



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**BLENDAS DE POLIAMIDA RECICLADA E POLIETILENO
PROVENIENTE DA RECUPERAÇÃO DE
EMBALAGENS MULTICAMADAS**

TESE DE DOUTORADO

Cassiane Desiderá

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

CAMPINAS

2007

“ Estamos diante de um momento crítico na história da Terra, numa época em que a humanidade deve escolher o seu futuro. À medida que o mundo torna-se cada vez mais interdependente e frágil, o futuro enfrenta, ao mesmo tempo, grandes perigos e grandes promessas. Para seguir adiante, devemos reconhecer que, no meio da uma magnífica diversidade de culturas e formas de vida, somos uma família humana e uma comunidade terrestre com um destino comum. Devemos somar forças para gerar uma sociedade sustentável global baseada no respeito pela natureza, nos direitos humanos universais, na justiça econômica e numa cultura da paz. Para chegar a este propósito, é imperativo que nós, os povos da Terra, declaremos nossa responsabilidade uns para com os outros, com a grande comunidade da vida, e com as futuras gerações(...)

(...) Que o nosso tempo seja lembrado pelo despertar de uma nova reverência face à vida, pelo compromisso firme de alcançar a sustentabilidade, a intensificação da luta pela justiça e pela paz, e a alegre celebração da vida.”

(A Carta da Terra, 2004)

***Dedico este trabalho à minha família,
e, em especial, aos meus amores....
...Dusolina, Sivanil e Lucimara.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Maria Isabel Felisberti pela orientação.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À Rhodia S.A., à Mercoplás e Tetra Pak pelo fornecimento dos polímeros.

Ao professor Marco-Aurélio de Paoli pela disponibilização dos equipamentos.

À professora Inêz Valéria Pagotto Yoshida pela disponibilidade em sanar dúvidas.

Aos professores Renato Atílio Jorge, Marcelo Ganzarolli de Oliveira e Celso Bertran pelo auxílio nos estágios docentes.

Ao Divino pelo auxílio e confiança no laboratório de ensino.

Às técnicas Raquel, Diva, Márcia, Léa e, em especial, Simone, Fabiana e Soraya.

Ao Daniel pela ajuda na operação do microscópio e por me preparar e amparar para a apresentação no ISFR 2005.

Ao pessoal da Unicamp... Manuela, Juliana, Emerson, Natália, Mariana, Fabiana, Maria Cecília, Viviane, Renato, Clodoaldo, Lilian, Sabrina, Tatiana, Walmir, Virgínia, Caio, Rose, Ícaro, Michelle, Geovanna e, claro que não podia faltar a Bel da CPG!

Aos meus “amigos de fé e irmãos camaradas”... Márcia Valéria, André, Grazielle, Antonio Carlos, Reinilson, Marcelo, Tiago, Ruth, Paulinha, Hugo, Ludmila e Renata.

À Regina e ao Luquinha.... importantíssimos na reta final !!!!!

Aos meus tios Mafalda e Sérgio..... a minha eterna gratidão.

E, finalmente, aos principais responsáveis pelo término desta, e de tantas outras etapas.....Du, Vani e Maroca!

CURRÍCULO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA DOS MATERIAIS - 2003

UFSCAR - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

BACHAREL EM QUÍMICA - 2001

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TÉCNICO EM QUÍMICA - 1995

ETECAP - ESCOLA TÉCNICA ESTADUAL "CONSELHEIRO ANTÔNIO PRADO"

PRINCIPAIS TRABALHOS PUBLICADOS

CAPITULO DE LIVRO PUBLICADO

Desiderá, C., Felisberti, M.I., PA-66/PEAI Blends from Recycled Waste. In: *Feedstock Recycling of Plastics*, Universitätsverlag Karlsruhe (ed.), Karlsruhe, p. 495-501, 2005.

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Prado, M.P.; Torres, Y. R.; Berlinck, R. G. S.; Desiderá, C.; Sanches, M. A.; Craveiro, M. V.; Hadju, E.; Rocha, R. M. da; Santelli, G. M. Machado. "Effects of Marine Organisms Extracts on Microtubule Integrity and Cell Cycle Progression in Cultured Cells". *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 313, 125-137, 2004.

ARTIGOS DE CONGRESSOS

Monteiro, N. K., Desiderá, C., Felisberti, M. I. "Obtenção de Elastômero Termoplástico a partir de Resíduos de Embalagens Multicamadas e AES". In: *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu - PR, 2006.

Desiderá, C., Felisberti, M.I. "Blendas de Poliamida 6,6 e Polietileno Funcionalizado". In: *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Águas de Lindóia - SP, 2005.

Desiderá, C., Felisberti, M. I. "Mechanical Properties of Blends of Polyamide-66 and Polyethylene with Aluminium". In: *X International Macromolecular Colloquium*, Gramado - RS, 2004.

Desiderá, C., Felisberti, M. I., "Reactive Blending of Recycled Polyamide-66 and Functionalized Polyethylene". In: *PPS 2004 Americas Regional Meeting*, Florianópolis - PR, 2004.

Desiderá, C.; Alves, S. S.; Zuin, A.; Felisberti, M. I. "Compósitos Termoplásticos Contendo Alumínio Particulado - Uma Alternativa para Reutilização de Resíduos de Embalagens Multicamadas". In: *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto Alegre - RS, 2004.

Desiderá, C; Zanin, M.; Logarezzi, A. "Avaliação das Propriedades Mecânicas de Compostos de Poliestireno de Alto Impacto Reciclado e Resíduos de Serrarias para Aplicação na Construção Civil". In: *III Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis*, São Carlos - SP, 2003.

Zanin, M.; Desiderá, C.; Logarezzi, A.; Corrêa, C. A. "Sistematização do Uso de Resíduos de Serrarias e Potencialidade de Aplicação". In: *XI Encontro Nacional do Ambiente Construído*, Foz do Iguaçu - PR, 2002.

OUTROS

- Estágio de Docência na disciplina QF 732 – Físico-Química Experimental II, no período de 03/2006 a 07/2006 no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
- Atividade Supervisionada de Apoio à Docência na disciplina QF 531 – Físico Química II, no período de 03/2004 a 07/2004 no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
- Atividade Supervisionada de Apoio à Docência na disciplina QF 431 – Físico Química I, no período de 08/2004 a 01/2005 no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

RHODIA S.A. - Centro de Pesquisas de Paulínia

Estagiária em Desenvolvimento de Métodos Analíticos Quantitativos - 01/1995 à 12/1995.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0682538628605270>

RESUMO

Blendas de poliamida e polietileno são exemplos de misturas imiscíveis e incompatíveis. Entretanto, a compatibilidade pode ser alcançada adicionando-se compatibilizantes ou promovendo a mistura reativa. Neste projeto teve-se como objetivo o preparo e a caracterização de blendas de poliamida-66 reciclada (rPA-66) e diferentes polietilenos, incluindo materiais virgens e reciclados: 1) vPEBD - polietileno de baixa densidade virgem, 2) vEMAA - poli(etileno-co-ácido metacrílico) virgem, 3) rPEBD - uma mistura reciclada contendo PEBD e EMMA, e 4) PEAI - uma mistura reciclada contendo PEBD, EMMA e alumínio particulado. As blendas foram preparadas em extrusora dupla rosca e os corpos de prova, obtidos por injeção, foram caracterizados por análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ensaios de solubilidade seletiva, índice de fluidez (IF) e testes mecânicos de tração e de resistência ao impacto. Foi constatada a formação de um copolímero de enxertia (PE-*g*-rPA66) gerado *in situ* durante o processamento, o qual promoveu uma maior adesão interfacial para as blendas rPA-66/vEMAA, rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI em relação à blenda rPA-66/vPEBD. A degradação prévia sofrida pelos polímeros reciclados (rPEBD e PEA) durante sua vida útil e etapas de reciclagem, mostrou ser um fator importante para a obtenção do copolímero de enxertia. Em especial, o PEA apresenta a maior susceptibilidade à degradação devido ao efeito catalítico das partículas de alumínio, fator este que levou a maior formação do copolímero PE-*g*-rPA-66 em relação aos outros polietilenos. De maneira geral, as blendas apresentaram resistência ao impacto e deformação na ruptura superiores às da poliamida e estabilidade térmica superior a do polietileno.

ABSTRACT

BLEND OF RECYCLED POLYAMIDE AND POLYETHYLENE RECOVERED FROM MULTILAYER PACKING WASTE

Polyamide and polyethylene blends are examples of immiscible and incompatible systems. However, the compatibility can be reached adding compatibilizer to the system or promoting the reactive blending. The aim of this work was to prepare and characterize blends of recycled polyamide-66 (rPA-66) with different grades of polyethylenes, including virgin and recycled materials obtained from recovered multilayer packaging: 1) vLDPE - virgin low density polyethylene, 2) vEMAA - virgin ethylene-methacrylic acid copolymer (EMAA), 3) rLDPE - a recycled mixture of two polymers: LDPE and EMMA and 4) PEAI - a mixture of three materials: LDPE, EMMA and aluminum particles. The blends were prepared in a twin screw extruder and characterized by dynamic-mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy (FTIR), solubility tests, melt flow index (MFI) and impact and tensile tests. The grafted copolymer (PE-*g*-rPA66) was generated *in situ* during the processing. This copolymer provided higher interfacial adhesion of rPA-66/EMAA, rPA-66/rLDPE and rPA-66/PEAI blends in comparison with the PA-66/vLDPE blend. The previous degradation suffered by the recycled polymers (rLDPE and PEA) in their useful life and the recycling stages, as well their higher susceptibility to the thermal degradation in the processing step, seems to be an important factor for obtaining the grafted copolymer (PE-*g*-rPA66). The aluminum particles accelerated the LDPE degradation and also improved the grafting copolymerization in comparison with others polyethylenes. In general, the blends showed higher impact strength and elongation at break than polyamide and higher thermal stability than polyethylene.

SUMÁRIO

SIGLAS E ABREVIACÕES	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
INTRODUÇÃO	1
1 Consumo e Reciclagem de Plásticos no Brasil	3
1.1 Reciclagem das Embalagens Multicamadas	6
2 Blendas Poliméricas	8
2.1 Miscibilidade e Compatibilidade	9
2.2 Blendas de Poliamida (PA) e Polietileno (PE)	13
2.2.1 Efeito da Degradação de Poliolefinas na Compatibilização de blendas com Poliamidas	16
3 Compósitos Poliméricos	19
3.1 Natureza da Adesão Polímero/Metal	21
3.2 Polímeros Modificados com Metais	22
3.2.1 Blendas de Termoplásticos e Polietileno de Baixa Densidade Contendo Partículas de Alumínio (PEAl)	25
OBJETIVOS	27
PARTE EXPERIMENTAL	28
4 Materiais	28
5 Métodos	29
5.1 Processamento das Blendas	29
5.1.1 Extrusão e Injeção	30
5.2 Caracterização das Blendas	31
5.2.1 Análise dinâmico mecânica (DMA)	31
5.2.2 Análise Morfológica	31
5.2.3 Ensaio de Solubilidade Seletiva	32
5.2.3.1 Teste de Molau	32
5.2.3.2 Medidas de Turbidez	32

5.2.3.3 Extração	32
5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
5.2.5 Degradação Termoxidativa	34
5.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)	35
5.2.7 Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto e de Tração	35
5.2.8 Índice de Fluidez (IF)	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6 Aspecto Visual	37
7 Análise Dinâmico-Mecânica e Morfológica	38
8 Formação do Copolímero	55
9 Estrutura Cristalina e Comportamento Térmico	65
9.1 Difração de Raios-X e Calorimetria Exploratória Diferencial	65
9.2 Estabilidade Termoxidativa dos Polietilenos	76
9.3 Estabilidade Térmica - Análise Termogravimétrica	80
10 Comportamento Mecânico	88
CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

SIGLAS E ABREVIações

ABS	Poli(acrilonitrila- <i>co</i> -butadieno- <i>co</i> -estireno)
ΔH_c	Entalpia de Cristalização
ΔH_f	Entalpia de Fusão
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
EGMA	Poli(etileno- <i>co</i> -metacrilato de glicidila)
EMAA	Poli(etileno- <i>co</i> -ácido metacrílico)
EPDM	Poli(etileno- <i>co</i> -propileno- <i>co</i> -2-etilideno-5-norboneno)
EVA	Poli(etileno- <i>co</i> -acetato de vinila)
Exo	Exotérmico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IC	Índice de Carbonila
IF	Índice de Fluidez
iPP	Polipropileno Isotático
IR	Índice de Reciclagem
IRPM	Indústria de Reciclagem Mecânica de Plásticos
MAH	Anidrido maleico
NR	Borracha Natural
PA	Poliamida
PA-6	Poliamida-6
PA-66	Poliamida-66
PE	Polietileno
PE-AA	Poli(etileno- <i>co</i> -ácido acrílico)
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEAD- <i>g</i> -MAH	Polietileno de Alta Densidade enxertado com anidrido maleico
PEAI	Mistura Reciclada de PEBD + EMMA + 15% em massa de AI
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBD-AM	Polietileno de Baixa Densidade funcionalizado com anidrido maleico
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear

PE- <i>g</i> -PA	Copolímero de Enxertia obtido entre as cadeias do Polietileno e da Poliamida
PE- <i>g</i> -rPA66	Copolímero de Enxertia obtido entre as cadeias do Polietileno e da Poliamida-66 reciclada
PEPI	Poli(epicloridrina)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
phr	Partes por cem de resina
PP	Polipropileno
PP-AA	Poli(propileno-co-ácido acrílico)
PS	Poli(estireno)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
rPA-66	Poliamida-66 Reciclada
rPEBD	Polietileno de Baixa Densidade Reciclado
SEBS- <i>g</i> -MA	Terpolímero poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno funcionalizado com anidrido maleico
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T _c	Temperatura de Cristalização
T _f	Temperatura de Fusão
T _g	Temperatura de Transição Vítreia
TG	Análise Termogravimétrica
u.a.	unidade arbitrária
vEMAA	Poli(etileno-co-ácido metacrílico) Virgem
vPEBD	Polietileno de Baixa Densidade Virgem
W _{1/2}	Largura à meia altura do pico de fusão
X	Grau de Cristalinidade

