte até 700 °C e atmosfera oxidante até 850 °C).

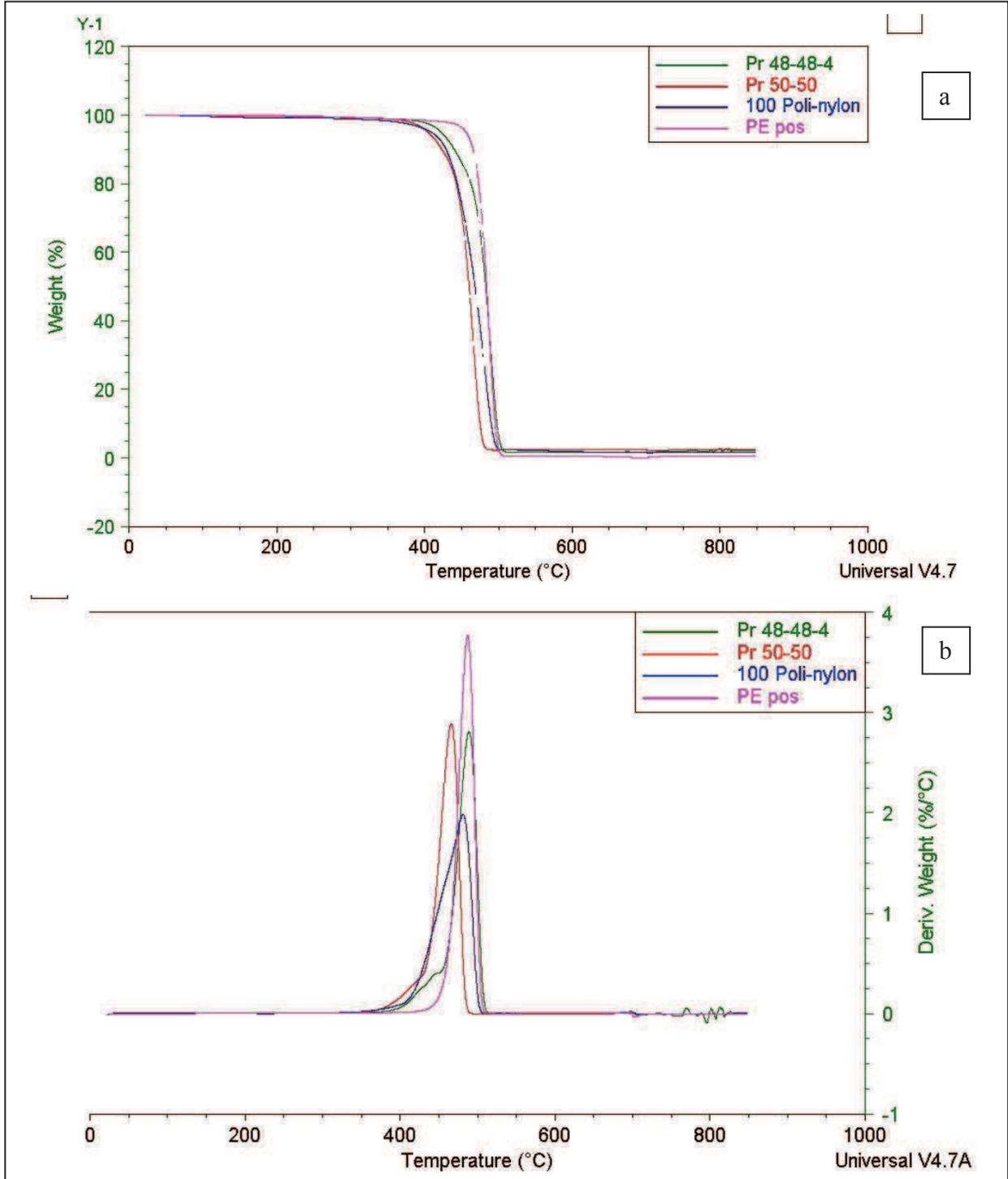


Figura 32. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura. Formulações com PEADpc (a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atmosfera oxidante até $850\text{ }^{\circ}\text{C}$).

O processo de decomposição das blendas estudadas se inicia por volta de 360 °C (temperatura do início da curva da derivada). Os polímeros puros, PEAD virgem e pós-consumo, apresentaram temperatura de decomposição maior que suas respectivas blendas, mostrando que tanto o PEAD virgem quanto o PEAD pós-consumo possuem maior estabilidade térmica. Quando se adicionou o PE-g-AM nas blendas, em geral, houve um pequeno aumento na temperatura de início de decomposição, com exceção da blenda Br 48-48-4. Essa pequena melhora pode ser devido ao efeito compatibilizante do PE-g-AM.

Os materiais puros e suas blendas se decompõem completamente em aproximadamente 520 °C. Portanto, é possível concluir que as amostras foram transformadas em material volátil, não tendo qualquer resíduo.

Os autores López-Quintana *et al.* (2004) verificaram que o compatibilizante mEPR-g-AM (borracha metalocênica de copolímero aleatório de polietileno e propileno funcionalizado com anidrido maleico) ajudou a aumentar a estabilidade térmica das blendas de mPOE (polietileno metalocênico) e PA.

A melhor estabilidade térmica foi encontrada na blenda Pr 48-48-4, pois a junção dos compatibilizantes PE-g-AM e PEAD pós-consumo fez com que aumentasse a temperatura de decomposição de 387 °C para 408 °C.

Vallim *et al.* (2007) também verificaram uma pequena melhora (~3%) na estabilidade térmica ao adicionar o PEAD pós-consumo nas blendas contendo PA.

3.5.9 Análise Mecânica

3.5.9.1 Dureza shore D

Os valores de dureza shore D obtidos foram similares (Tabela 9), indicando que a adição de PE-g-AM ou PEADpc não alteraram significativamente esta propriedade.

Esta medida é gerada por meio da penetração de um indutor aplicado ao material sob condições especificadas. A dureza é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo de elasticidade e das propriedades visco-elásticas do material (ISO 868).

Tabela 9. Dureza Shore D para todas as formulações.

	Média (Dureza Shore D)	Desvio Padrão
PE virgem	51,9	+/-1,1
100 Poli-nylon	44,9	+/-0,4
Br 96-4	45,3	+/-0,3
Br 50-50	48,5	+/-0,5
Br 48-48-4	49,3	+/-1,3
PE pós	53,1	+/-0,8
Pr 50-50	50,0	+/-1,1
Pr 48-48-4	49,4	+/-1,5

3.5.9.2 Resistência à tração

De acordo com os valores obtidos na análise de tração (Tabela 10 e Figura 33), quando adicionou-se o PE-g-AM nas blendas, em geral, melhoraram as propriedades. Porém, para as formulações sem PE-gAM, foi possível verificar que as blendas que possuíam o polímero pós-consumo apresentaram propriedades mecânicas superiores em termos de alongamento máximo (~300% de aumento), tensão na força máxima (~14% de aumento), tensão na ruptura (~60% de aumento) e módulo de elasticidade (~50% de aumento). Estes dados confirmam que os grupos polares, originados da degradação oxidativa do polímero pós-consumo, reagiram com os grupos polares da poliamida, promovendo uma melhor compatibilidade e, conseqüentemente, a melhora nas propriedades mecânicas. Os gráficos estão no Apêndice C.

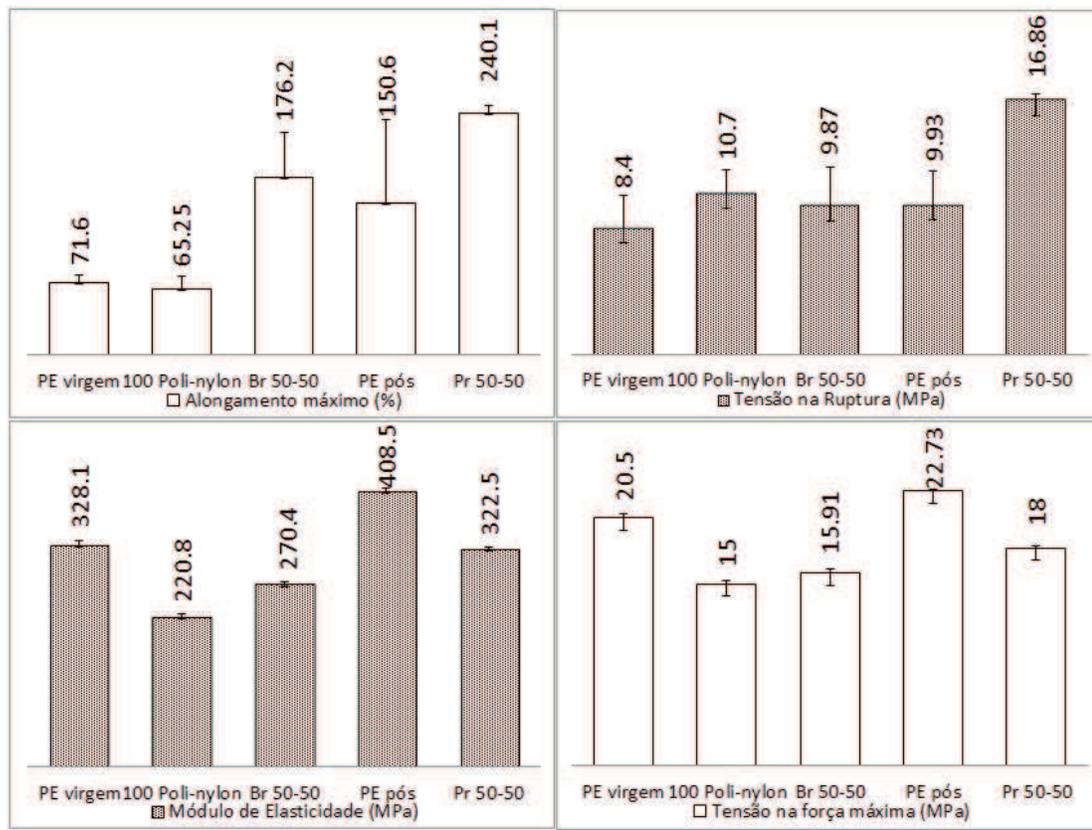


Figura 33. Alongamento máximo (%); Módulo de elasticidade (MPa); Tensão na força máxima (MPa); e Tensão na ruptura (MPa); das formulações que não possuem PE-g-AM.

Vallim *et al.* (2007) encontraram efeito semelhante, pois verificaram que a substituição do PEAD pelo PEADpc em blendas com poliamida 6 provocou um aumento na resistência à tração para todas as composições estudadas e para ambos processamentos utilizados, com a extrusora mono-roscas e dupla-roscas. Verificou-se que esta substituição na blenda contendo 25 % em massa de PA 6 processada em extrusora mono-roscas provocou um aumento na tensão na força máxima de ~17 MPa para ~30 MPa, ou seja, quase o dobro do valor.

Tabela 10. Resultados do ensaio de tração para todas as formulações.

N°		Tensão na força máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
1	Média	20,5	71,6	328,1	8,4
	Desvio Padrão	+/-0,34	+/-7,43	+/-9,6	+/-2,14
2	Média	15	65,25	220,8	10,7
	Desvio Padrão	+/-0,37	+/-12,65	+/-6,68	+/-1,58
3	Média	24,32	315,6	190,9	23,82
	Desvio Padrão	+/-0,36	+/-7,84	+/-18,91	+/-0,55
4	Média	15,91	176,2	270,4	9,87
	Desvio Padrão	+/-0,35	+/-45,3	+/-6,33	+/-2,57
5	Média	21,73	368,3	247,2	21,08
	Desvio Padrão	+/-0,87	+/-29,83	+/-9,19	+/-1,07
6	Média	22,73	150,6	408,5	9,93
	Desvio Padrão	+/-0,21	+/-82,7	+/-7,39	+/-2,27
7	Média	18	240,1	322,5	16,86
	Desvio Padrão	+/-0,19	+/-7,45	+/-4,77	+/-0,46
8	Média	17,3	245,5	263,5	16,38
	Desvio Padrão	+/-0,28	+/-18,01	+/-5,08	+/-0,34

Nas blendas de Poli-nylon com PEADpc, a adição de PE-g-AM mostrou-se desnecessária, tendo um decréscimo de aproximadamente 22% no módulo de elasticidade, de 5% na tensão da força máxima e de 3% na tensão na ruptura. Houve um ganho, não significativo, de aproximadamente 2% no alongamento máximo.

Além disso, foi possível verificar que as propriedades são intermediárias de módulo de elasticidade e de tensão na força máxima quando comparadas com seus componentes individualmente. Porém, na região plástica, esta característica não foi observada (Figura 34).

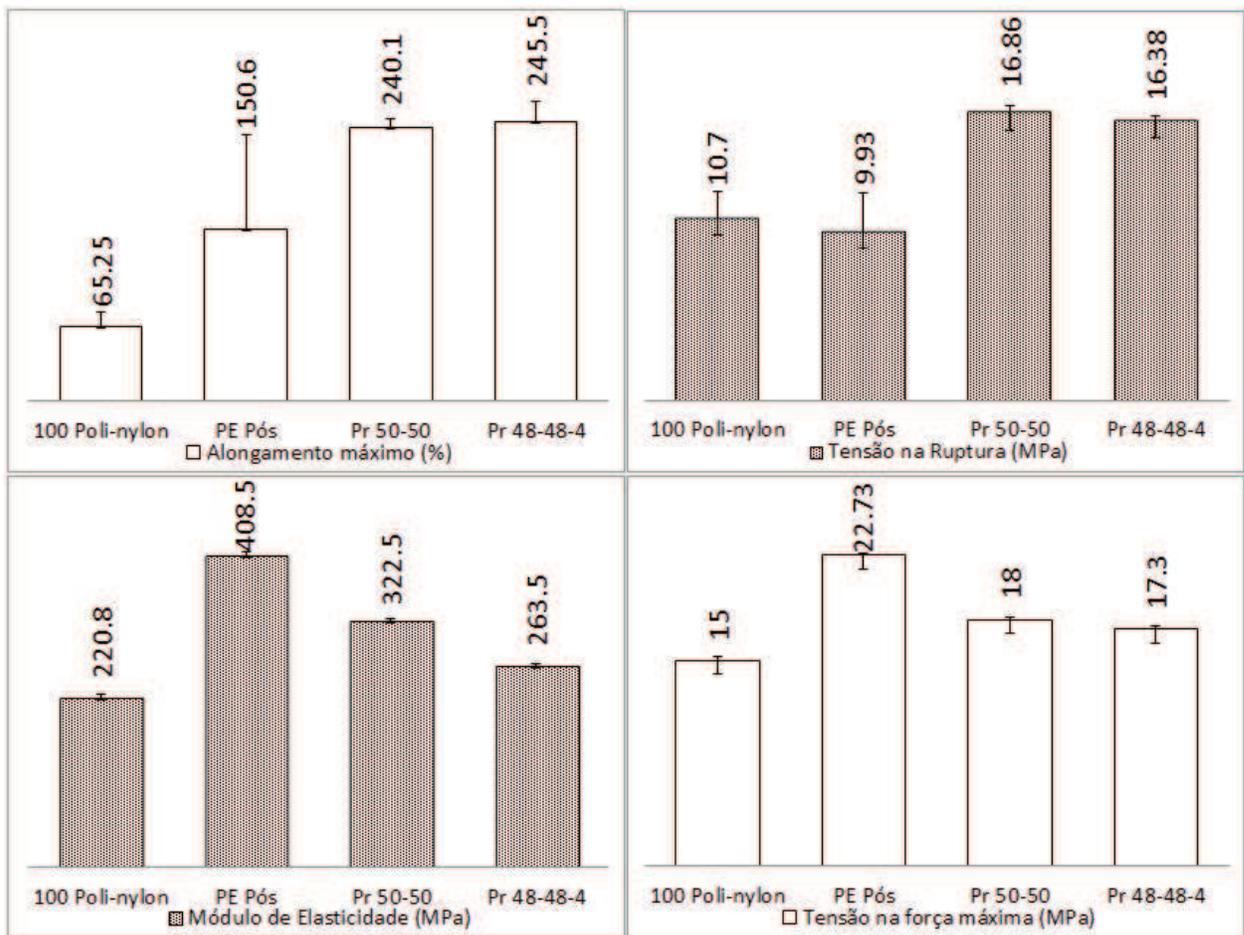


Figura 34. Módulo de elasticidade (MPa), Tensão na força máxima (MPa), Alongamento máximo (%) e Tensão na ruptura (MPa) das formulações contendo PEADpc.

Já para as blendas que possuem a resina virgem e o Poli-nylon (Figura 35), as formulações que apresentaram melhores propriedades mecânicas foram as que continham o PE-g-AM em suas composições. De acordo com os resultados obtidos verificou-se um aumento de aproximadamente 60% na tensão na força máxima, 500% no alongamento máximo e 200% na tensão na ruptura.

Scaffaro *et al.* (2003) também observaram aumento da tensão na força máxima ao estudar a eficiência do copolímero de etileno e ácido acrílico (EAA) quando usado para promover a compatibilização das blendas com 25 ou 75% em massa de PEAD disperso em PA6 e compostos à base de epóxi ou oxazolina.

Lopez-Quintana *et al.*(2004) verificaram um aumento da tensão na força máxima de 8 para 10 MPa com a adição de 5 % de copolímero amorfo de etileno e propileno funcionalizado com anidrido maleico (EPR-g-AM) à blenda de poliamida 6 (PA6) e PE polimerizado com catalisador metallocênico (mPOE) contendo 15 % em massa de PA6 dispersa na matriz de mPOE.

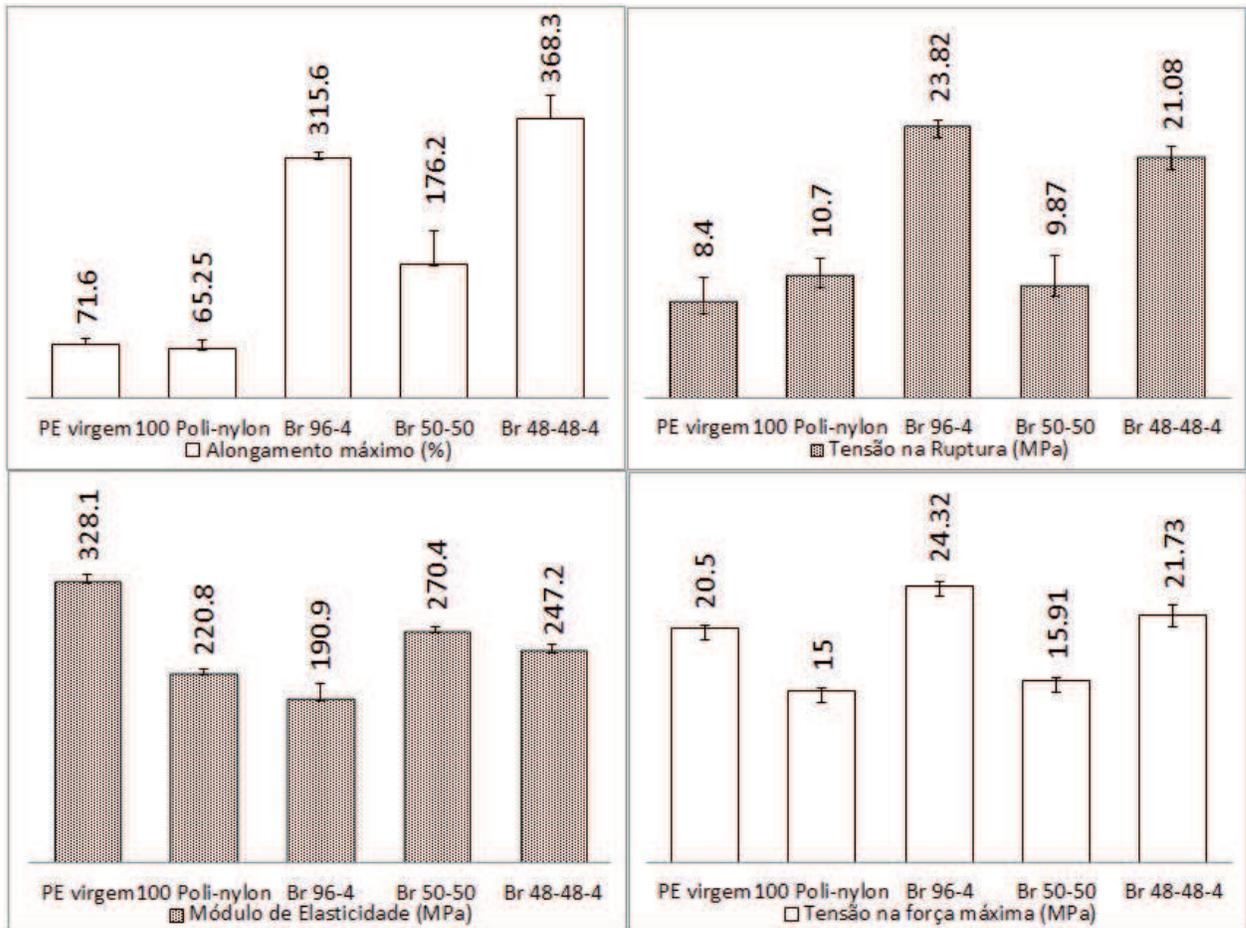


Figura 35. Força máxima (N), tensão na força máxima (Mpa), Alongamento máximo (%) e Ruptura (Mpa) das formulações contendo Poli-nylon e PEAD virgem.

As figuras 36 e 37 mostram as fotos de corpos de provas das formulações: 100 Poli-Nylon; e Br 96-4, a fim de ilustrar a eficiência do PE-g-AM na blenda. É notável que a blenda sem o PE-g-AM (100 Poli-nylon) apresentavam delaminações. Com o acréscimo deste compatibilizante a blenda Br 96-4 apresentou maior uniformidade, ilustrando a melhoria na homogeneização.



Figura 36. Foto dos corpos de prova da formulação 100 Poli-nylon.



Figura 37. Foto dos corpos de prova da formulação Br 96-4.

As melhores propriedades de resistência à tração, em geral, foram obtidas com a resina virgem e o Poli-nylon com a adição de PE-g-AM, com um ganho de propriedades que variou de 30 a 60% quando comparadas com as formulações que

continham Poli-nylon e PEADpc, ou seja, as formulações que possuem a sigla “Pr” (Figura 38).

Porém, o módulo de elasticidade maior foi obtido com a formulação de Pr 50-50, com um aumento de ~30% em relação à blenda Br 50-50.

De acordo com Tasdemir *et al.* (2001), um maior alongamento também pode ser obtido quando adiciona-se copolímero de etileno e vinil acetato (EVA) como compatibilizante na blenda entre poliamida 6 e polietileno.