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da indústria de reciclagem de plásticos no Brasil. _____	4
Tabela 2 - Diferentes copolímeros obtidos a partir de reações entre o polímero A e o polímero B. _____	13
Tabela 3 - Características físicas das cargas metálicas utilizadas por NURAZREENA e MARIATTI. _____	24
Tabela 4 - Dados técnicos dos polímeros virgens utilizados. _____	28
Tabela 5 - Condições de injeção utilizadas para confecção dos corpos de prova. _____	31
Tabela 6 - Grau de cristalinidade obtido pela entalpia de fusão referente ao primeiro aquecimento. _____	40
Tabela 7 - Índice de Fluidiez (IF) dos polímeros utilizados. _____	53
Tabela 8 - Dados obtidos por DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento. _____	74
Tabela 9 - Temperaturas correspondentess à perda de 1% e 50% de massa dos componentes isolados. _____	81
Tabela 10 - Índice de Fluidiez dos polietilenos antes e após o processamento. _	82
Tabela 11 - Propriedades de tração e de resistência ao impacto dos polímeros utilizados. _____	89
Tabela 12 - Percentual de aumento (+) ou de diminuição (-) das propriedades da blenda em relação aos componentes isolados: PE - relativo ao PE presente na blenda e PA - relativo à rPA-66. _____	95
Tabela 13 - Percentual de aumento (+) ou de diminuição (-) das propriedades de blendas descritas na literatura em relação aos componentes isolados: Y - relativo ao componente diferente da poliamida e PA - relativo à poliamida. _____	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Segmentação do mercado de termoplásticos em 2005. _____	3
Figura 2 - Participação dos diferentes polímeros no consumo total da IRMP do Brasil e o respectivo índice de reciclagem (IR). _____	6
Figura 3 - Estrutura básica de uma embalagem multicamadas. _____	7
Figura 4 - Evolução do número de publicações em blendas poliméricas. _____	9
Figura 5 - Reações de amidação e acidólise entre a poliamida e o grupo ácido carboxílico. _____	15
Figura 6 - Principais reações de oxidação de polímeros (PH). _____	19
Figura 7 - Resumo da nomenclatura utilizada. _____	29
Figura 8 - Perfil da rosca utilizado. _____	30
Figura 9 - Fluxograma da metodologia para a extração das blendas. _____	33
Figura 10 - Corpos de prova obtidos por injeção. _____	37
Figura 11 - Módulo de Perda (E'') em função da temperatura. _____	39
Figura 12 - Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura. _____	41
Figura 13 - Valores do módulo de armazenamento a 25°C em função da composição. _____	42
Figura 14 - Micrografias de SEM das superfícies fraturadas no sentido paralelo (//) ao fluxo de injeção do PEAl. _____	43
Figura 15 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (//) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/vPEBD. _____	44
Figura 16 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (//) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/vEMAA. _____	46
Figura 17 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (//) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/rPEBD. _____	47
Figura 18 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (//) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/PEAl. _____	48
Figura 19 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) ao fluxo de injeção das composições rPA-66/PE 75/25. _____	49

Figura 20 - Histogramas da distribuição de tamanho da fase dispersa para as micrografias obtidas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção. _____	51
Figura 21 - Índice de Fluidez (IF) das blendas em função da composição. _____	54
Figura 22 - Fotos obtidas das blendas submetidas ao teste Molau após duas horas da preparação. _____	56
Figura 23 - Valores de turbidez para as blendas rPA-66/PE. _____	57
Figura 24 - Espectro de infravermelho dos componentes isolados. _____	59
Figura 25 - Espectro de infravermelho das frações obtidas após extração. _____	61
Figura 26 - Fração de Massa Solúvel (Fm,Sol) e Insolúvel (Fm,Insol) em função da composição. _____	63
Figura 27 - Difractogramas das blendas. _____	66
Figura 28 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura dos polímeros. _____	68
Figura 29 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura referentes ao resfriamento. _____	70
Figura 30 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura referentes ao 2º aquecimento. _____	72
Figura 31 - Largura à meia altura do pico de cristalização ($w_{1/2}$) e grau de cristalinidade (X) das fases PE e rPA-66 em função da composição. _____	75
Figura 32 - Espectros de infravermelho para diferentes tempos de envelhecimento dos polietilenos em estufa a 75°C. _____	78
Figura 33 - Índice de carbonila (IC) em função do tempo de envelhecimento. _____	79
Figura 34 - Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para os componentes isolados. _____	81
Figura 35 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para as blendas vPEBD e rPA-66/vEMAA. _____	84
Figura 36 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para as blendas rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI. _____	85
Figura 37 - Temperaturas referentes a perda de 1% e 50% de massa em função da composição. _____	87
Figura 38 - Curvas de tensão x deformação dos componentes isolados. _____	88

Figura 39 - Curvas de tensão x deformação das blendas. _____	91
Figura 40 - Propriedades mecânicas das blendas estudadas em função da composição. _____	92

INTRODUÇÃO

O crescente aumento no consumo de materiais de vida útil curta, principalmente de embalagens e descartáveis, aliado à falta de uma política nacional de gerenciamento do resíduo sólido urbano no Brasil, é uma das questões ambientais mais preocupantes nos dias de hoje. O mercado de embalagens cresce a cada ano e, em 2005 foi responsável pela absorção de 42% do consumo total de termoplásticos. [1] As embalagens multicamadas, conhecidas também como embalagens “longa vida”, são amplamente utilizadas para o acondicionamento de alimentos, sendo que seu consumo triplicou entre 1995 e 2005. A presença de diferentes materiais na composição deste tipo de embalagem - papel, polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio - dificulta a sua reciclagem, devido à necessidade de separação destes diferentes materiais. A primeira etapa da reciclagem destas embalagens envolve a desagregação das fibras de celulose reutilizadas em indústrias de papel reciclado. A mistura residual, composta de alumínio e polietileno de baixa densidade (nomeada neste trabalho de PEAI), pode ser reciclada mecanicamente por meio de aglutinação e extrusão para a confecção de peças injetadas. [2, 3] O potencial de utilização do PEAI ainda é pouco explorado e está limitado às aplicações do PEBD reciclado.

Uma das formas de melhorar as propriedades do PEAI e, conseqüentemente, agregar valor ao material reciclado é a combinação com outros polímeros aumentando, assim, seu potencial de aplicação. Blendas de poliamida e polietileno são uma alternativa interessante devido ao comportamento complementar destes polímeros. As poliamidas apresentam excelentes propriedades de barreira a hidrocarbonetos, alta resistência à tração, mas são sensíveis ao entalhe em ensaios de resistência ao impacto e apresentam baixa estabilidade dimensional devido à alta absorção de água. Já os polietilenos, apresentam uma alta resistência ao impacto, boa processabilidade, mas baixa permeabilidade a solventes orgânicos e gases. [4] Entretanto, para o bom desempenho destas blendas torna-se necessária a compatibilização do sistema.

Copolímeros são usualmente empregados como compatibilizantes em blendas poliméricas, os quais localizam-se preferencialmente na interface entre os componentes da blenda. Como resultado, tem-se a redução da tensão interfacial, melhoria na dispersão da fase minoritária, maior estabilidade morfológica e adesão entre as fases. [5] A utilização de copolímeros de etileno e ácido metacrílico (EMAA) na compatibilização de blendas de poliamida é bem descrita na literatura. A eficiência da compatibilização está associada às interações específicas entre os grupos funcionais presentes nos diferentes polímeros e à reação entre o grupo ácido carboxílico presente no poli(etileno-co-ácido metacrílico) e o grupo amino terminal da poliamida. [6,7,8]

Para a fabricação de embalagens multicamadas é necessário o uso de um compatibilizante para promover a adesão entre as folhas de PEBD e alumínio. Nas embalagens produzidas pela Tetra Pak, o compatibilizante utilizado é o poli(etileno-co-ácido metacrílico) com propriedades reológicas parecidas com o PEBD. [9] Assim, o resíduo de PEAI proveniente da recuperação destas embalagens, apresenta um agente compatibilizante em potencial para a mistura com outros termoplásticos. O poli (etileno-co-ácido metacrílico) mostrou-se eficiente na compatibilização de sistemas contendo poli(tereftalato de etileno) (PET) e PEAI. [10]

1 Consumo e Reciclagem de Plásticos no Brasil

Em 2006, o consumo aparente nacional dos principais *commodities* (PEBD, PEBDL, PEAD, PP, PS, PVC e EVA) subiu 8,8% em comparação com o ano anterior, segundo o levantamento da Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas (Coplast) da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim). Neste mesmo ano, o consumo aparente foi de 4,1 milhões de toneladas, sendo que o setor de embalagens é o maior mercado de termoplásticos, como é demonstrado na Figura 1. [1, 11, 12]

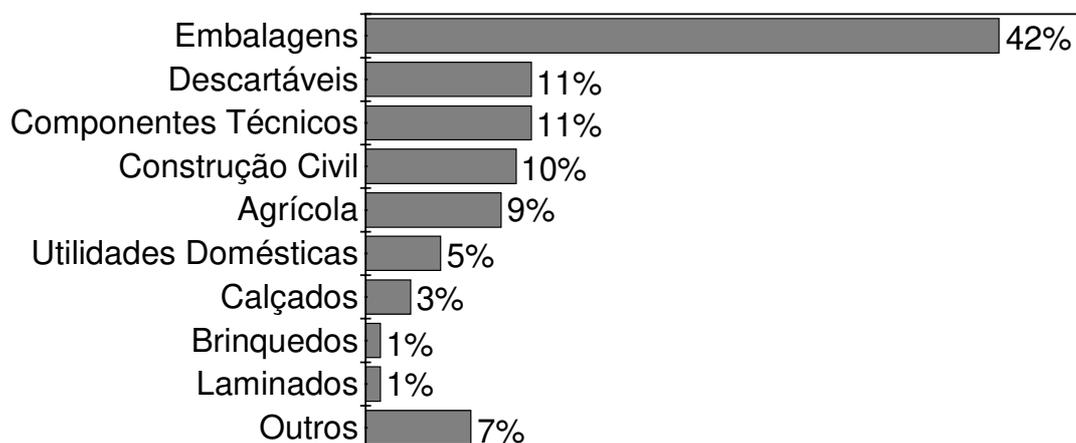


Figura 1 – Segmentação do mercado de termoplásticos em 2005. [11]

As embalagens e os descartáveis (copos, pratos, talheres descartáveis, etc), os quais são bens de vida útil curta, perfazem um total de 53% do total consumido. Utilizando os dados acima, ou seja, o consumo aparente de 2006 e o perfil de consumo de 2005, pode-se estimar que aproximadamente 2,2 milhões de toneladas de resinas termoplásticas seriam anualmente descartadas em aterros, lixões, rios, etc; se não houvesse nenhum tipo de reciclagem e/ou reutilização dos materiais pós-consumo.

No Brasil, a principal forma de reciclagem de plásticos é a reciclagem mecânica, na qual o produto descartado passa por etapas de seleção, moagem,

lavagem, secagem, aglutinação, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Dentre as principais vantagens ambientais da reciclagem estão: 1) economia de recursos naturais, 2) utilização de menos energia que a necessária para a fabricação de produtos a partir da matéria prima virgem, e 3) desvio de resíduos de aterros, contribuindo para o aumento da vida útil dos mesmos, para a diminuição dos custos de disposição e, de maneira geral, com a melhoria da qualidade de vida de centros urbanos. [13, 14, 15]

A Tabela 1 apresenta a evolução da indústria da reciclagem mecânica de plásticos (IRMP) no Brasil.

Tabela 1 – Evolução da indústria de reciclagem de plásticos no Brasil. [16]

	2003	2004	2005
Empresas recicladoras (nº) <i>(90% de reciclagem mecânica)</i>	492	510	512
Capacidade instalada (ton)	1.055.582	1.236.477	1.281.706
Capacidade ociosa (%)	33,4	39,7	40,1
Quantidade de plástico descartado após consumo (ton)	2.177.799	2.541.525	2.299.159
Reciclagem de plásticos (ton)			
<i>pós-consumo</i>	359.133	436.859	455.731
<i>resíduo industrial</i>	343.864	308.244	311.772
<i>total</i>	702.997	745.103	767.503
Preço médio de venda (R\$/ton)	1.749,11	1.986,82	2.117,23
Faturamento bruto (R\$ mil)	1.229.616	1.480.389	1.624.983
Índice de reciclagem pós-consumo (%)	16,5	17,2	19,8

Apesar da alta capacidade ociosa da IRMP, dois pontos importantes devem ser ressaltados na Tabela 1: a valorização do material reciclado, refletida pelo aumento no preço médio de venda e o aumento no índice de reciclagem. O índice de reciclagem (IR) é calculado dividindo-se a quantidade de plástico reciclado pela quantidade de plástico descartado pós-consumo. O IR do Brasil é superior ao IR médio da Comunidade Européia (17,8%), na qual a Alemanha

apresenta o maior índice (32,1 %). Apesar da boa colocação brasileira no *ranking* de reciclagem mecânica, deve-se lembrar que muitos países europeus investem em outros tipos de reciclagem, tais como a química e a energética.

Infelizmente, a reciclagem de plásticos no Brasil é fortemente impulsionada pela pobreza. A falta de uma Política Nacional de resíduos, juntamente com o alto índice de desemprego, “disponibilizam” em torno de 500 mil catadores informais, que são responsáveis pelo fornecimento de, praticamente, metade da matéria-prima consumida pela indústria de reciclagem mecânica de plásticos (IRMP) brasileira, visto que menos de 10% dos municípios brasileiros possuem sistema de coleta seletiva, e que aproximadamente 41% do resíduo plástico utilizado pela IRMP é proveniente de resíduo industrial. [17, 18] Por outro lado, a valorização da resina reciclada e o aumento do IR no período de 2003 a 2005, são fatos animadores que demonstram o crescimento do mercado consumidor de material reciclado.

A Figura 2 apresenta um comparativo da participação dos diferentes polímeros no consumo total da IRMP do Brasil. O PET é líder na reciclagem de polímeros no Brasil, provavelmente devido à facilidade de identificação e coleta das garrafas. Já o PEBD e o PEBDL, apesar de ocuparem o segundo lugar no consumo da IRMP, apresentam baixos índices de reciclagem em comparação ao PET. Esses dois polímeros são comumente utilizados em extrusão de filmes flexíveis para embalagens, principalmente para o acondicionamento de alimentos, o que causa a sua contaminação com matéria orgânica dificultando, assim, sua identificação e coleta.

As poliamidas, em geral, são aplicadas em bens de vida útil longa, sendo que a sua reciclagem é efetuada principalmente a partir de resíduos industriais. Segundo a Divisão de Plásticos de Engenharia da RadiciGroup [19], estima-se que aproximadamente 20% do consumo brasileiro de poliamidas 6 e 66 é proveniente de material reciclado, perfazendo um total de 13.000 toneladas. O principal mercado é o automobilístico que utiliza a poliamida reciclada em peças

para acabamento e peças não estruturais como calotas, tampas de motores, diversas peças de reposição.