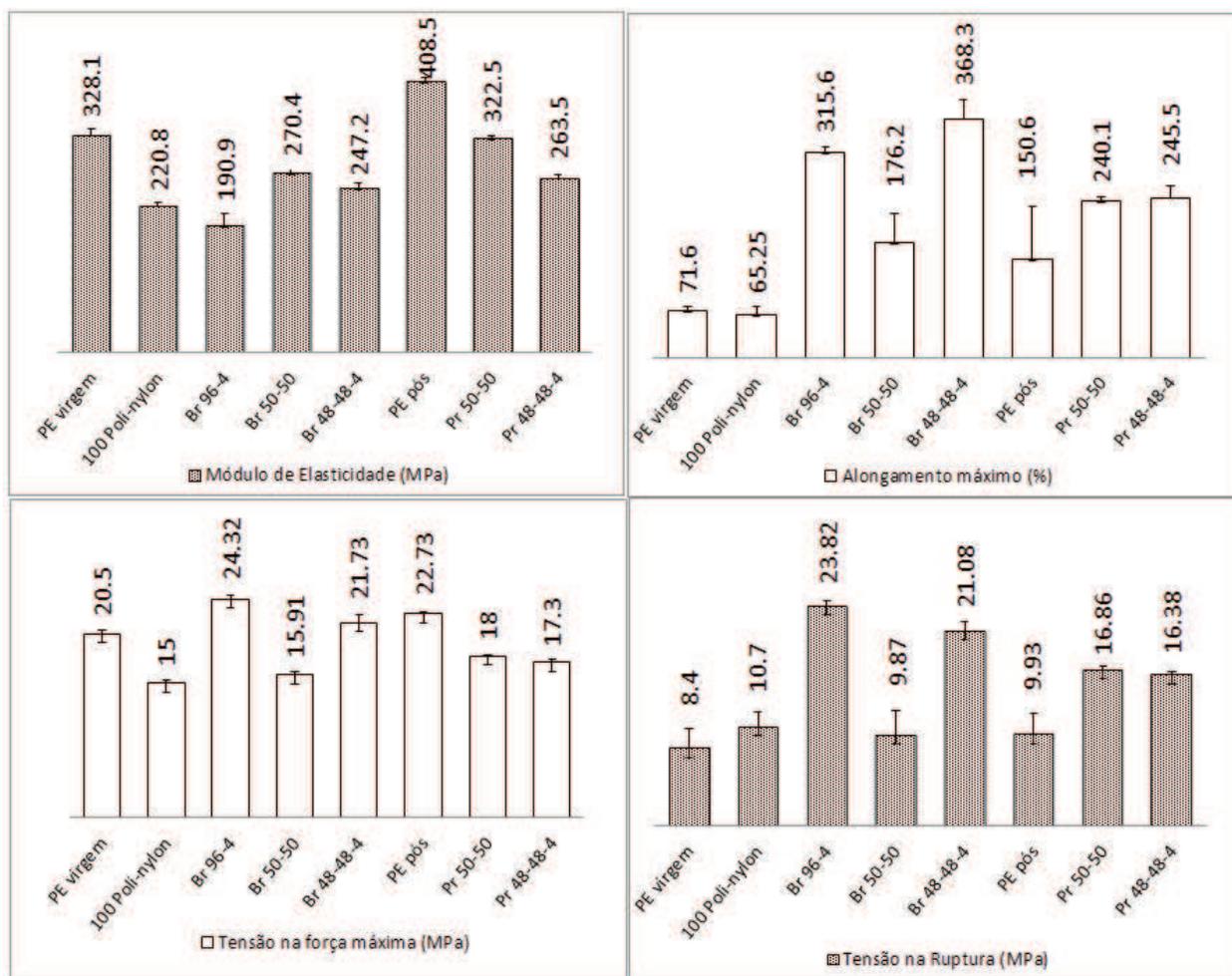


Figura 38. Módulo de elasticidade (MPa), Tensão na força máxima (MPa), Alongamento máximo (%) e tensão na ruptura (MPa) de todas as formulações.

3.5.9.3 Resistência à flexão

O módulo sob flexão ($E_{flexão}$) é uma propriedade diretamente proporcional à rigidez do polímero. Os resultados de flexão mostraram que as propriedades de resistência à flexão nas blendas contendo o PEADpc foram superiores (Tabela 11). Os gráficos estão no Apêndice C. Os ganhos foram de ~490% na tensão máxima e de 20% no módulo, quando comparado com a blenda Br 48-48-4. (Figura 39).

Tabela 11. Resultados do ensaio de flexão para todas as formulações.

N°		Tensão máxima (MPa)	Módulo (MPa)
1	Média	17,49	777
	Desvio Padrão	+/-0,27	+/-47,08
2	Média	2,65	15,33
	Desvio Padrão	+/-0,04	+/-0,77
3	Média	2,83	17,75
	Desvio Padrão	+/-0,02	+/-1
4	Média	3,35	27,39
	Desvio Padrão	+/-0,08	+/-3,47
5	Média	3,42	28,86
	Desvio Padrão	+/-0,04	+/-1,9
6	Média	20,57	945,9
	Desvio Padrão	+/-0,34	+/-20,39
7	Média	16,53	546,4
	Desvio Padrão	+/-0,17	+/-38,11
8	Média	14,87	558,5
	Desvio Padrão	+/-0,2	+/-9,33

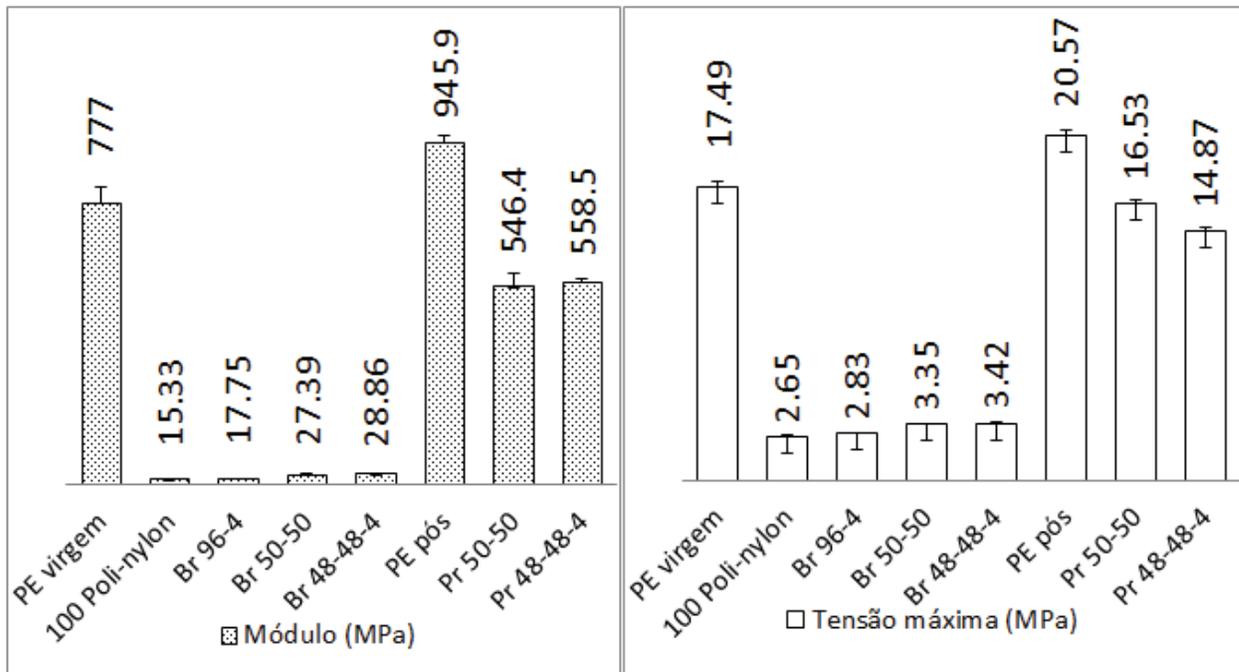


Figura 39. Comparativo entre a tensão máxima (MPa) e módulo (MPa) de todas as formulações.

Vallim *et al.* (2007) não encontraram uma diferença significativa na substituição do PEAD pelo PEADpc, embora seus resultados de $E_{flexão}$ tenham sido ligeiramente superiores nas formulações processadas na extrusora dupla-rosca.

3.5.10 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Diferentemente do microscópio óptico, que usa a luz para formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser analisado. Microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução podem resolver detalhes menores que 1 (nm) nanômetro e, geralmente, são utilizados para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens são tridimensionais, com uma alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco (CANEVAROLO, 2003).

As figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45 mostram as micrografias das superfícies fraturadas transversalmente ao fluxo de injeção para as diferentes formulações.

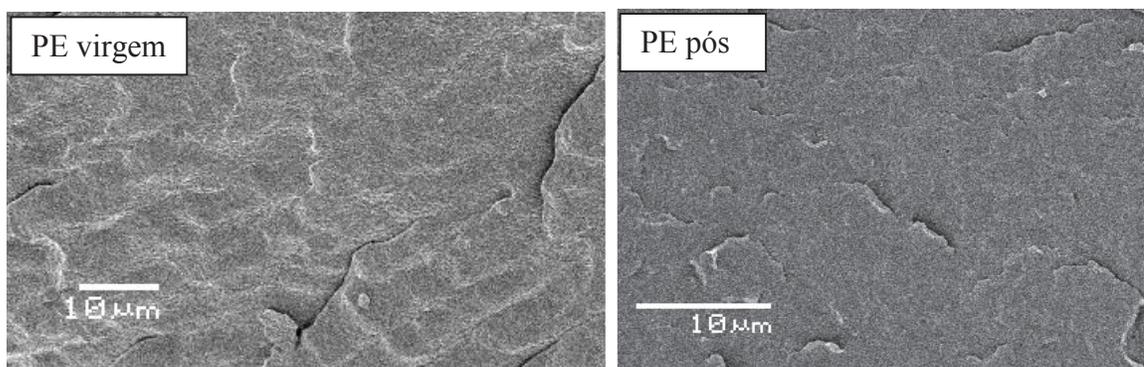


Figura 40. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das formulações PE virgem e PE pós-consumo.

As blendas que não continham o CP exibiram distribuições irregulares dos domínios, tendo formas e tamanhos distintos, além destes apresentarem vazios, evidenciando a falta de interação dos domínios e suas matrizes. Este comportamento é típico das morfologias de blendas incompatíveis e imiscíveis. Porém, quando se adicionou os compatibilizantes a estas misturas, os tamanhos dos domínios diminuíram significativamente, além de serem melhores dispersos.

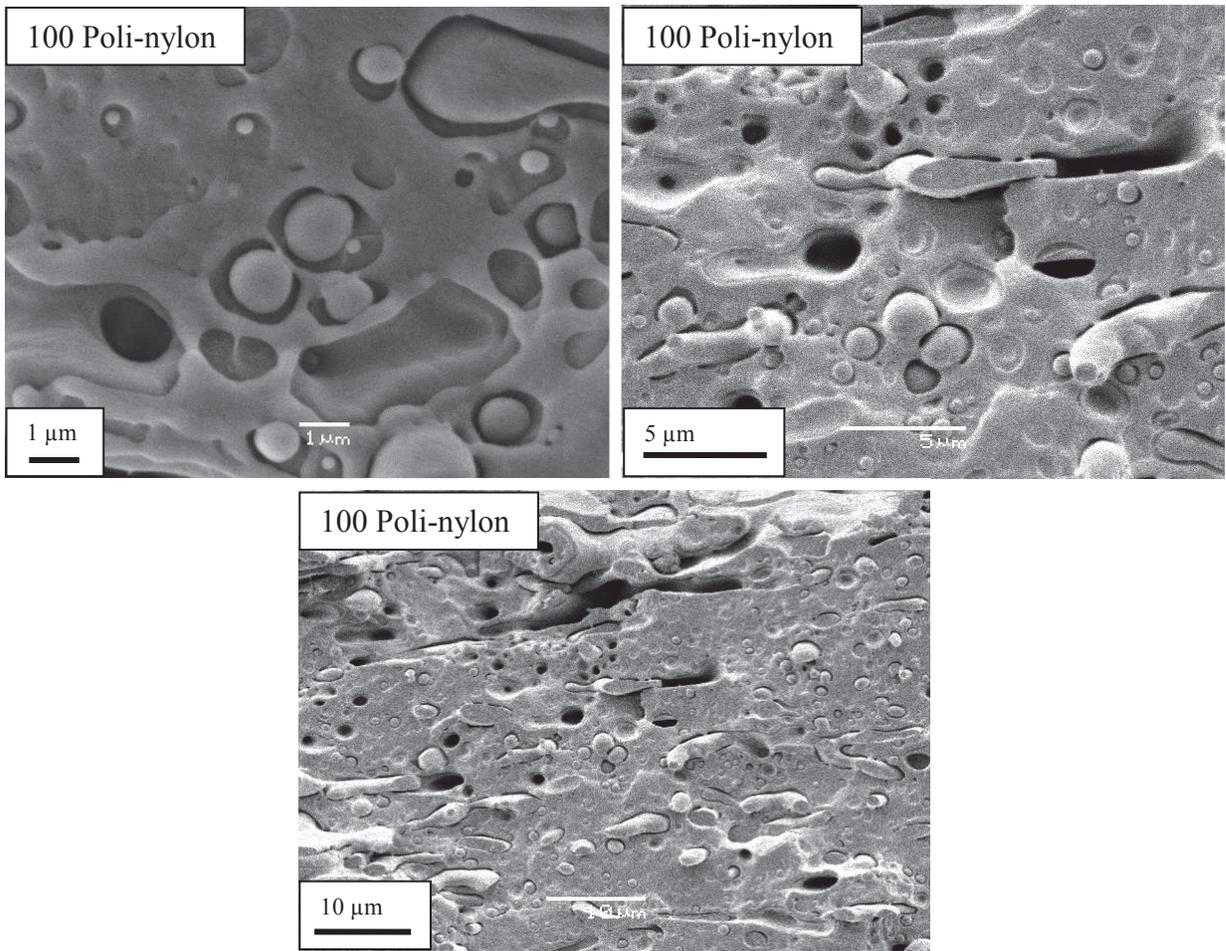


Figura 41. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação 100 Poli-nylon.

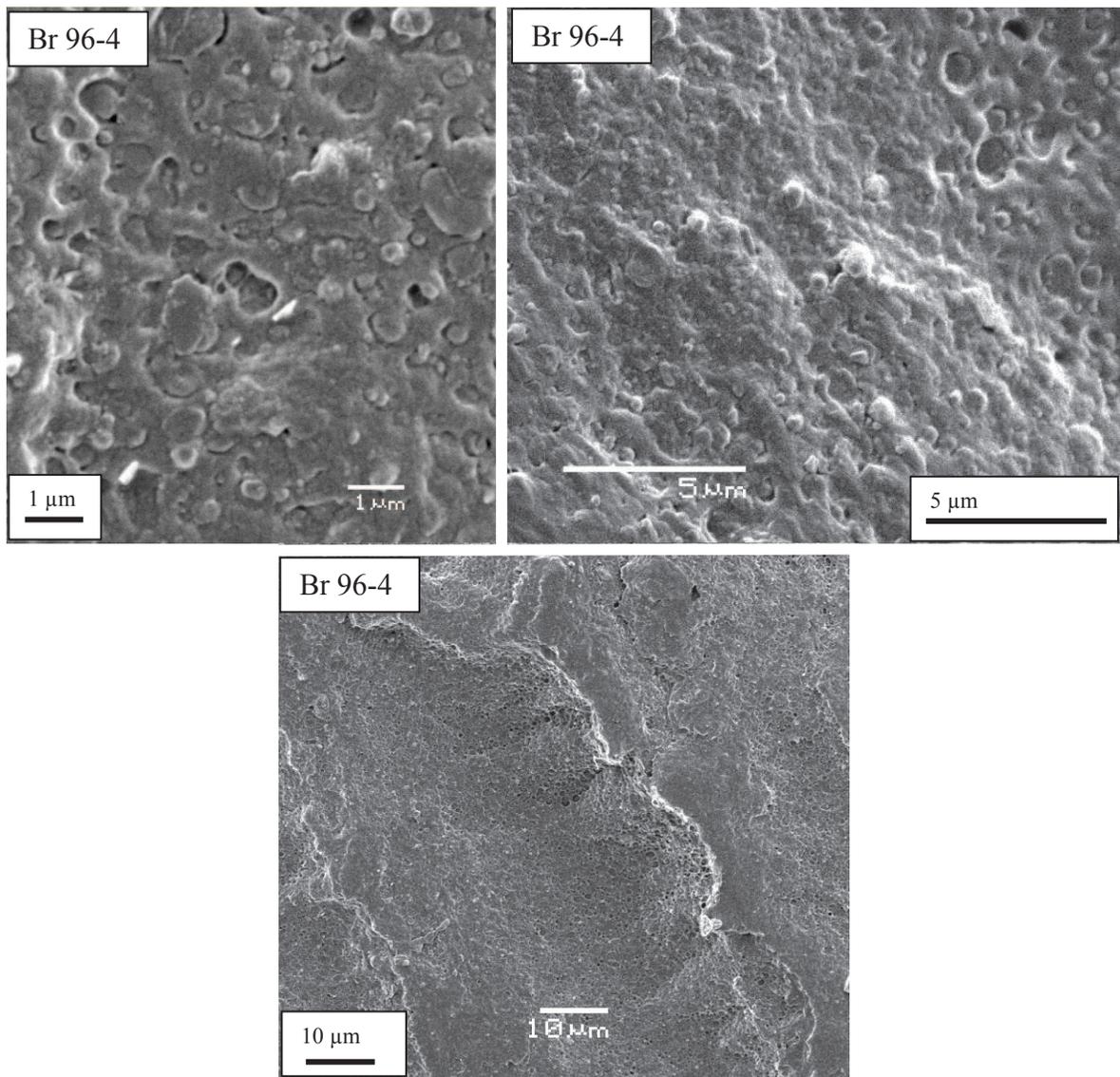


Figura 42. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 96-4 (96/4% Poli-nylon/PE-g-AM).

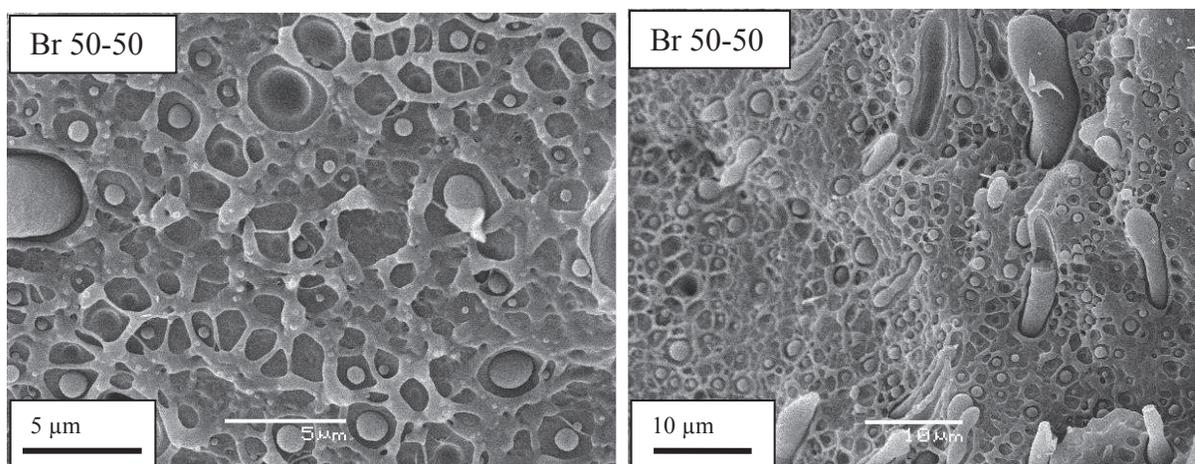


Figura 43. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 50-50 (50/50% Poli-nylon/PEvirgem).

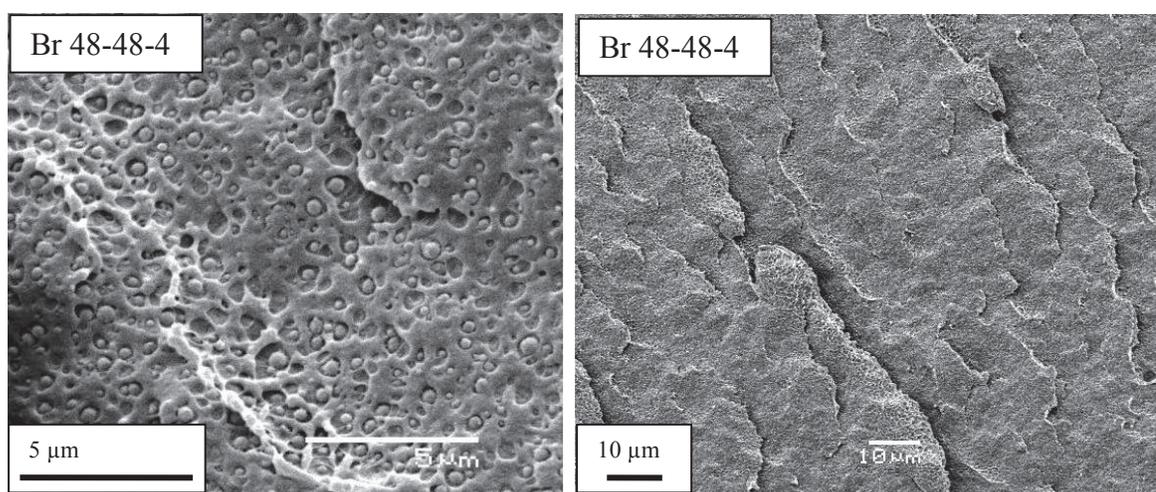


Figura 44. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados da formulação Br 48-48-4 (48/48/4% Poli-nylon/PEvirgem/PE-g-AM).

Quando se compara a blenda Pr 50-50 (PEAD pós-consumo e Poli-nylon) com a Br 50-50 (PEAD virgem e Poli-nylon), é visível a melhora de dispersão e homogeneidade. Isto foi possível por meio da interação dos grupos polares originados da degradação oxidativa no polímero pós-consumo com os grupos polares da poliamida.