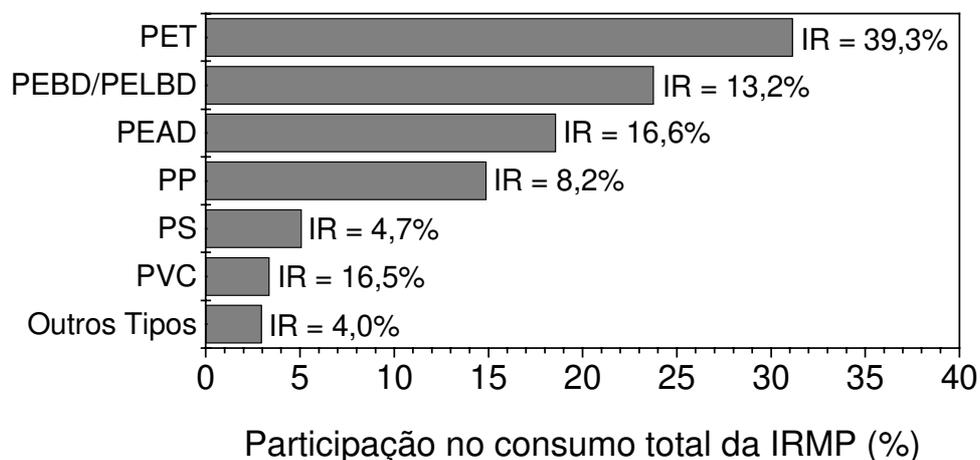


Figura 2 - Participação dos diferentes polímeros no consumo total da IRMP do Brasil e o respectivo índice de reciclagem (IR). [17]

1.1 Reciclagem das Embalagens Multicamadas

As embalagens multicamadas, conhecidas também como embalagens cartonadas ou “longa vida”, são amplamente utilizadas para o acondicionamento de alimentos. A reciclagem destas embalagens é limitada devido à presença de diferentes materiais. A composição média é: 75% de papel dúplex (fibra longa), 20% de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 5% de alumínio. [2] A estrutura básica de uma embalagem multicamadas é apresentada na Figura 3. Em geral, o polímero utilizado nas camadas de aderência (camadas 3 e 5 apresentadas na Figura 3), é um copolímero de poli(etileno-co-ácido metacrílico), responsável pela adesão da camada de PEBD à folha de alumínio. [9]

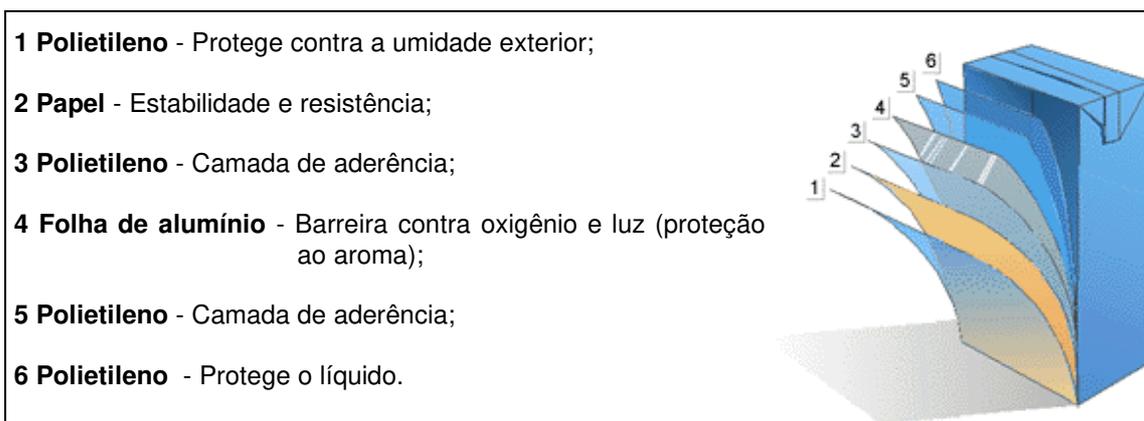


Figura 3 – Estrutura básica de uma embalagem multicamadas. [20]

O consumo deste tipo de embalagem saltou de 3,3 bilhões de embalagens em 1995 para 11 bilhões em 2005. [21] Além do aumento no consumo das embalagens multicamadas, o processo de produção destas embalagens gera diferentes resíduos sólidos, como polietileno, alumínio e papel. Segundo o Relatório Sócio-Ambiental da Tetra Pak, [22] líder na produção destas embalagens, o processo de fabricação gera 190 quilos de resíduo de polietileno/milhão de embalagens produzidas.

Felizmente, o índice de reciclagem (IR) vem acompanhando o crescimento no consumo deste tipo de embalagem. Em 2003 o IR era de 19,0%, passando para 22,1% em 2004 e 23% em 2005, sendo que o Brasil é líder nas Américas em volume de embalagens recicladas, perdendo apenas para Alemanha e Espanha que apresentam IR de 65% e 30%, respectivamente. [23]

A primeira etapa da reciclagem destas embalagens envolve a desagregação das fibras usadas em indústrias de papel reciclado e a mistura residual composta de alumínio e polietileno de baixa densidade (nomeada neste trabalho de PEAl) pode ser reciclada de três formas: 1) incineração com recuperação de energia; 2) pirólise para recuperação do alumínio na forma metálica, e 3) mecanicamente através de aglutinação e extrusão para a confecção de peças injetadas. [3] A estas três formas de reciclagem das embalagens multicamadas, deve-se adicionar a mais recente tecnologia desenvolvida pela parceria entre a Klabin, Tetra Pak, Alcoa, TSL Engenharia Ambiental e o Grupo de

Plasma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Universidade de São Paulo. A utilização desta tecnologia permite a obtenção, a partir da mistura de PEBD e alumínio, de parafina para utilização na indústria petroquímica e de alumínio na forma de lingotes de alta pureza. [24]

2 Blendas Poliméricas

A mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes, é chamada de blenda polimérica, ou, simplesmente blenda. A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse. [25, 26]

A primeira patente registrada de uma mistura polimérica, composta por borracha natural (NR) e gutta percha data de 1846. Já, a primeira mistura de polímeros sintéticos, poli(cloreto de vinila) e poli(acetato de vinila) (PVC/PVAc), foi patenteada em 1928. [27] Nos dias de hoje, a prática de misturar polímeros tornou-se bastante usual, mas tanto o interesse acadêmico como industrial/comercial ainda é crescente, como pode ser observado na Figura 4, a qual apresenta o crescimento do número de publicações com o termo “*polymer blend*” na base de dados de artigos científicos Compendex[®] e na base de dados de patentes Derwent Innovations Index.

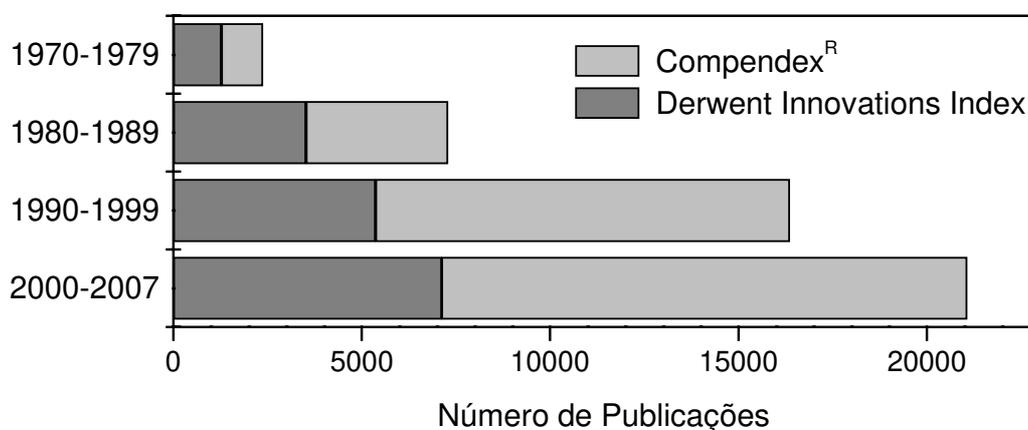


Figura 4 – Evolução do número de publicações em blendas poliméricas.

2.1 Miscibilidade e Compatibilidade

Miscibilidade

Tratando-se de uma mistura de macromoléculas, a miscibilidade de blendas poliméricas (mistura a nível molecular) é governada pela variação da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

em que: T é a temperatura absoluta, ΔH_m e ΔS_m são a variação da entalpia e da entropia de mistura, respectivamente. ΔG_m é afetada pela composição e pela temperatura do sistema. Assim, para que a miscibilidade ocorra, ΔG_m deve ser menor que zero ($\Delta G_m < 0$) e satisfazer a condição abaixo, a qual assegura a estabilidade contra a segregação de fases:

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

em que: Φ_i é a fração volumétrica do componente i , T é a temperatura e P é a pressão.

A termodinâmica estatística possibilita o cálculo das contribuições da entalpia e da entropia de mistura para a energia livre de Gibbs, utilizando um modelo de rede tridimensional, no qual cada sítio é ocupado por um segmento de cadeia do polímero. Segundo a teoria de Flory-Huggins, a variação de entropia de mistura (ΔS_m) dos polímeros 1 e 2 é dada por:

$$\Delta S_m = RT[(\phi_1 / N_1) \ln \phi_1 + (\phi_2 / N_2) \ln \phi_2] \quad \text{Equação 3}$$

em que: Φ_1 e Φ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2; N_1 e N_2 são os números de segmentos das cadeias dos polímeros 1 e 2, respectivamente.

O fator diferencial das blendas poliméricas em relação às outras misturas é a alta massa molar de seus componentes. Quanto maior a cadeia polimérica, maiores os valores dos parâmetros N_1 e N_2 na equação 3. Assim, a contribuição de ΔS_m para ΔG_m é muito pequena, visto que o termo $-T\Delta S_m$ (na equação 1) tende a zero com o aumento da massa molar. Dessa maneira, a entalpia de mistura (ΔH_m) é o fator termodinâmico limitante para a ocorrência de miscibilidade, raramente observada em sistemas poliméricos. [26, 28, 29]

A variação de entalpia de uma mistura polímero-polímero é dada pela diferença de energia quando são estabelecidos contatos entre segmentos de diferentes polímeros (contatos 12) em detrimento dos contatos dos segmentos do mesmo polímero (11 ou 22). A variação da energia de interação ($\Delta\omega_{12}$) é dada por:

$$\Delta\omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad \text{Equação 4}$$

em que ω_{12} , ω_{11} e ω_{22} são as energias de interação dos pares 12, 11 e 22, respectivamente.

A variação de entalpia de mistura é dada por:

$$\Delta H_m = nz\phi_1\phi_2\Delta\omega_{12} \quad \text{Equação 5}$$

em que: n é o número total de sítios da rede e z é o número de sítios vizinhos ao segmento de cadeia em um retículo.

Assim, quando as atrações 11 e 22 são mais fortes que as 12, $\Delta\omega_{12}$ e ΔH_m são positivos e a mistura é endotérmica. Quando as atrações 12 são energeticamente favoráveis, $\Delta\omega_{12}$ e ΔH_m são negativos e a mistura é exotérmica. A equação 5 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}N_1\phi_2 \quad \text{Equação 6}$$

em que R é a constante dos gases e χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e definido por:

$$\chi_{12} = z\omega_{12} / RT \quad \text{Equação 7}$$

Dessa maneira, o parâmetro χ_{12} pode ser entendido como uma medida da afinidade entre os polímeros. [4, 7]

Quando forças de dispersão estão envolvidas, os contatos 12 são considerados relativamente fracos, χ_{12} é positivo e o processo de mistura é acompanhado por um aumento de ΔH_m . Como a entropia de misturas poliméricas não contribui significativamente para a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), a mistura não é favorável. Por outro lado, quando há interações específicas entre os polímeros (ligações de hidrogênio, transferência de carga, etc), χ_{12} e ΔH_m podem ser negativos e a mistura torna-se favorável. [30, 31]

Compatibilidade

Miscibilidade e Compatibilidade são termos muito confundidos na literatura. Como visto anteriormente, a miscibilidade é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, ou seja, é uma característica intrínseca do sistema. Por outro lado, muitos sistemas poliméricos de interesse acadêmico e comercial

são imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase. Assim, a interface nestes sistemas é de extrema importância no comportamento final do material. O melhor desempenho destas blendas pode ser conseguido pela redução da tensão interfacial e pelo aumento da dispersão e da adesão entre as fases; fatores estes, que propiciam a estabilização da morfologia. Assim, a compatibilidade é uma característica que pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas, ou seja, a compatibilidade é um aspecto tecnológico.

Em geral, a compatibilização é feita pela introdução de um componente que atue como um “agente” interfacial entre as fases do sistema. Este componente, chamado de compatibilizante, pode ser adicionado ao sistema ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Neste segundo método, conhecido como compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo, os componentes da blenda são passíveis de reações químicas no estado fundido, obtendo-se um copolímero que apresenta diferentes segmentos de cadeia, proveniente dos diferentes componentes da blenda. O agente compatibilizante gerado localiza-se preferencialmente na região interfacial, e seu papel é similar aos agentes emulsificantes de baixa massa molar utilizados em sistemas líquidos imiscíveis. [32] A Tabela 2 apresenta, de maneira geral, os diferentes copolímeros obtidos durante o processamento de um polímero A e um polímero B.

A interface em blendas poliméricas imiscíveis é caracterizada por um gradiente de concentração entre os domínios dos diferentes componentes. Assim, pode-se designar esta região interfacial como uma interfase, ou seja, uma terceira fase com características próprias que interferem drasticamente nas propriedades finais do sistema. [25] A espessura da interfase depende das interações entre os polímeros, da massa molar e da concentração das fases. De maneira geral, esta espessura está em torno de 2 e 50 nm dependendo da afinidade entre as fases. [33]

Tabela 2 – Diferentes copolímeros obtidos a partir de reações entre o polímero A e o polímero B. [34]

Reação Química	Tipo de Copolímero Obtido						
Cisão e recombinação de cadeias	Copolímeros em bloco ou aleatório: AAAABBBB + AABBBBAAA + AABBAABBB, etc.						
Entre grupo final de A com grupo final de B	Copolímero em bloco: AAAAABBBBB						
Entre grupo final de A com grupo lateral de B	Copolímero de enxertia: <table style="display: inline-table; vertical-align: middle; border: none;"> <tr> <td style="border: none;"> </td> <td style="border: none;">B—AAAAAA</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> </td> <td style="border: none;">B—AAAAAA</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> </td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table>		B—AAAAAA		B—AAAAAA		
	B—AAAAAA						
	B—AAAAAA						
Reação cruzada: Entre grupos funcionais na cadeia principal ou no grupo lateral; tanto no polímero A, como no polímero B	Copolímero enxertado e/ou rede cruzada						
Ligações iônicas	Copolímero enxertado e/ou ligações cruzadas						

A resistência da interface é dada pelas interações intermoleculares entre os componentes dos sistemas. A resistência adesiva das fases pode ser obtida por meio de ligações químicas ou interações intermoleculares. A energia de uma ligação química está em torno de $80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto que a força das atrações de van der Waals encontram-se em torno de $2,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assim, dependendo da resistência desejada, a interface pode ser alterada utilizando-se compatibilizantes com grupos funcionais passíveis de reações químicas, ou que apenas promovam a interação entre as fases [28, 34].