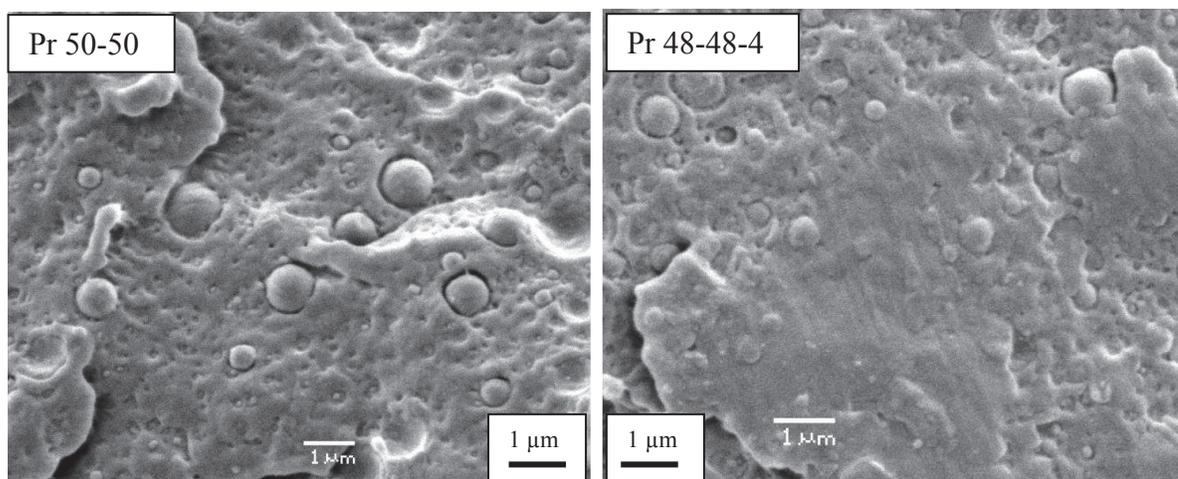


Figura 45. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das formulações Pr 50-50 (50/50% Poli-nylon /PEpós-consumo) e Pr 48-48-4 (48/48/4% Poli-nylon/PEpós-consumo/PE-g-AM).

Porém, os melhores resultados foram obtidos quando se incorporou o PE-g-AM. Isto se deve ao fato de que houve uma possível ligação covalente entre o anidrido maleico com os grupos polares da poliamida. Esta interação faz com que aumente a homogeneidade, apresentando tamanhos de domínios menores no sistema.

Muitos autores verificaram este mesmo comportamento. Blendas contendo PE e PA foram estudadas e as ações dos compatibilizantes, em geral, promovem esta alteração morfológica. Os autores Filippi *et al.* (2002); Jiang *et al.* (2003); Chiono *et al.* (2003); López-Quintana *et al.* (2003); Wei *et al.* (2005) são alguns exemplos que concluíram que os compatibilizantes atuam como redutores de tamanhos de domínios e homogeneizadores quando aplicados às blendas contendo PA e PE, além de promoverem interação entre as diferentes fases. Vallim *et al.* (2007) também verificaram esta melhora quando foi incorporado o PEAD pós-consumo às blendas de PA. Inclusive, os autores Coelho *et al.* (2010) verificaram que mesmo com argila organofílicas misturadas às blendas de PE e PA, a adição do compatibilizante PE-g-AM foi fundamental para obter estes mesmos resultados. Agrawal *et al.* (2008), como os outros autores, mostraram as “pontes” formadas entre os domínios e suas matrizes.

3.5.11 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram analisados os espectros de infravermelho de todas as formulações. Os espectros foram feitos a partir dos corpos de prova.

As figuras 46, 47, 48 e 49 mostram os espectros obtidos.

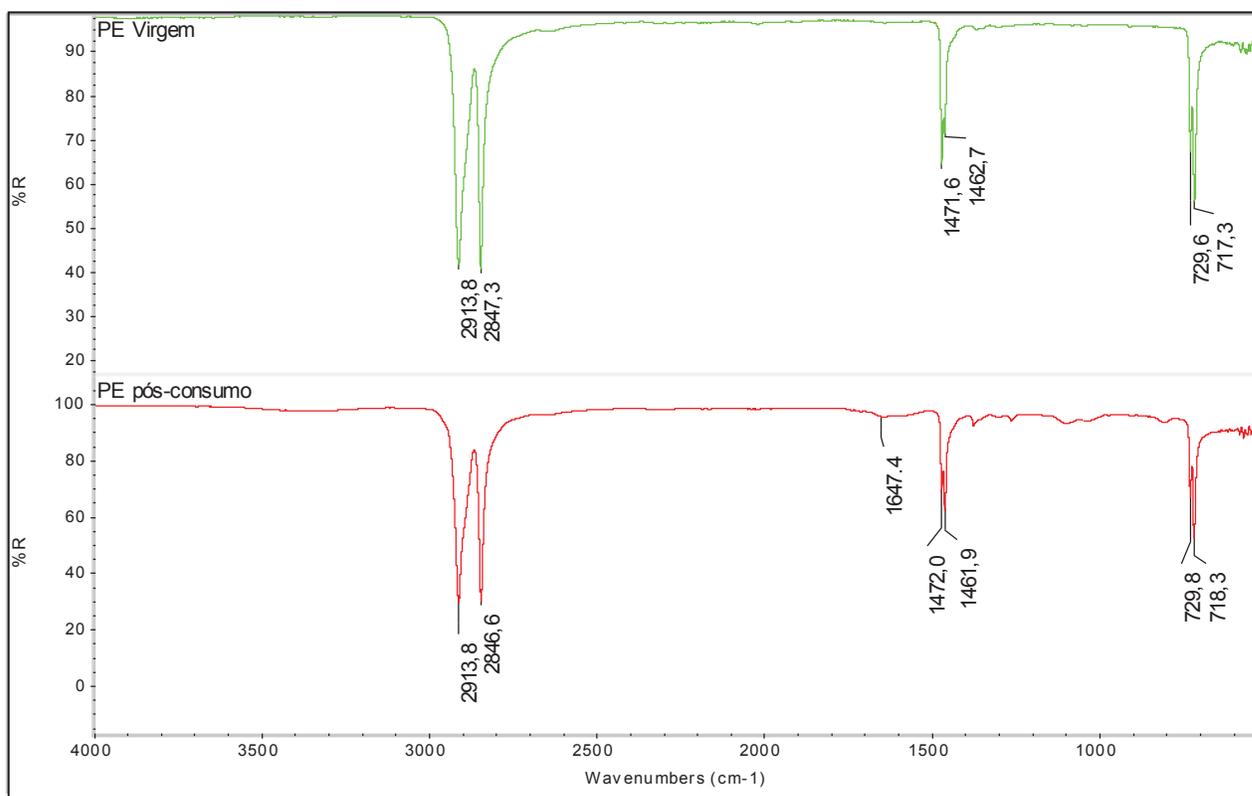


Figura 46. Espectro de FTIR-ATR do PE virgem (vermelho) e pós-consumo (azul).

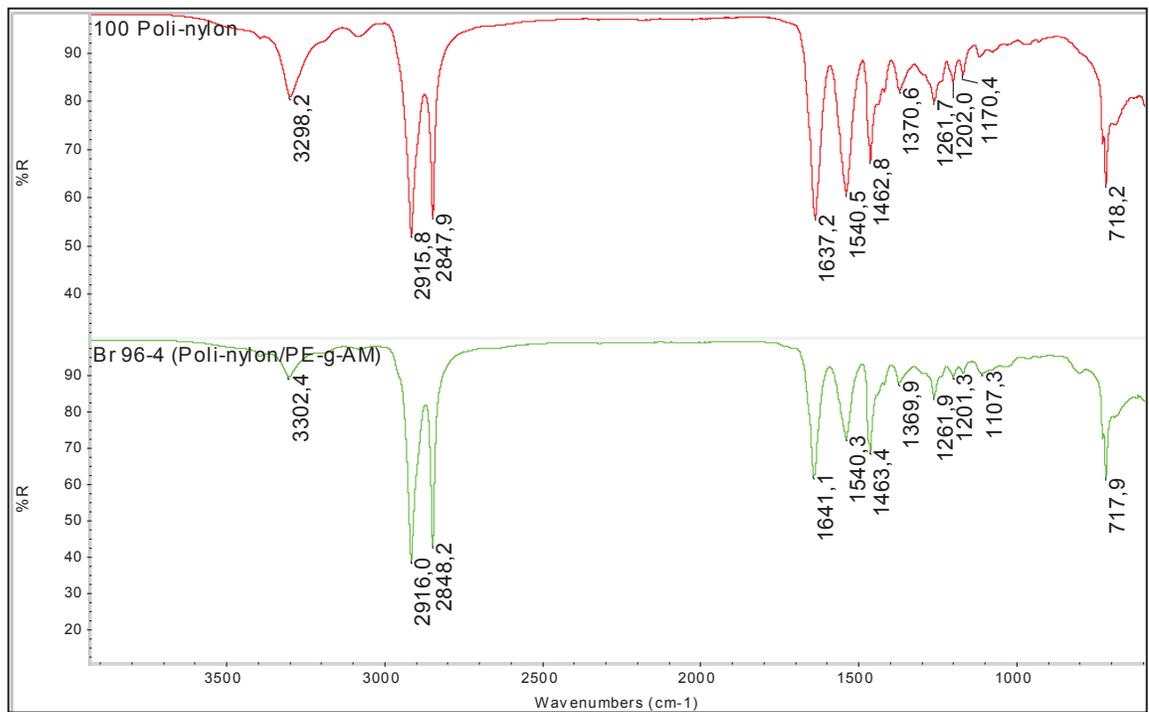


Figura 47. Espectro FTIR-ATR do 100 Poli-nylon (vermelho) e Br 96-4(verde).

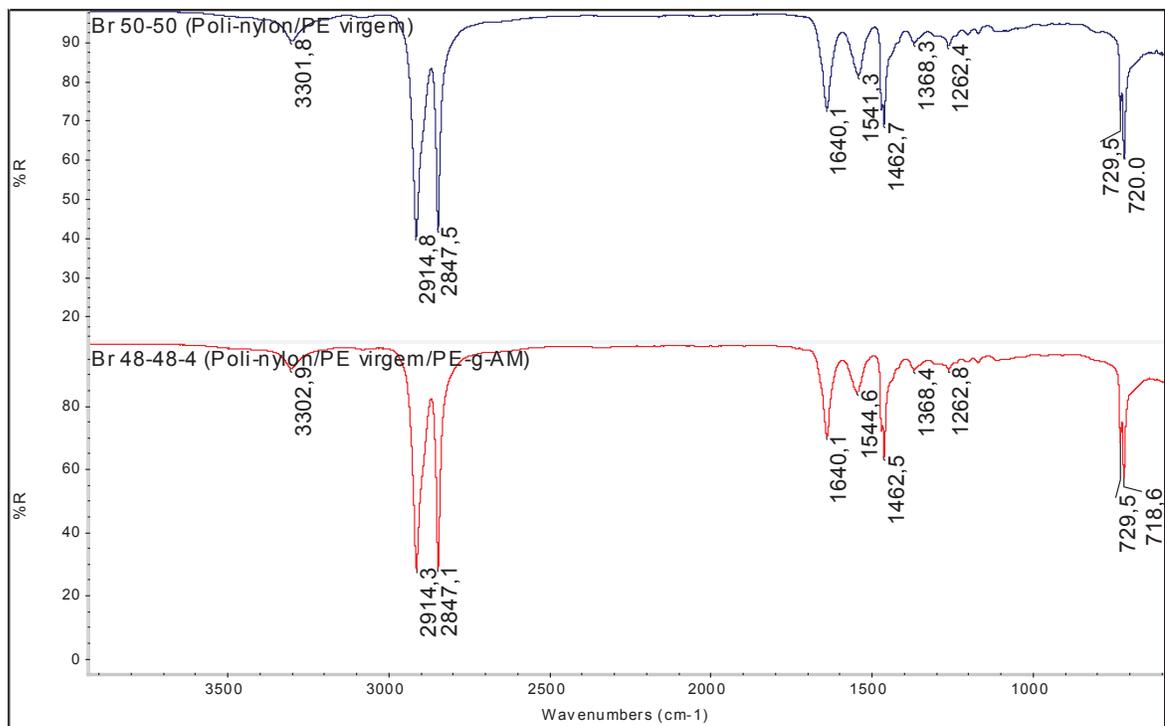


Figura 48. Espectro FTIR-ATR do Br 48-48-4 (vermelho) e Br 50-50 (azul).

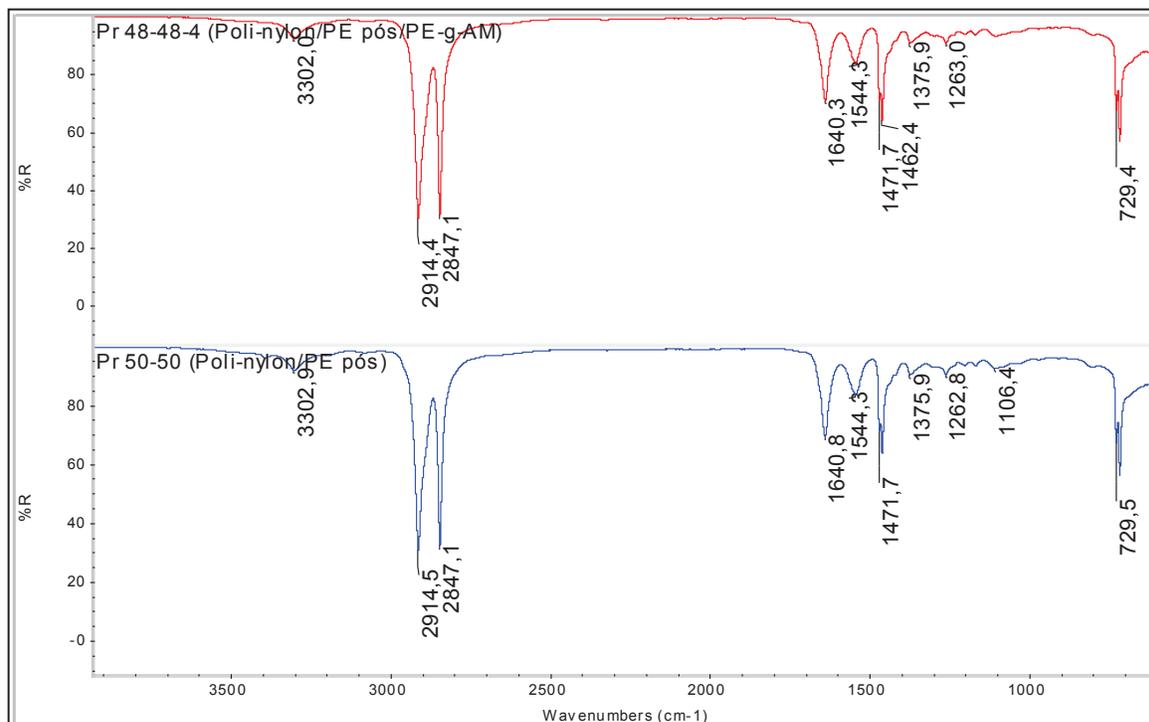


Figura 49. Espectro FTIR-ATR do Pr 48-48-4 (vermelho) e Pr 50-50 (azul).

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares. A espectroscopia de absorção no infravermelho utilizada foi na região do infravermelho médio (4000 e 400cm⁻¹) (CANEVAROLO, 2003).

Análises dos espectros obtidos por meio da absorção vibracional na região do infravermelho foram realizadas, a fim de verificar se surgiram bandas que evidenciem a interação tanto do anidrido maleico quanto dos grupos polares do PEADpc.

Ao contrário das outras técnicas que indicaram esta interação, os espectros obtidos não apresentaram alterações significativas ao se comparar as blendas com e sem CP. Apenas foi possível verificar a carbonila (~1647 cm⁻¹) no espectro do PEADpc (figura 46).

3.5.12 PEAD pós-consumo

Para obter boas propriedades com o PEAD pós-consumo, é necessário que sejam retiradas as contaminações, pois verificou-se uma grande quantidade de contaminante. Uma maneira de retirá-los seria colocar uma tela apropriada (espaçamentos menores) na extrusora, de modo que as contaminações sejam separadas do material. Estes contaminantes fazem com que o processo de extrusão não se estabilize devido à quebra de material e que tenha muita perda de material. A figura 50 mostra duas micrografias (tiradas por microscópio com aumento de 4x) do contaminante no interior do “espaguete” (massa polimérica fundida, por meio da extrusora, em que é modelada sob a forma de cilindros de aspecto semelhante ao “espaguete” e de diâmetro uniforme)

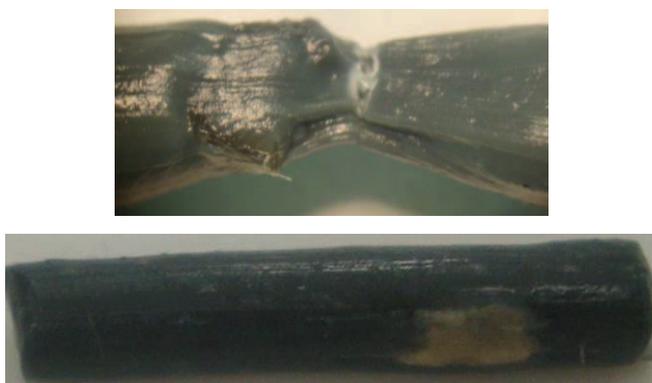


Figura 50. Micrografia, com aumento de 4x, do contaminante no interior do “espaguete”.

Para análise mecânica, os corpos de prova analisados foram previamente escolhidos, para que fosse possível avaliar suas propriedades sem contaminante.

O contaminante foi identificado pela análise de Infravermelho com Transformada de Fourier. A banda de absorção a 1029 cm^{-1} pode caracterizar celulose e a banda de 3318 cm^{-1} pode ser proveniente da molécula OH, contida na água. Neste espectro, encontraram-se as bandas de absorção da resina de polietileno ($2914, 2847\text{ cm}^{-1}$), pois este contaminante estava junto com o PEADpc.

De acordo com a biblioteca do software de infravermelho, o espectro de infravermelho se assemelha 82% do espectro do Chipboard, caracterizado por ser um papelão de baixa qualidade (figura 51).

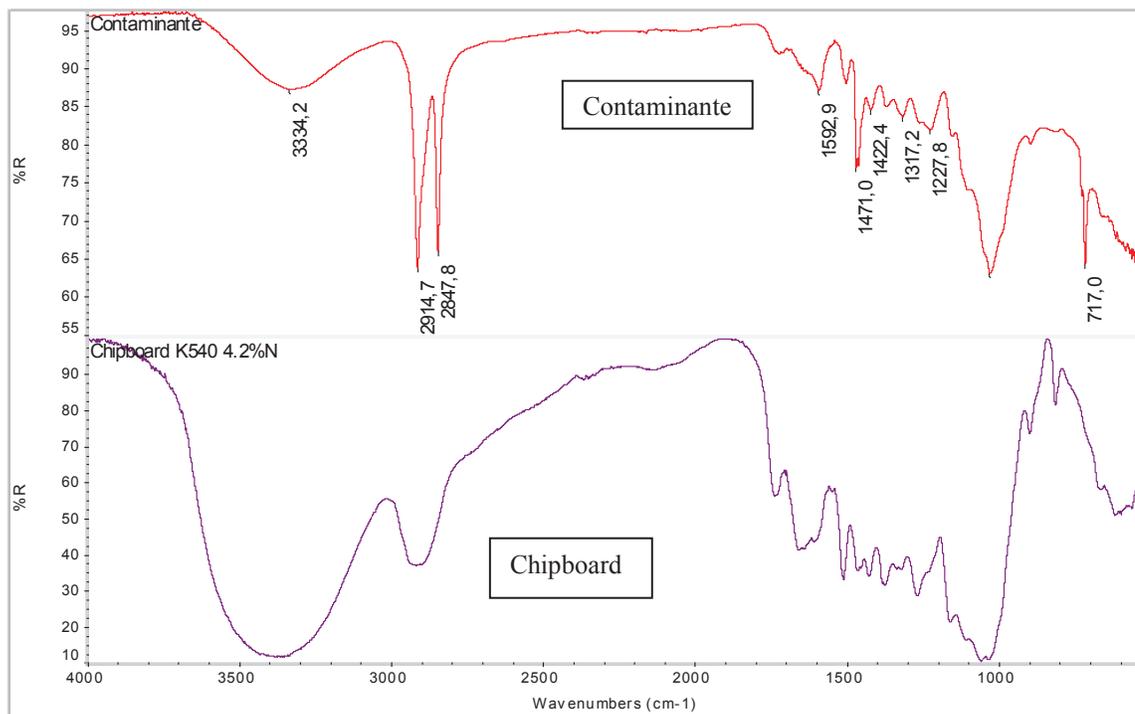


Figura 51. Espectro FTIR-ATR contaminante (vermelho) e do Chipboard (roxo).

CAPITULO 4 - CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos concluiu-se que é possível reprocessar embalagens multicamadas, contendo poliamida e polietileno, em extrusora mono-rosca, de modo a obter um novo material com maior valor agregado, melhorando suas propriedades mecânicas e sua homogeneização. As formulações que apresentaram os melhores desempenhos foram as que possuíam o compatibilizante com anidrido maleico (PE-g-AM). Porém, a adição do anidrido maleico nas blendas que continham o polímero pós-consumo (PEADpc) não alterou significativamente suas propriedades. No entanto, tais propriedades foram melhores nas blendas que o PEADpc estava presente, quando se comparou as blendas com o polietileno virgem e o polietileno pós-consumo.

Nos ensaios reológicos, as blendas que continham o polietileno virgem e o Poli-nylon apresentaram um aumento na viscosidade quando o compatibilizante (CP) PE-g-AM foi adicionado. Esta alteração pode ser devido à reação do anidrido maleico com grupos terminais amina e grupos amida da poliamida e da aderência do polietileno do CP ao polietileno da blenda, que resulta em um aumento de emaranhamentos macromoleculares no estado fundido e, conseqüentemente, no aumento da viscosidade. Porém, nas blendas que contêm o PEADpc, o acréscimo do CP com anidrido maleico não alterou significativamente suas viscosidades, pois é possível que os grupos polares originados da degradação oxidativa do polímero pós-consumo já tenham contribuído para o aumento dos entrelaçamentos macromoleculares devido à sua interação com grupos polares da poliamida.

Por meio da técnica de DSC, verificou-se que há redução da entalpia de cristalização da poliamida em todas as formulações quando é acrescentado o PE-g-AM. Sugere-se que a compatibilização com anidrido maleico dificulte a cristalização, pelo fato de ter a poliamida funcionalizada com anidrido maleico (PA-g-AM) na fase da poliamida. Por meio da técnica de TGA, observou-se que a adição de PE-g-AM nas blendas, em geral, não alterou significativamente as temperaturas de início de decomposição.

As micrografias obtidas ilustraram que as blendas que não continham CP exibiram distribuições irregulares dos domínios, tendo formas e tamanhos distintos. Foi

evidente a falta de aderência devido aos vazios formados entre os domínios e suas matrizes. Este comportamento é típico das morfologias de blendas incompatíveis e imiscíveis. Porém, os compatibilizantes fizeram com que os tamanhos dos domínios diminuíssem significativamente, além serem melhores dispersos. Quando se compara a blenda Pr 50-50 (PEAD pós-consumo e Poli-nylon) com a Br 50-50 (PEAD virgem e Poli-nylon), é visível a melhora de dispersão e homogeneidade, isto pode ter sido possível por meio da interação dos grupos polares do polímero pós-consumo com os da poliamida.