2.2 Blendas de Poliamida (PA) e Polietileno (PE)

As poliamidas (PA), conhecidas também por nylon, formam uma importante classe de termoplásticos de engenharia. A flexibilidade dos segmentos da cadeia alifática das regiões amorfas confere às poliamidas uma alta

tenacidade. As poliamidas apresentam o grupamento amida ($\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$) espaçados regularmente, os quais são responsáveis pela forte atração intra e intermolecular, gerando um alto grau de cristalinidade. Por outro lado, estes grupos são responsáveis pela absorção de água característica das poliamidas. A umidade reduz a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea, juntamente com praticamente todas as propriedades mecânicas, com exceção da resistência ao impacto. Entretanto, as poliamidas são sensíveis ao entalhe em ensaios de resistência ao impacto e apresentam baixa estabilidade dimensional devido à alta absorção de água. [35] Já o polietileno, apresenta uma boa processabilidade, alta resistência ao impacto e, praticamente, não absorve água. [36] Assim, as blendas de poliamida e polietileno são bastante interessantes, devido ao comportamento complementar destes polímeros. Entretanto, estas blendas são termodinamicamente imiscíveis e mecanicamente incompatíveis, sendo que o desempenho da blenda pode ser otimizado por meio da adição de um agente compatibilizante que promova a interação entre as fases. [37]

A utilização de copolímeros de etileno e ácido acrílico (EAA) ou metacrílico (EMAA), na compatibilização de blendas de poliamida e poliolefinas é bem descrita na literatura, sendo que muitos destes copolímeros são utilizados na forma de ionômeros, os quais são obtidos pela neutralização total ou parcial dos grupos ácidos com sais metálicos. O uso de ionômeros introduz interações específicas com a poliamida, as quais podem ser do tipo ligações de hidrogênio, íon-dipolo, ácido-base ou de coordenação. [38, 39]

Além das interações específicas, diversas reações podem ocorrer no estado fundido durante o processamento de polímeros que apresentam grupos funcionais. A reação entre o grupo amino terminal da poliamida e o grupo ácido presente no poli(etileno-*co*-ácido metacrílico) foi previamente proposta por McKNIGHT e colaboradores. [40] Em um estudo utilizando blendas binárias de poliamida e poli(etileno-*co*-ácido metacrílico), os autores propuseram a formação de um copolímero de enxertia (PE-*g*-PA) entre as duas fases, como o resultado da reação de amidação que ocorre durante a mistura no estado fundido. WILLIS,

FAVIS E LAVALLÉE, [41] também observaram a ocorrência desta reação entre a poliamida-6 e um ionômero de ácido metacrílico, por meio da análise por FTIR da banda de amida I (C=O de amida). Dessa maneira, a reação de amidação (reação I apresentada na Figura 5) tem sido descrita na literatura como a principal rota para a obtenção de um copolímero entre poliolefinas funcionalizadas com a função ácido e a poliamida. Por outro lado, FILIPPI e colaboradores [42] relataram que o copolímero PE-*g*-PA também pode ser produzido através reação de acidólise (reação II apresentada na Figura 5). Entretanto, esta reação necessita de um longo período de tempo para se completar e não é significativa na faixa de tempo utilizada para o processamento da blenda.

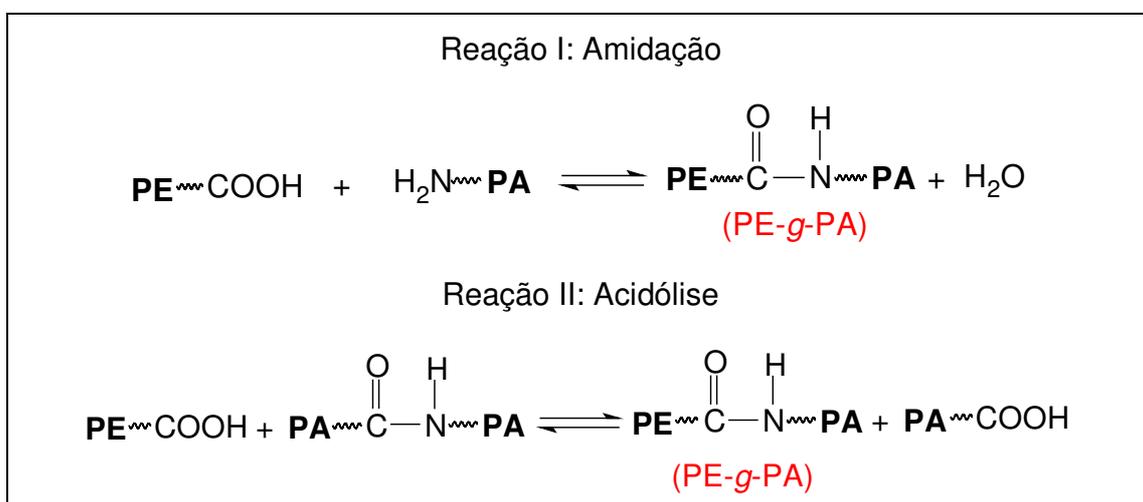


Figura 5 - Reações de amidação e acidólise entre a poliamida e o grupo ácido carboxílico.

Na série de trabalhos publicados por WILLIS, FAVIS, CALDAS e LAVALLÉE, [41, 43, 44] foi estudado o efeito compatibilizante do ionômero contendo 80% de etileno e 20% de uma mistura de ácido metacrílico e acrilato de isobutila, em blendas com poliamida-6. As blendas PEAD/PA-6 10/90 e 90/10 foram preparadas em misturador interno de duas diferentes maneiras. Na primeira delas, todos os componentes foram adicionados e misturados a 250°C e 50 rpm, durante 5 minutos em atmosfera de nitrogênio. A adição de 5% de ionômero foi suficiente para diminuir o diâmetro da fase dispersa em, aproximadamente, 5

vezes. As blendas também foram preparadas misturando-se primeiramente o ionômero com o componente da fase dispersa e, posteriormente, esta mistura foi adicionada à matriz e misturada novamente. Utilizando este segundo procedimento, foi observada uma redução de 15% no tamanho da fase dispersa, quando esta era composta por PEAD, em comparação ao primeiro método de mistura. Entretanto, quando a fase dispersa era composta de poliamida, observou-se o aumento de 66% no diâmetro da fase dispersa. Os autores atribuíram este efeito à preferência do ionômero pela fase rica em poliamida e concluíram que o tamanho final da fase dispersa é afetado mais significativamente pelo fenômeno interfacial, do que pelos efeitos reológicos, visto que as misturas apresentaram o mesmo valor de torque.

2.2.1 Efeito da Degradação de Poliolefinas na Compatibilização de blendas com Poliamidas

Como foi mencionado anteriormente, a compatibilização de blendas de polietileno e poliamida pode ser obtida pela utilização de um copolímero como terceiro componente da blenda. Este copolímero pode ser obtido pela inserção de grupos funcionais na cadeia do polietileno ou por meio do rearranjo entre macrorradicais gerados pela cisão das cadeias poliméricas de ambos os componentes. Neste segundo caso, são descritos na literatura diferentes métodos para a obtenção do copolímero. Como exemplo, tem-se o trabalho de LI e colaboradores, [45] que ao estudarem blendas de PA-6/PEAD, constataram que a utilização de uma extrusora adaptada a um sistema de oscilação ultra-sônica induz a formação *in situ* de um copolímero entre o polietileno e a poliamida, o qual é responsável pela diminuição da tensão interfacial entre os componentes da blenda. Em um sistema polimérico semelhante ao citado anteriormente, KIM e SEO [46] obtiveram uma redução de 80% no tamanho da fase dispersa em blendas com polietileno como fase dispersa, e redução de 46% quando a poliamida é a fase dispersa. Os autores atribuíram este efeito à redução da tensão interfacial entre os componentes da blenda quando o polietileno previamente irradiado com feixe de radiação ionizante é adicionado à mistura.

A utilização de radiação ultravioleta para a introdução de grupos contendo oxigênio, como C-O, C-OH e C=O na estrutura do polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) foi empregada para promover a compatibilização de blendas com PA-66. [47, 48] A utilização de 5% em massa do PEBDL irradiado por 36 horas em blendas PA-66/PEBDL 80/20 causou um aumento de 19% na resistência à tração e triplicou a resistência ao impacto.

No caso da compatibilização de blendas de polietileno e poliamida por meio de grupos funcionais, há uma grande diversidade de polietilenos funcionalizados que podem ser empregados. Por outro lado, alguns trabalhos encontrados na literatura relatam que a compatibilização destas blendas pode ser conseguida por meio da reação e/ou interação entre os grupos funcionais da poliamida e as carbonilas e/ou carboxilas provenientes da degradação do polietileno. [49, 50]. La MANTIA e colaboradores têm apresentado uma série de trabalhos nesta linha de pesquisa. Em um destes trabalhos, foi estudado o efeito do polietileno reciclado em diferentes condições de processamento nas propriedades mecânicas de blendas de PA/PE. Verificou-se, por meio de medidas de turbidez em suspensões em ácido fórmico, que a quantidade de copolímero enxertado (PE-*g*-PA) aumenta com o grau de termooxidação do polietileno, com a porcentagem de PA na blenda e com a intensidade de mistura; sendo que a resistência à tração apresentou um aumento de 53% quando foi utilizada a condição de mistura com maior tempo de residência. Finalmente, em outro trabalho, o grupo de La MANTIA [51] utilizou PEBD previamente fotooxidado para o preparo de blendas com PA-6. As propriedades das blendas com polietileno fotooxidado foram superiores àquelas das blendas com polietileno virgem. O efeito compatibilizante do PEAD pós consumo em blendas com poliamida 6 também foi observado por VALLIM e colaboradores. [52, 53] O mesmo não foi observado por REZENDE, [54, 55] ao utilizar polietileno reciclado em blendas com poliamida-6 com o intuito de obter fibras têxteis a partir de blendas com até 15% em massa de polietileno. Apesar de não haver diferenças significativas nas propriedades mecânicas das blendas injetadas em relação àquelas obtidas com polietileno virgem, a morfologia dos sistemas com polietileno reciclado apresentou maiores

tamanhos da fase dispersa. Os autores atribuíram a falta de compatibilidade entre as fases ao baixo grau de oxidação do polietileno reciclado.

O processamento industrial de poliolefinas para confecção de produtos finais, como extrusão, injeção, sopro, etc.; são realizados em altas temperaturas que, juntamente com o cisalhamento inerente a estes processos, são suficientes para causar a quebra de ligações químicas da cadeia polimérica. Na maioria das vezes, estes processos são realizados na presença de oxigênio (ar), o qual acelera o processo de degradação. Os processos oxidativos de polímeros ocorrem via mecanismo de radicais livres, cujo produto primário é um hidroperóxido. Este se decompõe em radicais livres, que iniciam as reações em cadeia, sendo que este processo pode ser acelerado pela presença de calor, luz e por determinados íons metálicos que podem reagir com hidroperóxidos para produzir radicais peroxílico e alcoílico iniciadores de oxidação. [56, 57] Segundo STIVALA, [56] os diversos produtos de degradação do polietileno apresentam o grupo carbonila, sendo que a ordem decrescente de concentração destes produtos são: cetona, éster, ácido e aldeído. O mecanismo simplificado da degradação de polímeros (PH) na presença de oxigênio é apresentado na Figura 6.

Para o PEBD, os carbonos terciários presentes nas ramificações das cadeias são os sítios mais vulneráveis aos agentes de degradação, incluindo o oxigênio. Já nas poliamidas, além da vulnerabilidade do grupo amida à hidrólise, o carbono α , em relação ao átomo de nitrogênio, também é um ponto susceptível à degradação. Assim, a formação de um copolímero de enxertia entre as cadeias de polietileno e poliamida (PE-*g*-PA), durante o processamento da blenda, pode envolver tanto os produtos de degradação do polietileno com os grupos funcionais da poliamida, como também, os macro radicais provenientes do processo termooxidativo de ambos os polímeros.

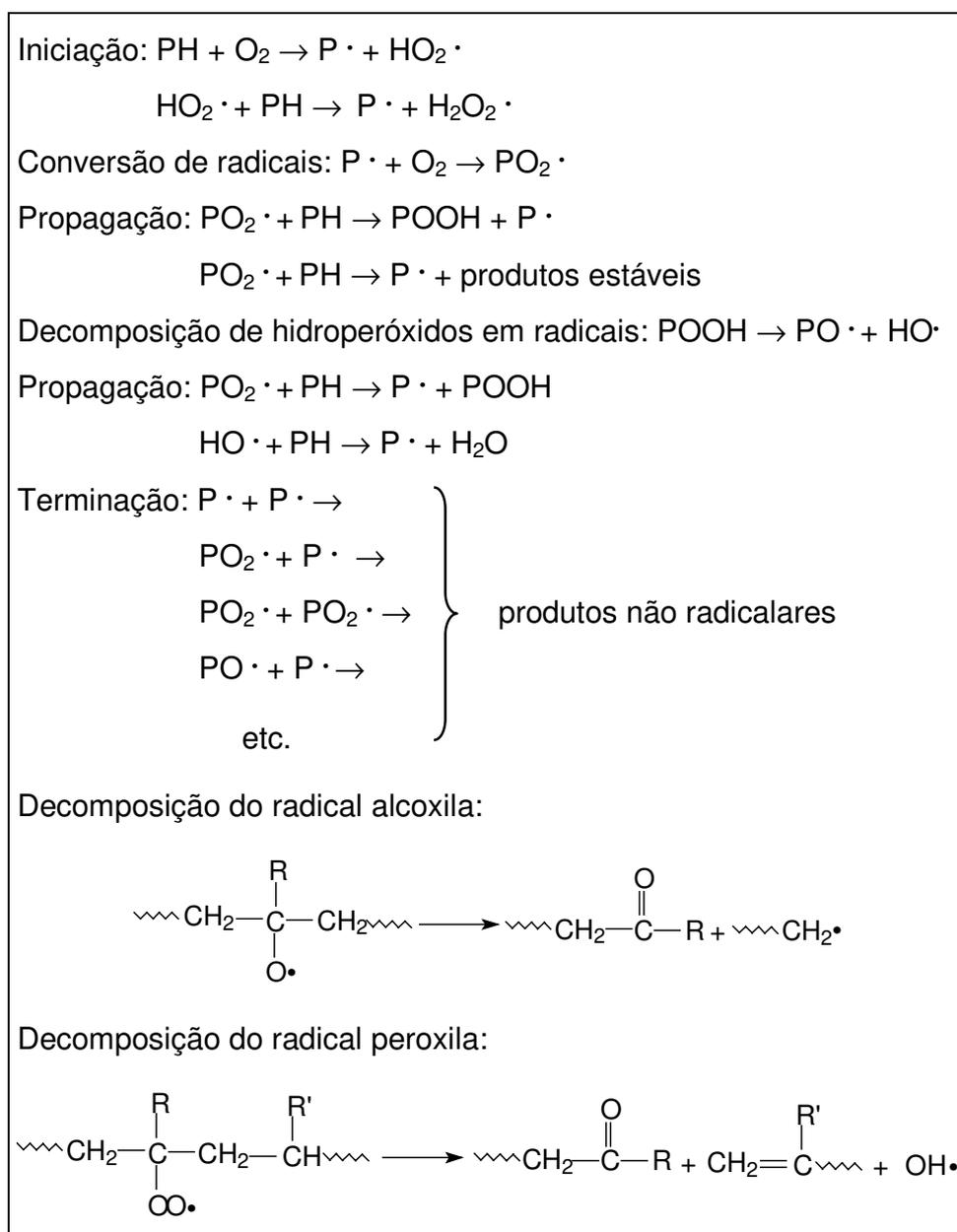


Figura 6 – Principais reações de oxidação de polímeros (PH). [58]

3 Compósitos Poliméricos

Compósito pode ser definido como um material constituído de dois ou mais componentes apresentando duas ou mais fases em escala nano ou microscópica e com propriedades específicas. A combinação de propriedades de

cada um dos materiais constituintes permite obter um material compósito com um conjunto de características desejáveis. A fase contínua (matriz polimérica) é responsável pela transferência de tensão à fase descontínua, a qual fornece a principal resistência à sollicitação. [59, 60]

Cargas e reforços são aditivos sólidos, diferentes do plástico constituinte da matriz em composição e estrutura, que são adicionados a polímeros para aumentar o volume ou melhorar propriedades. Cargas inertes, extensoras ou de enchimento, geralmente são utilizadas para reduzir custos. Cargas ativas produzem melhoras específicas em certas propriedades mecânicas ou físicas e são conhecidas como cargas reforçantes.

O comportamento de um compósito não depende somente das propriedades individuais de seus componentes e de suas frações volumétricas, mas também do tamanho, forma e estado de aglomeração da fase descontínua e do grau de adesão entre as fases. A interface é um parâmetro de extrema importância, pois é responsável pela transferência da sollicitação mecânica da matriz para a fase descontínua. Para que esta transferência seja eficiente deve haver uma adequada adesão entre as fases para não provocar o início de falhas, comprometendo assim, o desempenho do compósito. Na prática, são muitas as variáveis que irão contribuir para a propriedade final do compósito, sendo que o efeito individual de cada um desses fatores é difícil de ser avaliado. Em alguns casos, observa-se que a resistência do compósito é menor do que a da matriz isolada. De maneira geral, a deformação na ruptura diminui com a adição de partículas rígidas, as quais podem introduzir defeitos no material (aglomerados e vazios), e o módulo elástico é proporcional à fração volumétrica da carga. [61, 62] A adição de cargas pode, também, introduzir modificações na matriz polimérica, como por exemplo na cristalização, o que também contribuirá para a propriedade final do compósito.

3.1 Natureza da Adesão Polímero/Metal

Polímeros metalizados são comumente utilizados em fitas de áudio-vídeo, filmes capacitores, faróis de carros, dispositivos eletrônicos e em embalagens farmacêuticas e de alimentos. O crescimento na demanda destes materiais tem despertado interesse no desenvolvimento de novos processos de recobrimento. Um dos pré-requisitos para garantir a qualidade do produto é o aumento da adesão entre o polímero e o metal. A adesão interfacial destes dois materiais é o resultado de diversos fenômenos, como por exemplo, a adsorção física, difusão, quimissorção, reações químicas, atração eletrostática e ancoramento mecânico. [63]

O mecanismo mais simples de adesão é o chamado ancoramento mecânico, no qual o polímero penetra nas porosidades e rugosidades da superfície metálica. Este mecanismo não é propriamente uma adesão a nível molecular. Por outro lado, desde que se tenha uma boa molhabilidade; aumentando-se a rugosidade de uma superfície, aumenta-se a adsorção do adesivo ao substrato. [64]

Segundo BOLGER, [65] as superfícies metálicas são, na verdade, superfícies de óxidos metálicos. Para metais nobres como a platina e o ouro, a camada superficial de óxido é extremamente fina, mas para os metais como níquel, ferro, alumínio, cobre, zinco, etc., e suas ligas, a camada de óxido pode ter mais de 80 angstroms. Esta camada de óxido além de propiciar uma superfície mais rugosa, pode interagir com compostos orgânicos polares por meio de forças de dispersão e de interações do tipo ácido-base. O modelo de interação é baseado na presença de uma camada hidratada na superfície do óxido, a qual é a responsável pelas interações com compostos orgânicos.

Em especial, no recobrimento de alumínio com polietileno, observa-se que a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio ao polietileno aumenta a resistência adesiva entre estes materiais. Estes grupos funcionais podem ser introduzidos na cadeia do polietileno por meio de diferentes processos, tais como: copolimerização, descarga corona, plasma, radiação infravermelha ou

ultravioleta, e até mesmo a termooxidação, a qual pode ser catalisada pela própria superfície metálica. [66]

Copolímeros de etileno com grupos ácidos, em especial os grupos ácido acrílico ou metacrílico, têm sido utilizados como promotores de adesão entre folhas de polietileno e alumínio em processo de co-extrusão na fabricação de embalagens multicamadas. [67, 68]

SCHULTZ, CARRÉ e MAZEAU, [69] utilizaram polietileno enxertado com 1% de grupo ácido metacrílico para avaliar a eficiência deste polímero na resistência adesiva de folhas de polietileno e alumínio. As folhas com 50 μm de espessura foram prensadas em calandra a 180°C, e a resistência adesiva foi testada por despelamento a 180°. Quando se utilizou o polietileno com 1% de ácido metacrílico, a energia de adesão foi dez vezes maior do que aquela observada com o polietileno sem grupos funcionais. Os autores atribuíram esta diferença às interações ácido-base e às reações químicas que ocorrem na interface. A presença da camada hidratada do óxido de alumínio na superfície da folha de alumínio induz a orientação dos grupos ácidos presentes no PE para a superfície do óxido, originando interações do tipo ácido-base. Os autores observaram também a formação de ligações químicas entre o ácido carboxílico presente no PE e grupos aluminol, originando carboxilato de alumínio na interface.

3.2 Polímeros Modificados com Metais

Nos compósitos, as propriedades de cada um dos materiais constituintes são combinadas de forma a obter um material com um conjunto de características desejáveis. Assim, a mistura de polímeros e metais torna-se interessante por propiciar a combinação de características inerentes de cada um destes materiais. Os polímeros apresentam baixa densidade, boa processabilidade com menor gasto de energia em relação aos metais e, estes por sua vez, apresentam alta condutividade elétrica e térmica, as quais podem ser desejadas em algumas aplicações. [70] São muitos os casos em que a condutividade elétrica dos materiais poliméricos é requerida, tais como na

dissipação de carga estática de borrachas e plásticos, proteção contra interferência eletromagnética e embalagens protetoras para componentes eletrônicos.

Segundo OLLILA e BIGG [71] alguns metais são utilizados essencialmente como pigmentos em polímeros. Em especial, partículas de alumínio são comercializadas como “*masterbatches*” para produção de materiais com brilho ou aparência metalizada. Como exemplo, tem-se pigmentos de alumínio fabricados com partículas na forma de “*flakes*”, cujo tamanho varia de acordo com o efeito desejado. [72]

As propriedades mecânicas de polímeros contendo partículas metálicas dispersas não dependem somente das características individuais de cada material e do teor de carga, mas também do tamanho, forma, orientação e adesão entre a carga e a matriz, sendo que os modelos teóricos utilizados para cargas não metálicas podem ser aplicados para prever as propriedades de compósitos polímero/metal. A maior diferença entre cargas metálicas e não metálicas é o alto valor do módulo elástico, coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica dos metais. A adição de cargas metálicas a polímeros também reduz a tensão interna de peças injetadas. [73]

NURAZREENA e MARIATTI, [74] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de PEAD com alumínio (Al), cobre (Cu) e ferro (Fe). As características das partículas utilizadas são mostradas na Tabela 3. Os compósitos foram preparados variando a fração volumétrica de partículas metálicas de 0 a 55% em um misturador interno e os corpos de prova obtidos por moldagem por compressão a 150°C. As propriedades mecânicas foram normalizadas em relação às propriedades do PEAD sem carga. Os compósitos de Cu e Fe, com até 20% de partículas metálicas, mantiveram a mesma resistência à tração do PEAD, apresentando uma ligeira queda para maiores teores de metal. Já para o compósito com Al, a queda na resistência à tração se deu a partir de 10%, sendo que, para a composição com 55% de metal, a resistência à tração foi aproximadamente a metade daquela observada para o PEAD. De maneira geral,

todos compósitos apresentaram um aumento no módulo de Young com o aumento do teor de metal. Entretanto, para o teor máximo de metal, o compósito com Al apresentou um aumento de 4,5 vezes no valor do módulo, enquanto que para os outros compósitos o aumento foi de 2 vezes. A deformação na ruptura para o compósito com 10% de partículas de Al, sofreu uma queda de aproximadamente 97% em relação ao PEAD, e permaneceu praticamente constante para maiores teores de metal. Para os outros compósitos, esta queda ocorreu a partir de 30% de partículas metálicas.

Tabela 3 – Características físicas das cargas metálicas utilizadas por NURAZREENA e MARIATTI. [74]

	Al	Cu	Fe
Distribuição de tamanho das partículas	10-100 μm	10-50 μm	2-68 μm
Tamanho médio de partícula	25 μm	36 μm	9 μm
Forma da partícula	<i>“flakes”</i>	dendrítica irregular	esférica

RUSU, SOFIAN e RUSU, [75] compararam os resultados obtidos em ensaios de tração de compósitos de PEAD e zinco metálico (Zn) com resultados obtidos por modelos teóricos. Os compósitos foram preparados em moinho de rolos e os corpos de prova obtidos por moldagem por compressão a 160°C. Foram utilizadas partículas de Zn esféricas com diâmetro máximo de 5 μm . De maneira geral, as propriedades mecânicas dos compósitos são inferiores às do PEAD, sendo que não foi encontrado um modelo teórico que descrevesse adequadamente os resultados experimentais. A presença de aglomerados metálicos a partir de 4% em volume de partículas Zn, foi a principal explicação para os desvios encontrados. Por outro lado, as propriedades térmicas dos compósitos são superiores às do PEAD. A condutividade e difusividade térmica aumentam com o aumento do teor de Zn. A adição de 20% em volume de Zn, deslocou a temperatura de início de perda de massa para uma temperatura 74°C superior àquela observada para o PEAD.

TAVMAN estudou as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PEAD com partículas de alumínio (Al) [76] e cobre (Cu). [77] A condutividade térmica de ambos os compósitos apresentou um crescimento com o aumento da fração volumétrica das partículas metálicas. Já, as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a deformação na ruptura, diminuíram gradativamente com o aumento da porcentagem de Al e Cu. O módulo elástico, para o compósito com Al apresentou um valor máximo com 12% em volume de partículas metálicas; enquanto que para o compósitos com Cu, esta propriedade aumentou gradativamente com a adição de Cu.

Nos artigos citados acima, a diminuição das propriedades mecânicas dos polímeros com a adição de cargas metálicas é atribuída, principalmente, à fraca adesão entre metal e polímero, e à formação de agregados metálicos que constituem um ponto fraco do material.

3.2.1 Blendas de Termoplásticos e Polietileno de Baixa Densidade Contendo Partículas de Alumínio (PEAI)

Como dito anteriormente, o potencial de aplicação do PEAi, recuperado a partir de embalagens multicamadas, ainda não foi explorado e está limitado às aplicações do PEBD reciclado. Dessa maneira, este material tem sido misturado a diversos termoplásticos com o intuito de se estudar as propriedades das blendas obtidas.

As primeiras blendas de PEAi foram preparadas com poli(tereftalato de etileno) (PET) e suas propriedades comparadas às propriedades de blendas de controle contendo PEBD (PET/PEBD) e EMAA (PET/EMAA). Observou-se que a presença do copolímero EMAA no PEAi é responsável pela compatibilização do sistema por meio das interações entre os grupos funcionais presentes em ambos os polímeros. Assim, as blendas PET/EMAA e PET/PEAI apresentaram maior adesão interfacial, melhor dispersão e boa estabilidade morfológica após o processamento em relação às blendas PET/PEBD. Entretanto, a deformação na

ruptura e a resistência ao impacto da blenda PET/PEAI são inferiores às da blenda de controle PET/PEBD devido à presença das partículas de alumínio. [10]

As propriedades mecânicas de blendas de PEAI e poliolefinas foram estudadas por ALVES, ZUIN e FELISBERTI. [78] A diluição das partículas de alumínio por meio da adição de PEBD ao PEAI causou a diminuição do módulo de Young e o aumento da deformação na ruptura proporcionais à fração em massa de PEBD na blenda. A tensão na ruptura permaneceu praticamente inalterada em função da composição. A adição de 20 e 40% de PEBD aumentou a resistência ao impacto do PEAL em 13 e 44% respectivamente, sendo que para maiores teores de PEBD, os corpos de ensaio não romperam durante o teste. Comportamento interessante foi observado para a blenda PEBDL/PEAI, a qual apresentou propriedades superiores às do PEAI em toda a faixa de composição. Por outro lado, a adição de PEAI ao iPP causou uma diminuição brusca na deformação na ruptura, sendo que a diminuição no módulo de Young foi praticamente proporcional à fração em massa de PEAI na blenda. A resistência ao impacto das blendas foi superior ao do iPP.

Blendas de PEAI com até 20% em massa de AES foram preparadas na tentativa de se obter um elastômero termoplástico. Para verificar o efeito das partículas de alumínio foram preparadas blendas de controle com uma mistura reciclada de PEBD e EMMA (rPEBD), ou seja, os mesmos polímeros presentes no PEAI sem as partículas de alumínio. A adição de AES causou a diminuição do módulo elástico em relação ao PEAI, sendo que o valor desta propriedade para a blenda AES/PEAI é, em média, 64% superior ao da blenda AES/rPEBD. Para a blenda AES/rPEBD, o aumento na deformação na ruptura com a adição de 20% de AES foi de 22%; enquanto que para blenda contendo PEAI, o aumento foi de 45%. A resistência à tração permaneceu praticamente constante em função da composição para a blenda AES/rPEBD, enquanto que para a blenda AES/PEAI esta propriedade apresentou uma diminuição proporcional à fração em massa de AES na blenda. [79]

OBJETIVOS

Blendas de poliamida e polietileno são exemplos de misturas imiscíveis e incompatíveis, para as quais a compatibilidade pode ser alcançada adicionando-se compatibilizantes ou promovendo a mistura reativa. Neste trabalho teve-se como objetivo o preparo e a caracterização de blendas de poliamida reciclada e polietilenos virgens e reciclados analisando a influência dos seguintes aspectos:

- oxidação de polietilenos reciclados na compatibilização;
- presença do poli(etileno-co-ácido metacrílico), um dos componentes dos polietilenos reciclados, sobre a compatibilização;
- presença de partículas de alumínio no polietileno reciclado proveniente da reciclagem de embalagens multicamadas sobre as propriedades das blendas.

PARTE EXPERIMENTAL

4 Materiais

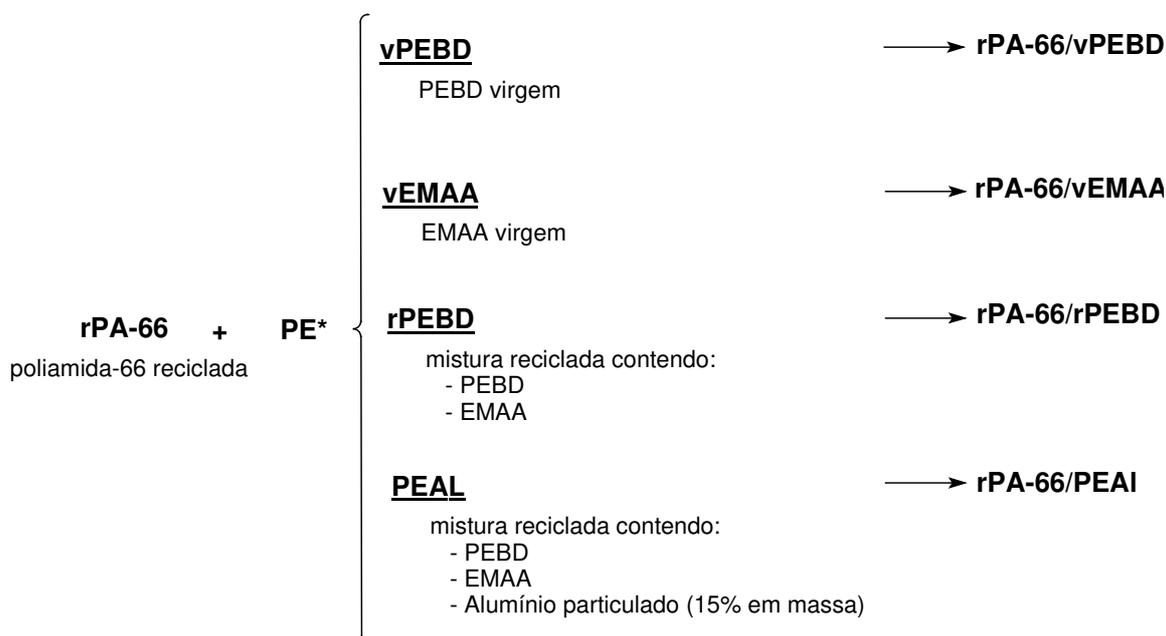
O poli (etileno-co-ácido metacrílico) (EMAA) com baixo teor de ácido metacrílico, produzido pela BP Chemicals (nome comercial: Novex M 21 N 430) e o polietileno de baixa densidade (PEBD) produzido pela Braskem (nome comercial: BC-818), ambos utilizados nas embalagens multicamadas, foram fornecidos pela Tetra Pak, ambos na forma de grãos. As características destes polímeros, constantes nas fichas técnicas dos fabricantes, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados técnicos dos polímeros virgens utilizados.