As propriedades de tração das blendas, em geral, foram melhores quando se adicionou PE-g-AM. Porém, nas blendas que possuíam PEADpc, a adição de PE-g-AM mostrou-se desnecessária. Para as formulações sem PE-g-AM, as seguintes blendas foram comparadas: 100% de embalagem aglutinada (100 Poly-nylon); 50% de embalagem e 50% de PEAD virgem (Br 50-50); e 50% de embalagem e 50% de PEADpc (Pr 50-50). Analisando estas três amostras, foi possível verificar que as blendas que possuíam o PEADpc apresentaram propriedades mecânicas superiores em termos de tensão na força máxima, alongamento máximo, módulo de elasticidade e tensão na ruptura. Os resultados de flexão mostraram que as propriedades mecânicas nas blendas contendo o PEADpc foram superiores, tendo um aumento na tensão na força máxima (MPa) e módulo (MPa).

CAPÍTULO 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação, bem como informações citadas na literatura novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, sugerimos:

- Como minimizar os contaminantes no pós-consumo.
- Estudo sensorial da recuperação de embalagens pós-consumo.
- Estudo das propriedades do material polimérico obtido da reciclagem de embalagens com maior variedade de polímeros.
- Ensaio de adesão e molhabilidade, medindo o ângulo de contato das blendas.
- Quantificar a adição do compatibilizante, a fim de definir a porcentagem adequada para cada blenda.
- Efeito da cristalização das blendas.
- Avaliação técnico-econômica do processo.
- Comparação das propriedades das blendas obtidas preparadas em extrusora dupla-rosca.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004:2004. Resíduos sólidos – Classificação

AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MELO, T. J. A. Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros**, v. 18, p. 152-157, 2008.

AIT-KADI, A.; BOUSMINA, M.; YOUSEFI, A. A.; MIGHRI, F. High Performance Structured Polymer Barrier Films Obtained From Compatibilized Polypropylene/Ethylene Vinyl Alcohol Blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, p. 1114–1121, 2007.

Albano, C.; Oropeza, L.; Caballero, A. Polyamide-6/high-density polyethylene blend using recycled high-density polyethylene as compatibilizer: morphology, mechanical properties, and thermal stability. **Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela**, v.18, p. 103 – 118, 2003.

AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização óptica, morfológica e mecânica de hidrogéis de poliacrilamida com material eletro-óptico confinado: polímero condutor e cristais líquidos**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2005. Dissertação (Mestrado).

ARMAT, R.; MOET, A. Morphological origin of toughness in polyethylene-nylon-6 blends. **Polymer**, v. 34, p. 977-985, 1993.

ARES, A.; SILVA, J.; MAIA, J. M.; BARRAL, L.; ABAD, M. J. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends. **Rheologica Acta**, v. 48, p. 993–1004, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS, ABRE. Dados do mercado 2010. Disponível em <http://www.abre.org.br/centro_dados.php>. Acesso em 28 de junho de 2011.

BADEKA, A.; GOULAS, A. E.; ADAMANTIADI, A.; KONTOMINAS, M. G. Physicochemical and Mechanical Properties of Experimental Coextruded Food-Packaging Films Containing a Buried Layer of Recycled Low-Density Polyethylene. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 2426-2431, 2003.

BERGER, K. R. A. **Brief History of Packaging**. Florida: The Agricultural and Biological Engineering Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. 2005. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu>>. Acesso em: 8 set. 2012.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCAR. São Carlos, 2000.

CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. Artliber Editora, São Paulo, 2006.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, 2003.

CAPELINI, M. **Potencialidade e aplicação da prevenção de resíduos de embalagens: abordagem sobre o projeto do produto e o consumo**. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Tese (Doutorado).

CHIONO, V.; FILIPPI, S.; YORDANOV, H.; MINKOVA, L.; MAGAGNI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene–glycidylmethacrylate copolymer.. **Polymer**, v.44, p. 2423–2432, 2003.

CHYTIRI, S.; GOULAS, A. E.; BADEKA, A.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Volatile and non-volatile radiolysis products in irradiated multilayer coextruded food-packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, p. 1264–1273, 2005.

CHYTIRI, S.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, p. 416–423, 2006.

CHYTIRI, S.; GOULAS, A. E.; BADEKA, A.; RIGANAKOS, K. A.; PETRIDIS, D.; KONTOMINAS, M. G. Determination of radiolysis products in gamma-irradiated multilayer barrier food packaging films containing a middle layer of recycled LDPE. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 1039– 1045, 2008.

COELHO, P. H. S. L. **Estudo do efeito de compatibilização de Argilas Organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010. Dissertação (Mestrado)

COLBEAUX, A.; FENOUILLOT, F.; GERARD, JEAN-F.; TAHA, M.; WAUTIER, H. Compatibilization of a Polyolefin Blend Through Covalent and Ionic Coupling of Grafted Polypropylene and Polyethylene. II. Morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2237–2244, 2004

COLBEAUX, A.; FENOUILLOT, F.; GERARD, JEAN-F.; TAHA, M.; WAUTIER, H. Compatibilization of a Polyolefin Blend Through Covalent and Ionic Coupling of Grafted Polypropylene and Polyethylene. I. Rheological, thermal, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 312–320, 2005.

COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends**, Technomic, Lancaster, 1991.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 1-13, 2003.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Dissertação (Mestrado).

DADOS DE MERCADO. ABRE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. **Estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem**. 2010. Disponível em <http://www.abre.org.br/centroinfo/dados_2011.pdf> Acesso: em 8 set. 2012.

DINTCHEVA, N. T.; JILOV, N.; LA MANTIA, F. P. Recycling of plastics from packaging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, p. 191-203, 1997.

FERREIRO, V.; DEPECKER, C.; LAUREYNS, J.; COULON, G. Structures and morphologies of cast and plastically strained polyamide 6 films as evidenced by confocal Raman microspectroscopy and atomic force microscopy. **Polymer**, v. 45, p. 6013-6026, 2004.

FILIPPI, S.; CHIONO, V.; POLACCO, G.; PACI, M.; LILIYA MINKOVA, I.; MAGAGNINI, P. Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, Ethylene/Acrylic Acid Copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, p. 1512–1525, 2002.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros**, v. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.

HUANG, CHI-H.; WU, JIANN-S.; HUANG, CHUN-C.; LIN LI-S. Morphological, Thermal, Barrier and Mechanical Properties of LDPE/EVOH Blends in Extruded Blown Films. **Journal of Polymer Research**, v. 11, p. 75–83, 2004.

JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes. **Polymer**, v. 44, p. 2411–2422, 2003.

KIM, D.; KIM, S. W. Barrier Property and Morphology of Polypropylene/Polyamide Blend Film. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 776-782, 2003.

LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2409–2420, 2004.

LA MANTIA, F.P.; MONGIOVÌ, C. Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized nylon 6/polypropylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, p. 337-342, 1999.

LEE, S. Y.; KIM, S. C. Effect of Compatibilizer on the Crystallization, Rheological, and Tensile Properties of LDPE/EVOH Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 1245–1256, 1998.

LOPES, C. M. A., FELISBERTI, M. I. Composite of Low-Density Polyethylene and Aluminum Obtained from the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3183-3191, 2006.

LÓPEZ-QUINTANA, S.; ROSALES, C.; GOBERNADO-MITRE, I.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. Effect of b-irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends. **Polymer**, v.45 p.8041–8050, 2004

MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. Editora Edgard Blucher . São Paulo, 2005, p.135-147.

MARECHAL, P.; COPPENS, G.; LEGRAS, R.; DEKONINCK, J. M. Amine/Anhydride Reaction versus Amide/Anhydride Reaction in Polyamide/Anhydride Carriers. **Journal of Polymer Science: Part A**. v. 33, p. 757-766, 1995.

MARK, F.H.; BIKALES, T.M.; BERGER, C.G.O.; MERGES, G.; WILEY, J.; SONS. **Encyclopedia of Polymer Science e Engineering**, 2^a Ed. New York , v.12, 1989.

MARSH, R.; GRIFFITHS, A. J.; WILLIAMS, K. P.; EVANS, S. L. Thermal degradation of polyethylene film materials due to successive recycling. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: **Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 220, p. 1099-1108, 2006.

MBAREK, S.; JAZIRI, M.; CHALAMET, Y.; ELLEUCH, B.; CARROT, C. Dispersed phase morphology and fractionated crystallization of high-density polyethylene in PET/HDPE blends. **International Journal of Material Forming**, v. 2, p. 15–24, 2009.

MEIER-HAACK, J.; VALKO, M.; LUNKWITZ, K.; BLEHA, M. Microporous membranes from polyolefin-polyamide blend materials. **Desalination**, v. 163, p. 215-221, 2004.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Dissertação (Mestrado).

NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; DE LUCA, S.; VITTORIA, V.; CAMINO, G. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, Issue 2, p. 239-247, 2001.

PATTANAKUL, C.; SELKE, S.; LAI, C.; MILTZ, J. Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, p. 2147–2150, 1991.

PIRINGER, O. G., BANER, A. L. **Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals**. Second Edition. O.G. Piringer and A.L. Baner, Weinheim 2008. Cap. 10: **permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures**, p. 297-347.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS - Versão Preliminar para consulta pública, Brasília, Setembro de 2011

RABELO, M. **Aditivação de Polímeros**. Ed. Artliber, São Paulo, 2011.

ROEDER, J.; OLIVEIRA, R. V. B.; GONÇALVES, M. C.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains. **Polymer Testing**, v. 21, p. 815–821, 2002.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. CETEA/ITAL, Campinas, 2002.

SANTOS, R. C. **Caracterização Vibracional e térmica de blendas de LDPE e m-LLDPE**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Dissertação (Mestrado).

SCAFFARO, R.; LA MANTIA, F. P.; CANFORA, L.; POLACCO, G. Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene–acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. **Polymer**, v.44, p. 6951–6957, 2003

TASDEMIR, M.; YILDIRIM, H. Achieving Compatibility in Blends of Low-Density Polyethylene/Polyamide-6 with Addition of Ethylene Vinyl Acetate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1748–1754, 2001.

UTRACKI, L.A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Hanser, Munich, 1989.

VALLIM, M. R., **Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Tese (Doutorado).

WEI, Q.; CHIONNA, D.; PRACELLA, M. Reactive Compatibilization of PA6/LDPE Blends with Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, p. 777–786, 2005.