Propriedade	PEBD [80]	EMAA [81]
Densidade (g.cm ⁻³)	0,918	0,922
Índice de Fluidez (g.10min ⁻¹) (190°C; 2,16 kg)	7,5	7,5
Teor de ácido metacrílico (%)	-	~ 1,2

O PEAl é uma mistura polimérica composta por PEBD e copolímero EMAA, proveniente da recuperação de embalagens multicamadas após a desagregação do papelão, contendo 15% em massa de alumínio particulado (PEAL). A mistura reciclada de PEBD e EMAA (rPEBD), sem alumínio particulado, é proveniente da recuperação das rebarbas do processo de extrusão das embalagens multicamadas. Tanto o PEAl como o rPEBD foram fornecidos pela Tetra Pak/Mercoplas na forma de grânulos aglutinados.

A poliamida-66 reciclada (rPA-66) foi fornecida pela empresa Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda. na forma de grãos. Esta poliamida é comercializada com o nome de Polyamide 6.6 Brilliant e produzida a partir de fiça refugada de fio industrial. O resumo da nomenclatura utilizada para os polímeros e suas blendas é apresentado na Figura 7:



*PE = vPEBD, vEMAA, rPEBD ou PEAI.

Figura 7 - Resumo da nomenclatura utilizada.

O símbolo **PE** (polietileno) ou **PEs** (polietilenos) serão freqüentemente utilizados para designar, de forma genérica, os diferentes polietilenos utilizados.

5 Métodos

5.1 Processamento das Blendas

Os materiais utilizados foram previamente secos antes das etapas de processamento. A rPA-66 foi seca por 12 horas a 120°C em estufa com circulação e renovação de ar e posteriormente seca por mais 12 horas em estufa a vácuo na mesma temperatura. Os polietilenos foram secos a 70°C por 12 horas em estufa com renovação e circulação de ar. Após a extrusão, as blendas foram secas a 70°C por 12 horas em estufa a vácuo e mantidas em dessecador.

5.1.1 Extrusão e Injeção

Foram preparadas blendas contendo 25, 50 e 75% em massa de rPA-66 em uma extrusora dupla rosca co-rotacional APV2000 com $L/D = 8$ e $D = 30$ mm, a uma velocidade de rotação da rosca de 100 rpm, utilizando o seguinte perfil de temperatura (alimentação ► matriz): 245/260/270/275°C. O perfil da rosca utilizada está apresentado na Figura 8. Os polímeros utilizados nas blendas foram processados da mesma forma.

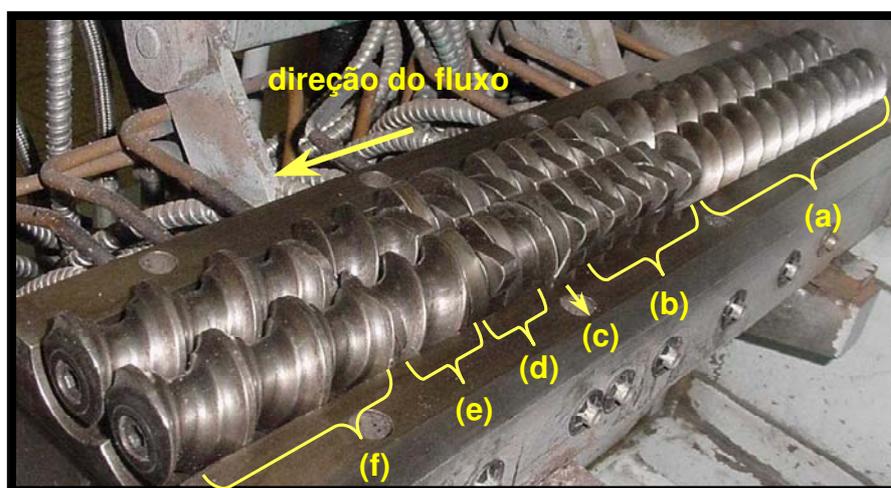


Figura 8 - Perfil da rosca utilizada: (a) - 02 elementos de condução com filete simples e passo direito, (b) - 09 discos bi-lobulares, diferença angular de 45° e passo direito, (c) - 01 elemento de mistura, (d) - 4 discos bi-lobulares, diferença angular de 90° e passo direito, (e) um elemento de condução com filete simples e passo direito e, (f) dois elementos de dosagem.

Os corpos de prova para os ensaios de tração e de resistência ao impacto foram obtidos por injeção, utilizando uma injetora Arburg 221K com um ponto de injeção. As condições de injeção estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de injeção utilizadas para confecção dos corpos de prova.

Perfil de Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
		245	255	270	275
Velocidade de Injeção (cm ³ ·s ⁻¹)	5				
Pressão de Injeção (bar)	1480				
Pressão de Recalque (bar)	1000				
Tempo de Resfriamento (s)	7				
Temperatura do Molde (°C)	60				

5.2 Caracterização das Blendas

5.2.1 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica foi realizada em amostras com dimensões de 10 x 3,5 x 1 mm, obtidas a partir da região central dos corpos de prova injetados e na direção do fluxo de injeção. Os ensaios foram realizados no modo de tração em um instrumento DMTA V – Rheometric Scientific, na faixa de temperatura de -135 a 290°C, na frequência de 1Hz e 0,01% de deformação.

5.2.2 Análise Morfológica

A morfologia das blendas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando-se um microscópio JEOL JSM 6360LV. As superfícies analisadas foram obtidas pela fratura criogênica de corpos de prova nos sentidos paralelo e perpendicular ao fluxo de injeção e recobertas com ouro.

As superfícies fraturadas das blendas com 25% de rPA-66 foram submetidas a um processo de extração por 12 horas em ácido fórmico 80% - um bom solvente para a poliamida, enquanto que as blendas com 25% de PE foram extraídas em xileno a 90°C (um bom solvente para o polietileno) por 20 minutos.

O diâmetro médio da fase dispersa foi determinado utilizando-se o programa Image-Pro Plus 4.0 (Cybernetics), considerando-se em torno de 700 domínios para cada blenda, tomados em diferentes regiões da amostra.

5.2.3 Ensaio de Solubilidade Seletiva

5.2.3.1 Teste de Molau [82]

A blenda com 25% de poliamida foi analisada suspendendo-se 50 mg de amostra em 10 mL de xileno a 90°C. As blendas com 50 e 75% de poliamida foram analisadas suspendendo-se 50 mg de amostra em 10mL de ácido fórmico 80% a temperatura ambiente. A formação de suspensões estáveis, após 4 horas de repouso, foi o critério utilizado para a verificação da formação do copolímero *in situ*.

5.2.3.2 Medidas de Turbidez

As amostras para medida de turbidez foram preparadas suspendendo-se 50 mg das blendas em 30 mL de solvente. Para a composição com 25% de poliamida, utilizou-se xileno a 90°C como solvente, e para as demais composições, o solvente utilizado foi ácido fórmico 80% à temperatura ambiente. Para as blendas contendo alumínio, fez-se uma correção da massa desconsiderando-se o teor de alumínio, afim de se manter constante a proporção rPA-66/PE em relação às blendas sem alumínio. Todas as suspensões foram filtradas após 4 horas de repouso e as medidas foram realizadas em um turbidímetro ALEM MAR modelo TAM 300A.

5.2.3.3 Extração

As blendas foram submetidas à extração, conforme descrito abaixo:

- Extração das blendas rPA-66/PE 25/75: foram utilizados aproximadamente 2,5g de blenda previamente moída, os quais foram transferidos para um

cartucho de celulose e submetidos a extração por 48 horas em sistema Soxhlet, utilizando xileno como solvente. Após este período a fração solúvel foi precipitada em etanol e filtrada.

- Extração das blendas rPA-66/PE 50/50 e 75/25: adicionou-se 150mL de ácido fórmico 80% a aproximadamente 2,5g de blenda previamente moída. Este sistema permaneceu sob agitação a 60°C por 4 horas. Após 14 horas de repouso a dispersão foi filtrada em filtro de placa porosa (G3). A fração insolúvel foi novamente submetida a extração em ácido fórmico. Este procedimento foi repetido 5 vezes. No final do processo, a fração insolúvel foi lavada em água até pH neutro. A fração solúvel em ácido fórmico foi precipitada em etanol, filtrada e lavada em água até pH neutro.

As frações obtidas foram secas em estufa a vácuo a 80°C por 4 dias. Após secagem, foram feitos filmes por moldagem por compressão a 160°C e 6 MPa, os quais foram analisados por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Bomem MB Series.

A Figura 9 apresenta um fluxograma ilustrativo para facilitar a visualização das frações analisadas por infravermelho.

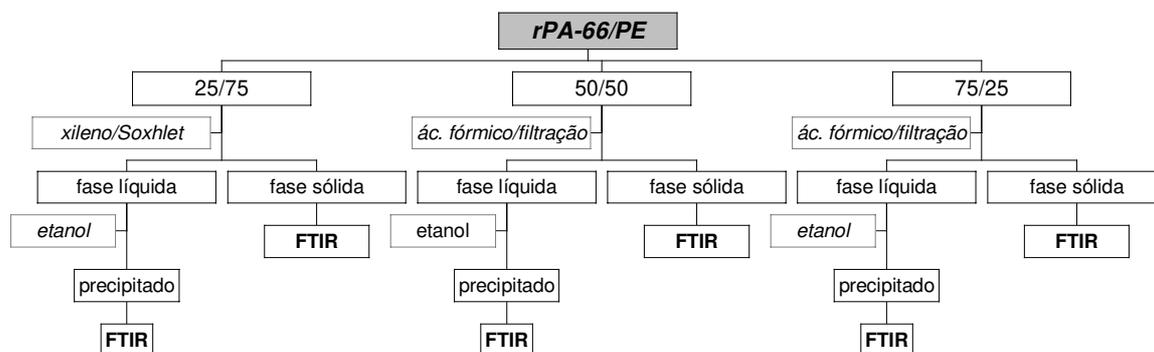


Figura 9 – Fluxograma da metodologia para a extração das blendas.

5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo 2910 sob atmosfera inerte (argônio) a uma taxa de

aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em amostras cortadas a partir dos corpos de prova injetados. O programa de temperatura utilizado foi:

- 1º Aquecimento: de 0°C a 290°C e isoterma a 290°C por 4 minutos
- Resfriamento: de 290°C a 0°C e isoterma a 0°C por 3 minutos.
- 2º Aquecimento: de 0°C a 290°C

O grau de cristalinidade das fases poliamida e polietileno foi calculado a partir da entalpia de fusão (ΔH_f) obtida no segundo aquecimento referente a cada fase. O valor obtido na análise foi corrigido em função da porcentagem dos componentes na blenda e do teor de alumínio. Assim, o grau de cristalinidade (X) foi calculado pela seguinte equação:

$$X = \frac{\Delta H_f}{w_i \cdot \Delta H_f^0}$$

em que:

- w_i - fração em massa do componente cristalino na blenda
- ΔH_f^0 - entalpia de fusão padrão para um polímero 100% cristalino.

A entalpia de fusão para a rPA-66 100% cristalina é de 197 Jg^{-1} [83] e para o polietileno de baixa densidade 270 Jg^{-1} . [84]

5.2.5 Degradação Termoxidativa

Filmes dos diferentes polietilenos foram moldados por compressão a 160°C e 6 MPa e submetidos à degradação termoxidativa em uma estufa com renovação e circulação de ar da Tecnal TE 394/1 a 75°C . Os filmes foram analisados periodicamente por FTIR em um equipamento Bomem MB Series. Para minimizar o efeito da espessura dos filmes, os espectros foram normalizados com respeito à banda localizada em 1378 cm^{-1} . O índice de carbonila (IC), que reflete a formação de produtos não voláteis da oxidação do polietileno, foi definido como:

$$IC_0 = \left(\frac{A_{C=O}}{A_{1378}} \right)_0 \qquad IC = \left(\frac{A_{C=O}}{A_{1378}} \right) - IC_0$$

em que:

- $A_{C=O}$ corresponde à área do pico do grupos carbonila (1800 - 1670 cm^{-1})
- A_{1378} corresponde à área da do pico selecionado como referência interna e
- IC_0 é o Índice de carbonila do polietileno não envelhecido (tempo = zero).

5.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica das blendas foi realizada em um equipamento TGA 2050 - TA Instruments, sob atmosfera oxidante (ar sintético) e intervalo de temperatura entre 30 e 980°C a uma taxa de 10°C·min⁻¹. Para esta análise utilizou-se aproximadamente 15 mg de amostra obtida a partir dos corpos de prova injetados.

5.2.7 Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto e de Tração

A resistência ao impacto foi determinada em um aparelho EMIC AIC-1 utilizando corpos de prova injetados e entalhados segundo a norma ASTM-256.

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638-90 em corpos de ensaio do Tipo I, utilizando um equipamento da marca EMIC modelo DL2000, previamente condicionados a 23 ± 2°C e 50 ± 5% de umidade relativa. A célula de carga utilizada foi de 5kN e velocidade do travessão de 30 mm·min⁻¹. Esta velocidade, intermediária aos valores usualmente utilizados (5 e 50 mm·min⁻¹) foi escolhida para adequar o ensaio às propriedades da poliamida e do polietileno, visto que na velocidade de 5 mm·min⁻¹ os ensaios tornaram-se longos quando os PEs eram testados e na velocidade de 50 mm·min⁻¹ a rPA-66 rompe rapidamente.

5.2.8 Índice de Fluides (IF)

O índice de fluides (IF) das blendas foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1238-94^a utilizando o Plastômetro DSM MI3 a 280°C e carga de 2,16kg. Para verificar o efeito do processamento no IF dos diferentes polietilenos utilizados, a temperatura utilizada foi de 190°C e carga de 2,16kg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6 Aspecto Visual

A Figura 10 apresenta os corpos de prova obtidos por injeção. Para as blendas com vPEBD, vEMAA e rPEBD, as composições com até 25% de rPA-66 apresentam uma coloração com diferentes tons de marrom. Já, a blenda com PEAl, esta tonalidade é disfarçada pela presença do alumínio, o qual também confere um aspecto metalizado para os corpos de prova. Como foi exposto anteriormente, partículas de alumínio são comumente utilizadas como aditivos em polímeros para conferir este aspecto metalizado ao produto final. [71, 72]

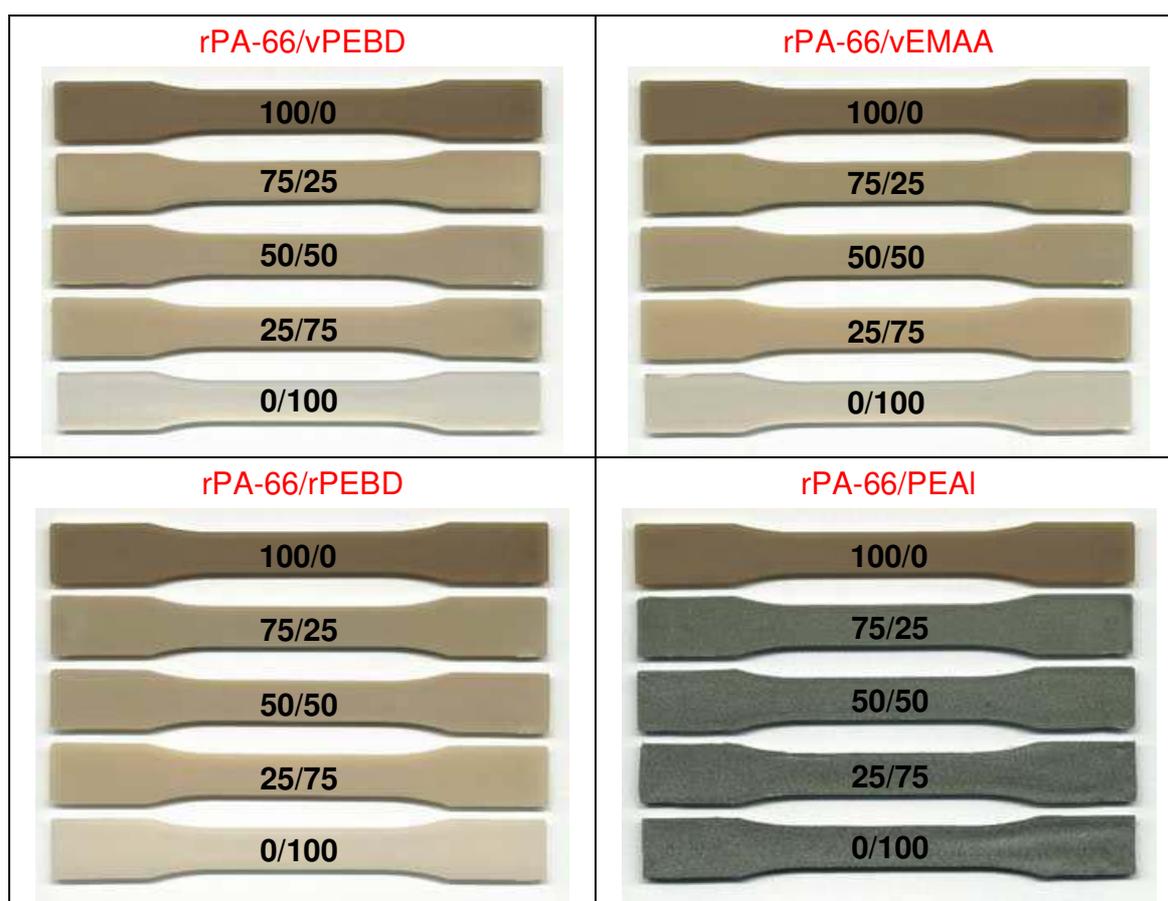


Figura 10 – Corpos de prova obtidos por injeção.

7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Morfológica

Observando-se o módulo de perda (E'') em função da temperatura, apresentado na Figura 11, verifica-se que a poliamida apresenta dois picos: o de menor intensidade, com máximo em -60°C , é atribuído à relaxação β e corresponde às rotações de grupos $-(\text{CH}_2)-$ da cadeia principal, e/ou à rotação de segmentos amida não envolvidos em ligações de hidrogênio presentes na fase amorfa. O pico com máximo em 69°C é associado à transição vítrea da rPA-66 (relaxação α), a qual envolve a movimentação de segmentos a longas distâncias em cadeias presentes na fase amorfa. [85] Acima de 250°C a curva de $E'' \times T$ apresenta queda brusca revelando a fusão da poliamida. Os diferentes polietilenos (PE = vPEBD, vEMAA, rPEBD e PEAI) apresentam um pico em torno de -20°C devido à relaxação secundária da fase cristalina (relaxação β) seguido de uma queda brusca referente ao escoamento (fusão dos cristais). [86] As blendas apresentam as relaxações de seus componentes, indicando a imiscibilidade do sistema.

Observando-se o pico referente à transição vítrea da poliamida, nota-se que, exceto para a blenda com PEAI, há uma redução de aproximadamente 30°C na temperatura de transição vítrea da fase rica em poliamida. Esta redução na T_g pode ser causada pela diminuição da cristalinidade ou pelas possíveis interações entre as fases. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da entalpia de fusão das curvas referentes ao primeiro aquecimento obtidas por DSC. Estas curvas estão apresentadas no ANEXO I, sendo que a discussão dos dados de DSC será feita no item 9.1. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 6. O grau de cristalinidade da fase rica em poliamida oscila em torno do valor obtido para a poliamida isolada, não sendo observadas quedas significativas no valor desta propriedade que justificassem o deslocamento de 30°C na T_g da fase rica em poliamida, sugerindo que esta redução é função da interação entre as fases do sistema. Comportamento semelhante foi observado para blendas de poliamida-6 e elastômeros de epiclorigrina (PEPI), para as quais observou-se a formação de um ombro no pico de E'' , correspondente à transição vítrea da PA-6, bem como o

deslocamento deste pico para temperaturas menores. Este fenômeno foi atribuído à formação do copolímero de enxertia PA-*g*-PEPI na interface entre os componentes da blenda. [87] A redução da temperatura de transição vítrea da fase rica em poliamida, em função da compatibilização do sistema, também foi relatada por CHATREENUWAT [88] para o sistema PEAD/PA-6 compatibilizado com PEAD modificado com anidrido maleico (PEAD-*g*-MAH).

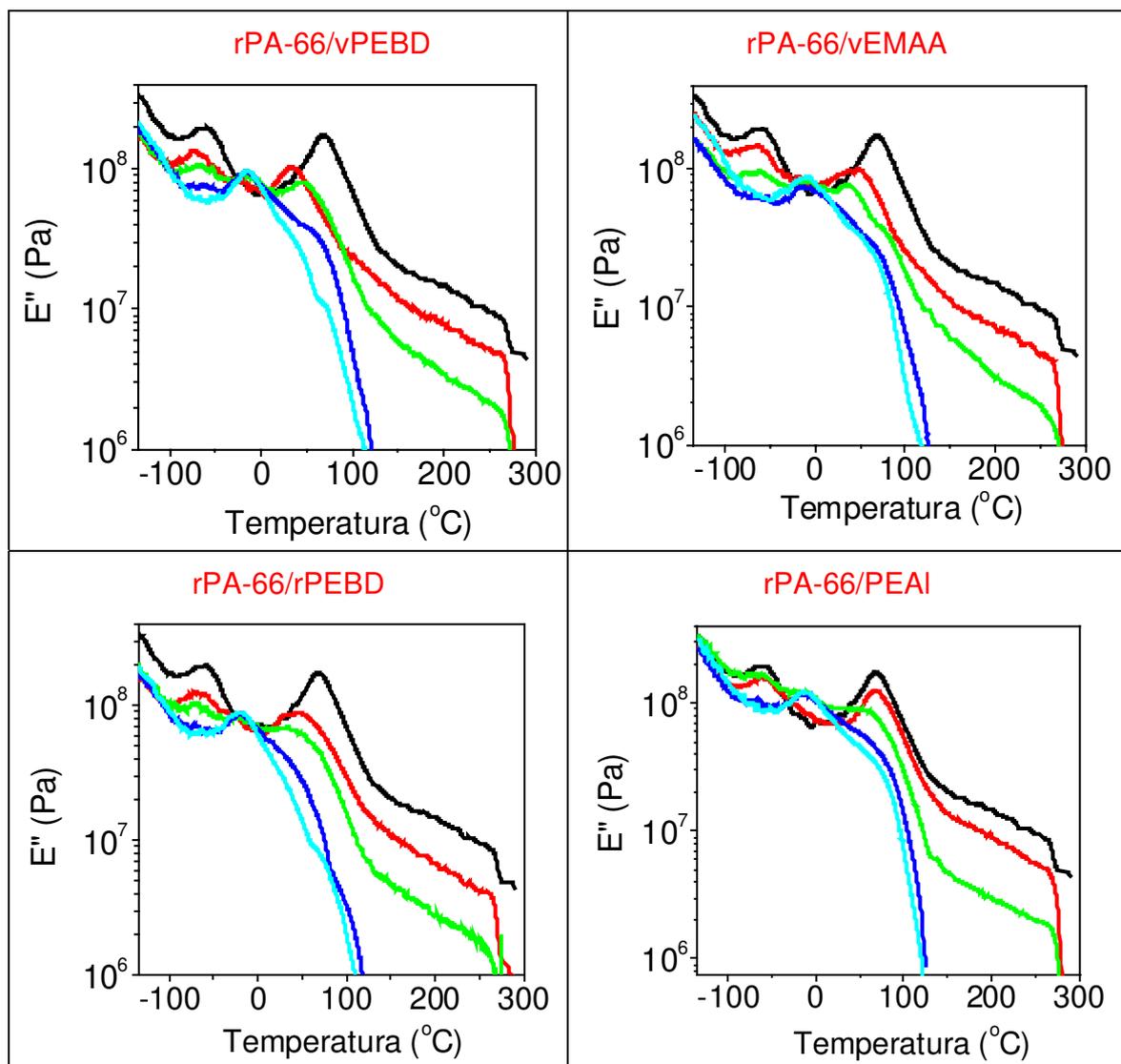


Figura 11 - Módulo de Perda (E'') em função da temperatura: 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

Tabela 6 – Grau de cristalinidade obtido pela entalpia de fusão referente ao primeiro aquecimento.

Blenda	Grau de Cristalinidade	
	X_{PE} (%)	X_{PA} (%)
rPA-66	-	34
rPA-66/vPEBD		
75/25	50	33
50/50	48	33
25/75	29	33
0/100	46	-
rPA-66/vEMAA		
75/25	55	32
50/50	49	34
25/75	49	37
0/100	45	-
rPA-66/rPEBD		
75/25	44	33
50/50	46	33
25/75	51	35
0/100	44	-
rPA-66/PEAI		
75/25	40	32
50/50	43	36
25/75	47	36
0/100	46	-

A Figura 12 apresenta o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. A rPA-66 apresenta o maior valor de E' comparativamente aos polietilenos, em toda faixa de temperatura. As blendas apresentam valores de E' intermediários aos dos seus componentes. As composições com 75% de rPA-66 apresentam um perfil semelhante ao da rPA-66, ou seja, apresentam uma queda

em torno de 69°C, referente à transição vítrea, e um platô elástico entre a transição vítrea e o escoamento, o qual ocorre em torno de 265°C. Assim, para esta composição, a matriz do sistema é composta de poliamida, sendo o polietileno a fase dispersa.

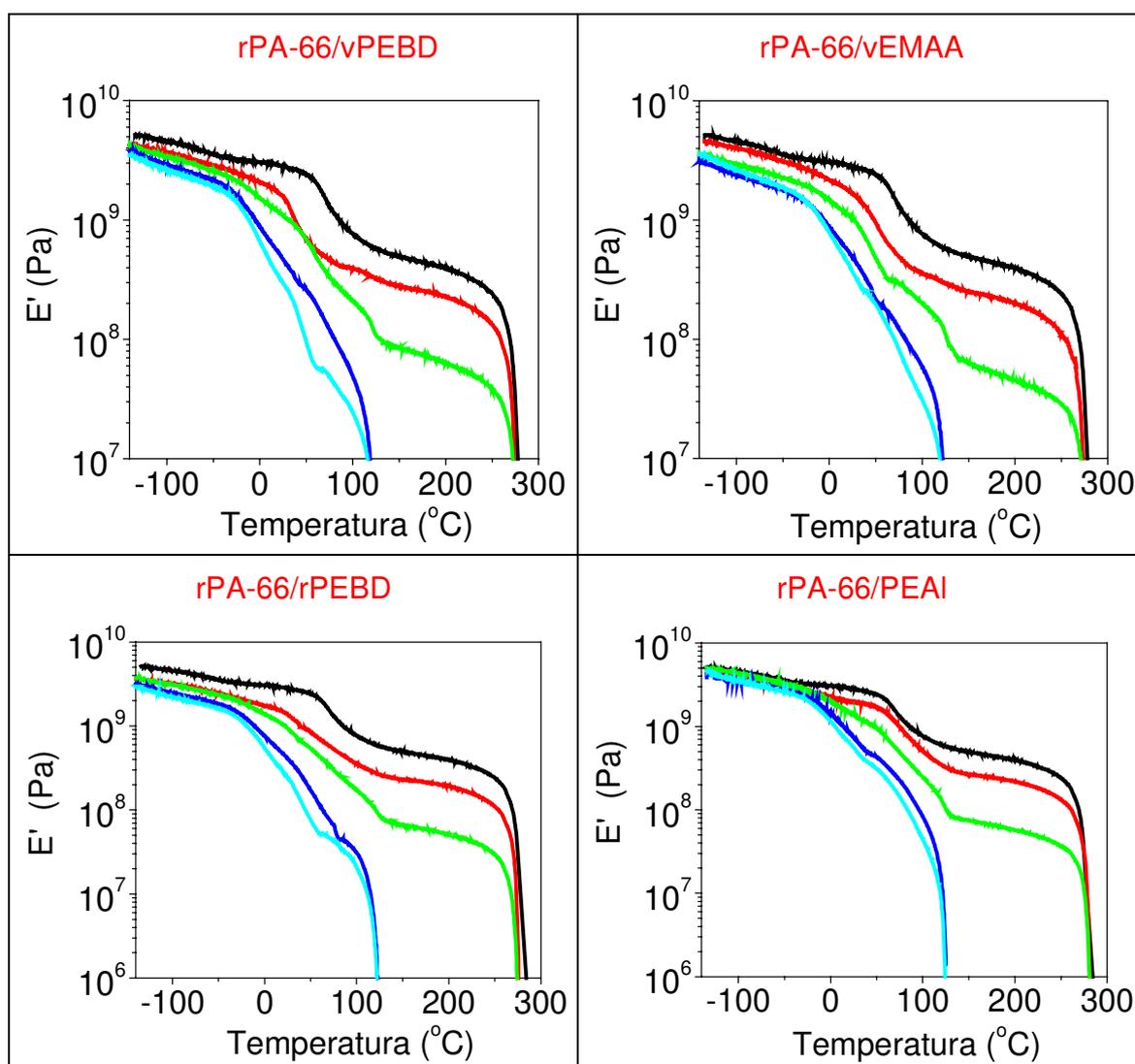


Figura 12 - Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura: 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

Para os sistemas com 50% de cada componente, além das transições observadas para o sistema rPA-66/PE 75/25, é observada também, uma queda de E' em torno de 125°C, referente à fusão dos cristais do PE,

evidenciando a proximidade da inversão de fases. Já para a composição com 25% de poliamida, o perfil de E' em função da temperatura assemelha-se ao do polietileno, com uma queda acentuada a partir de -20°C , seguida da fusão dos cristais. Assim, para esta composição, a matriz é composta de PE, tendo a rPA-66 como fase dispersa, indicando que a inversão de fases ocorre entre as composições com 25 e 50% de poliamida.