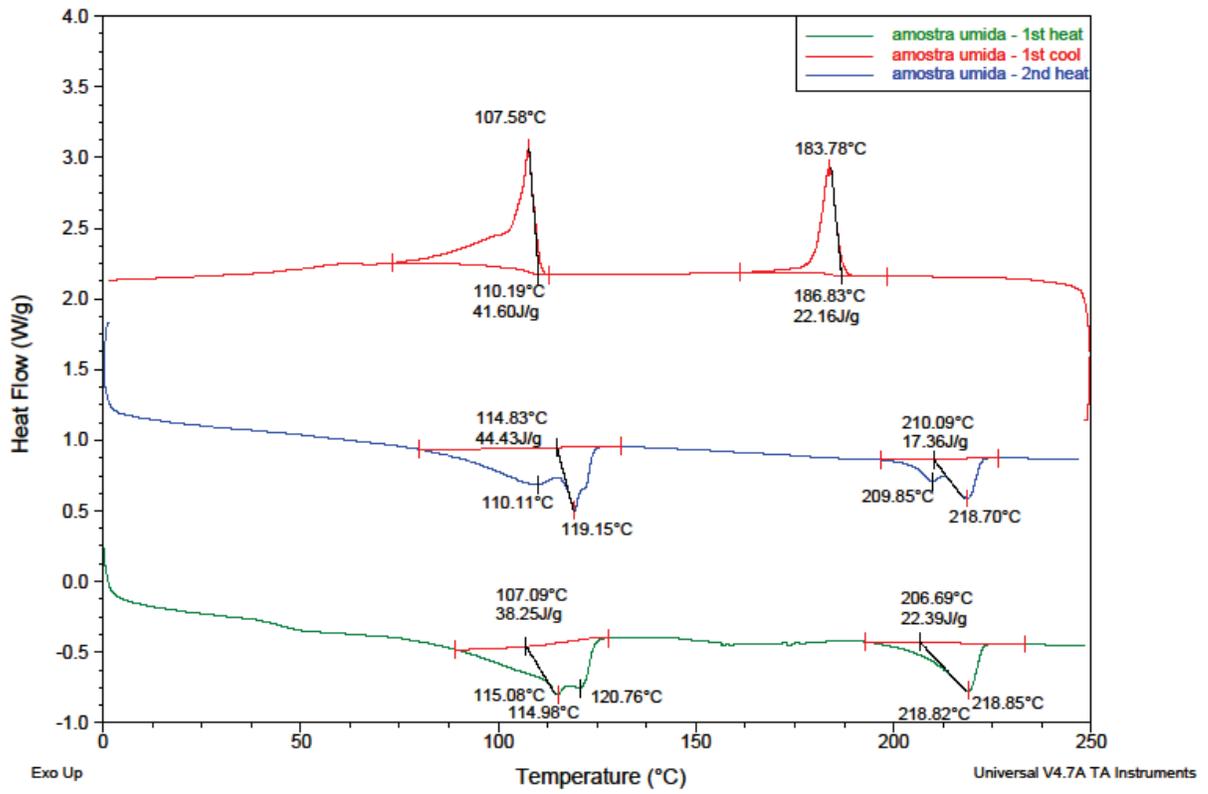
WU, S.; CHI, B.; YAN, H.; SHEN, J. A Study of LLDPE Functionalized through Ultraviolet Irradiation and Interfacial Interaction of PA66/Functionalized LLDPE Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 2029–2032, 2006.

WYSER, Y.; LETERRIER, Y.; MÅN^ÁSON, J. A. E. Effect of Inclusions and Blending on the Mechanical Performance of Recycled Multilayer PP/PET/SiO_x Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 910–918, 2000.

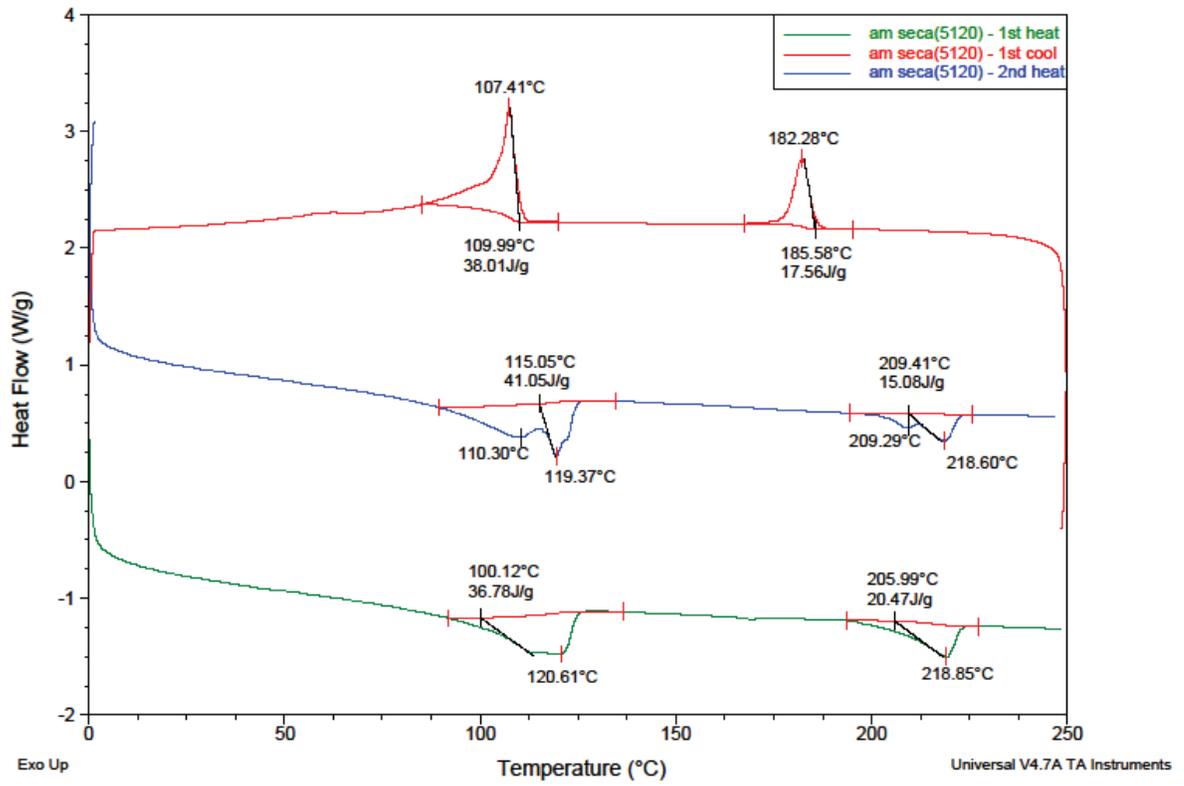
YORDANOV, HR.; MINKOVA, L. Microhardness and thermal stability of compatibilized LDPE/PA6 blends. **European Polymer Journal**, v. 39 p. 951–958, 2003.

YORDANOV, CHR.; MINKOVA, L. Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 527–534, 2005.

APÊNDICE A – CURVAS DE DSC

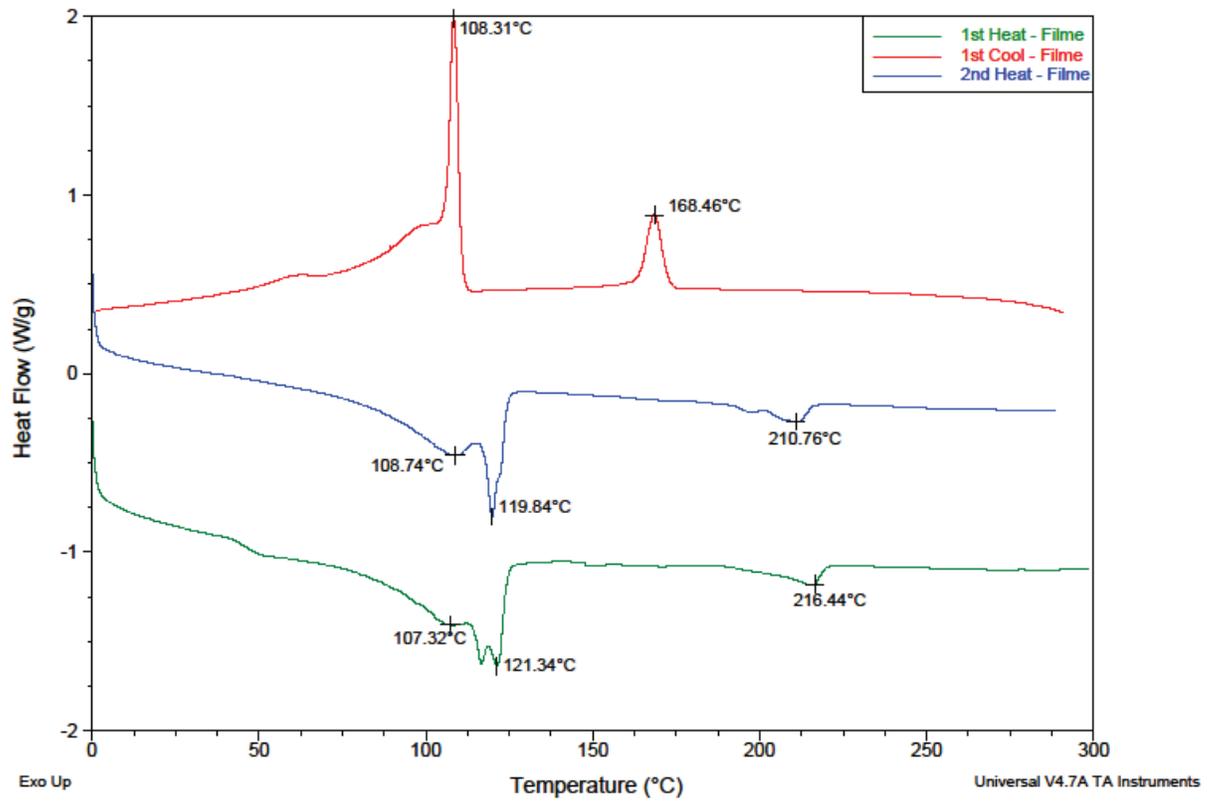


Anexo 1. Curva de DSC das amostras antes do processo de secagem



A

nexo 2. Curva de DSC das amostras depois do processo de secagem



Anexo 3. Curva de DSC da embalagem (Poli-nylon)

APÊNDICE B – Valores de viscosidade em cada taxa de cisalhamento para todas as formulações

PEAD virgem		PEADpc	
Rate (1.s ⁻¹)	Visc. (Pa-s)	Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)
997.23	338.5	997.23	168.9
754	498.1	754	198.3
498.61	745.2	498.61	244.9
255.39	1156.2	255.39	344.1
97.29	1930.2	97.29	546.3
72.97	2220.8	72.97	628
48.65	2636.7	48.65	742.9
24.32	3612.8	24.32	1019.7
9.73	4783	9.73	1481
7.3	5276.7	7.3	1618.6
4.86	6895.3	4.86	1942.3
1.22	15344.6	1.22	3496.2
997.23	369.8	997.23	168.9

100 Poli-nylon		Br 96-4		Br 50-50		Br 48-48-4	
Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)	Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)	Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)	Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)
997.23	239.3	997.23	304.6	997.23	311.4	997.23	377.6
754	266.8	754	360	754	348.8	754	448.6
498.61	328.7	498.61	465.7	498.61	433.1	498.61	579.3
255.39	474.6	255.39	691.8	255.39	598.6	255.39	860.7
97.29	744.2	97.29	1206.7	97.29	893.8	97.29	1503.9
72.97	843.5	72.97	1405	72.97	1020.1	72.97	1778.4
48.65	1027.8	48.65	1762.7	48.65	1238.7	48.65	2230.3
24.32	1522.3	24.32	2544.5	24.32	1797.3	24.32	3177.8
9.73	2593.7	9.73	4078.9	9.73	3157.3	9.73	4956.2
7.3	3038.1	7.3	4758.8	7.3	3853.6	7.3	5539.3
4.86	3829.9	4.86	5778.5	4.86	5051.8	4.86	6656.9
1.22	7950.7	1.22	10877.2	1.22	10492.1	1.22	12439.1
997.23	219	997.23	295.9	997.23	310.4	997.23	364.8

Pr 50-50		Pr 48-48-4	
Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)	Rate (1/s)	Visc. (Pa-s)
997.23	219.8	997.23	213.4
754	254.1	754	254.1
498.61	322.2	498.61	326.4
255.39	467.4	255.39	483.7
97.29	795.3	97.29	813.4
72.97	934.3	72.97	938.8
48.65	1154.2	48.65	1136.3
24.32	1600.4	24.32	1563.6
9.73	2400.5	9.73	2379.4
7.3	2780.4	7.3	2622.2
4.86	3491.7	4.86	3204.9
1.22	4073.6	1.22	5827.1
997.23	207.9	997.23	216.3