A Figura 13 apresenta os valores do módulo de armazenamento a 25°C em função da composição.

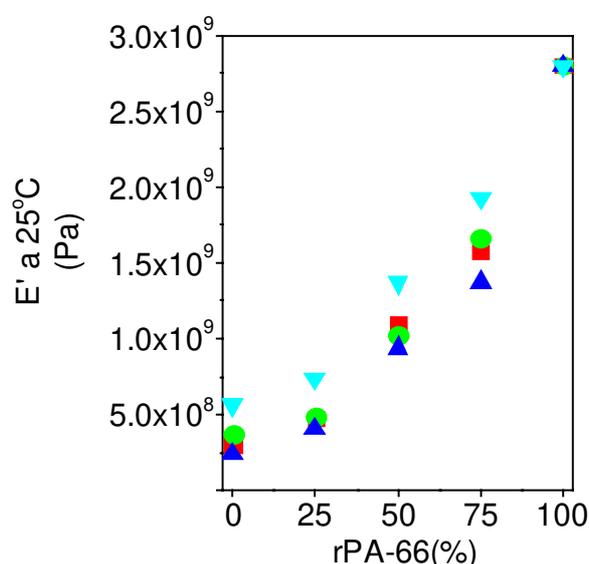


Figura 13 – Valores do módulo de armazenamento a 25°C em função da composição: vPEBD (■), vEMAA (●), rPEBD (▲) e PEAl (▼).

O módulo E' aumenta com o aumento do teor de poliamida em todas as séries de blendas. O valor de E' das blendas rPA-66/PEAl é superior ao das outras blendas, em toda a faixa de composição, indicando o aumento da rigidez da blenda com a presença das partículas de alumínio.

As micrografias apresentadas na Figura 14, obtidas em superfícies fraturadas no sentido paralelo ao fluxo de injeção, mostram detalhes das partículas de alumínio presentes no PEAl. Nota-se que as partículas de Al, indicadas pelas setas amarelas, mantêm o formato de filme e se orientam no

sentido do fluxo de injeção. O comprimento das partículas varia entre 16 e 287 μm , sendo a média numérica de 81 μm .

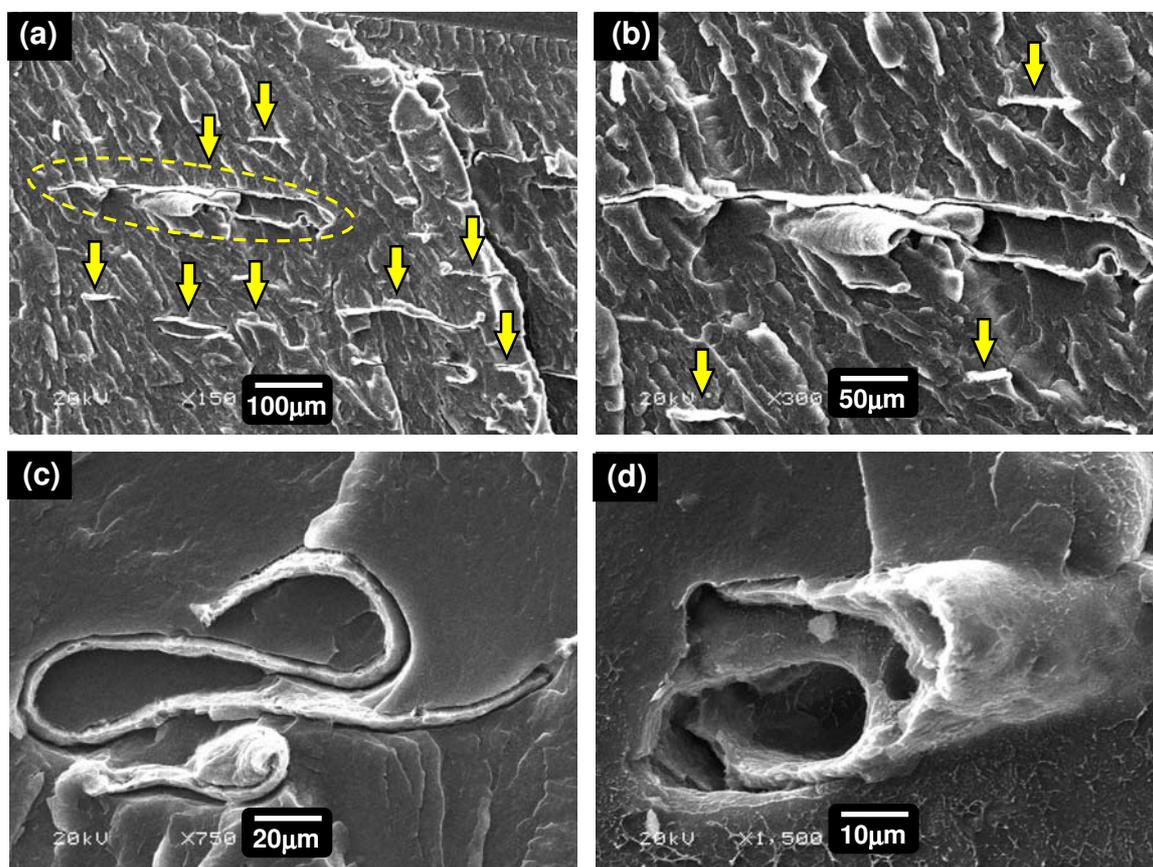


Figura 14 - Micrografias de SEM das superfícies fraturadas no sentido paralelo (//) ao fluxo de injeção do PEAI.

A morfologia das blendas rPA-66/vPEBD pode ser visualizada na Figura 15.

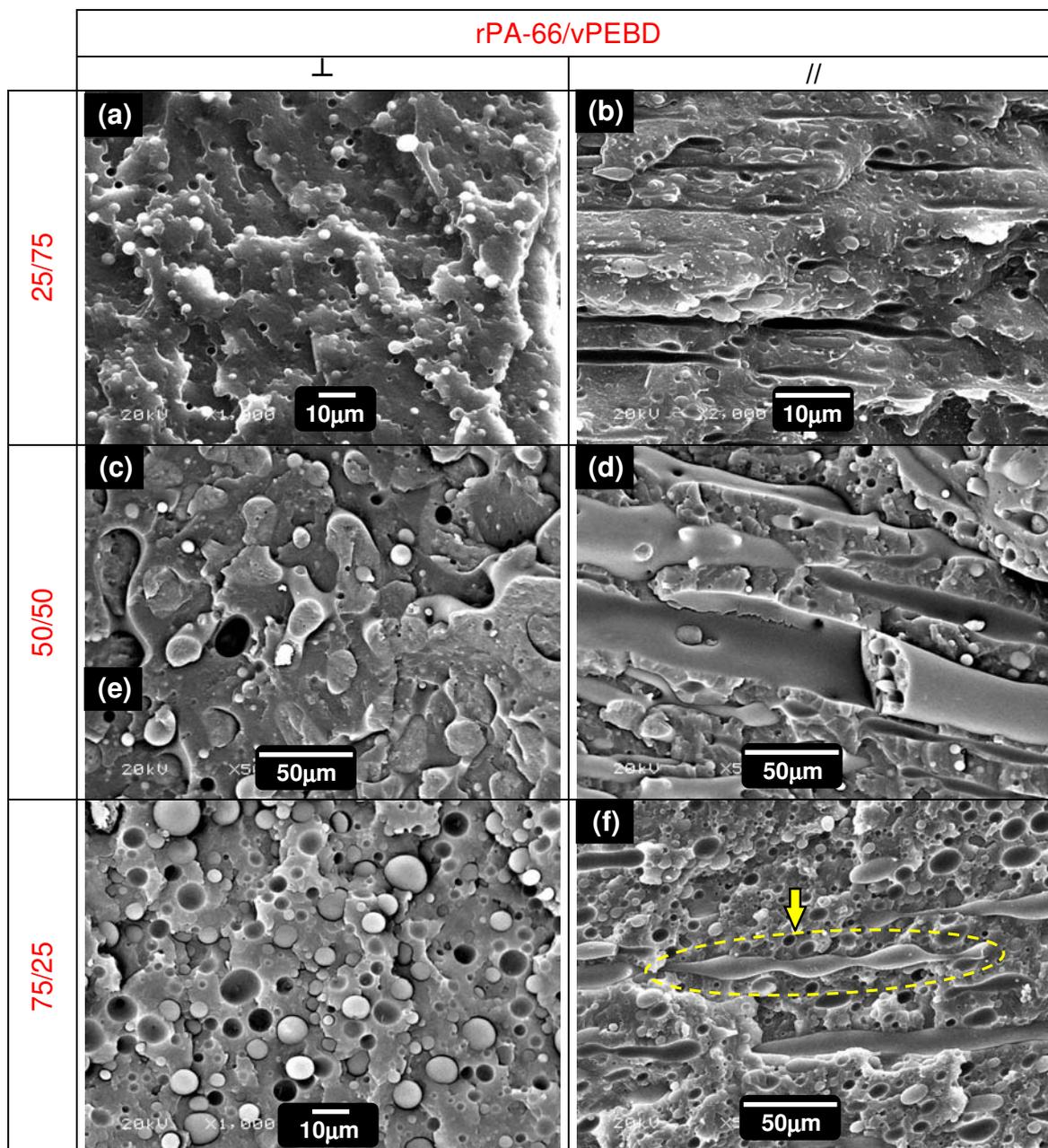


Figura 15 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/vPEBD.

Nas micrografias obtidas das superfícies fraturadas perpendicularmente ao fluxo de injeção, nota-se que a morfologia é de uma fase dispersa com seção transversal circular para as composições 25/75 e 75/25.

Assim, para a composição 25/75 tem-se uma fase dispersa de rPA-66 embebida em uma matriz de polietileno, enquanto que para a composição 75/25 a fase dispersa é de polietileno em uma matriz de poliamida, como sugerido pela análise de DMA. Para a composição 50/50, observa-se que a morfologia é co-contínua, típica da proximidade da inversão de fases. Nas micrografias obtidas das superfícies fraturadas no sentido paralelo ao fluxo de injeção, são observados tanto domínios esféricos, como domínios alongados e orientados no sentido do fluxo de injeção, mostrando que, muitos dos domínios de seção circular observados nas micrografias obtidas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção, são na verdade, cilindros de seção transversal circular. A presença de partículas esféricas, elípticas, cilíndricas (fibrilas) e de distorções como a indicada na Figura 15 (f), mostram que não foi atingido o equilíbrio entre os fenômenos de dispersão e coalescência, que definem a morfologia de equilíbrio do sistema. [5]

A morfologia dos outros conjuntos de blendas é apresentada nas Figuras 16, 17 e 18. A morfologia destas blendas, de maneira geral, é semelhante à da blenda rPA-66/vPEBD, sendo observados domínios de seção transversal circular para as micrografias obtidas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção e com a presença de domínios alongados e orientados no sentido paralelo ao fluxo de injeção. Entretanto, para as composições rPA-66/PE 50/50 e 75/25, quando o vPEBD é substituído pelos outros polietilenos, nota-se a diminuição das dimensões da fase dispersa e o aumento da adesão interfacial entre os componentes da blenda, tornando difícil a distinção entre as fases, diferentemente do observado para a blenda rPA-66/vPEBD. Nas micrografias referentes à blenda rPA-66/PEAl, (Figura 18) as partículas de alumínio são destacadas pelas setas amarelas. Estas partículas, com tamanho médio de 81 μm , são maiores do que o tamanho da fase dispersa e, assim, localizam-se na matriz do sistema, independentemente desta ser composta por polietileno ou por poliamida.

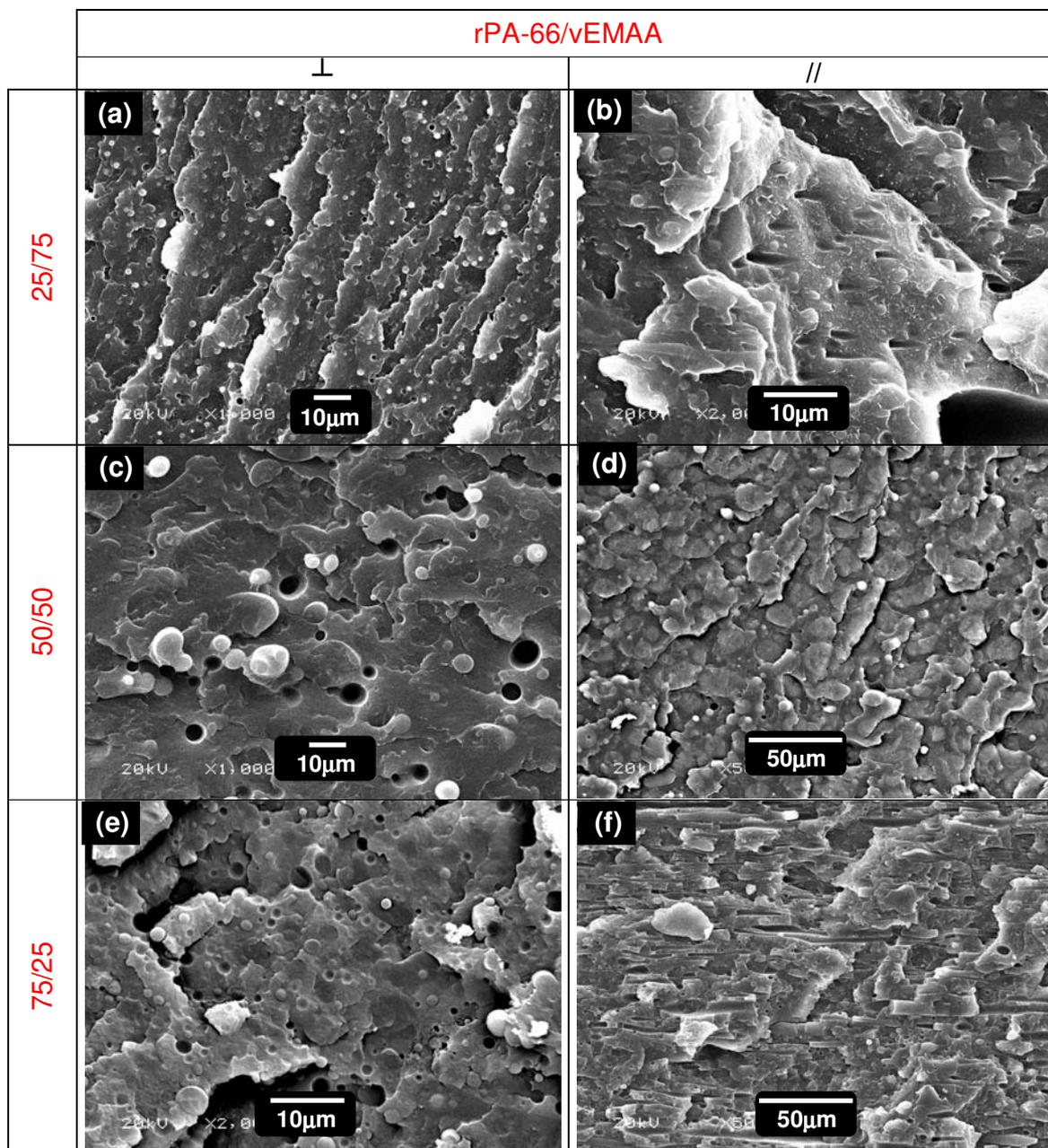


Figura 16 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/vEMAA.

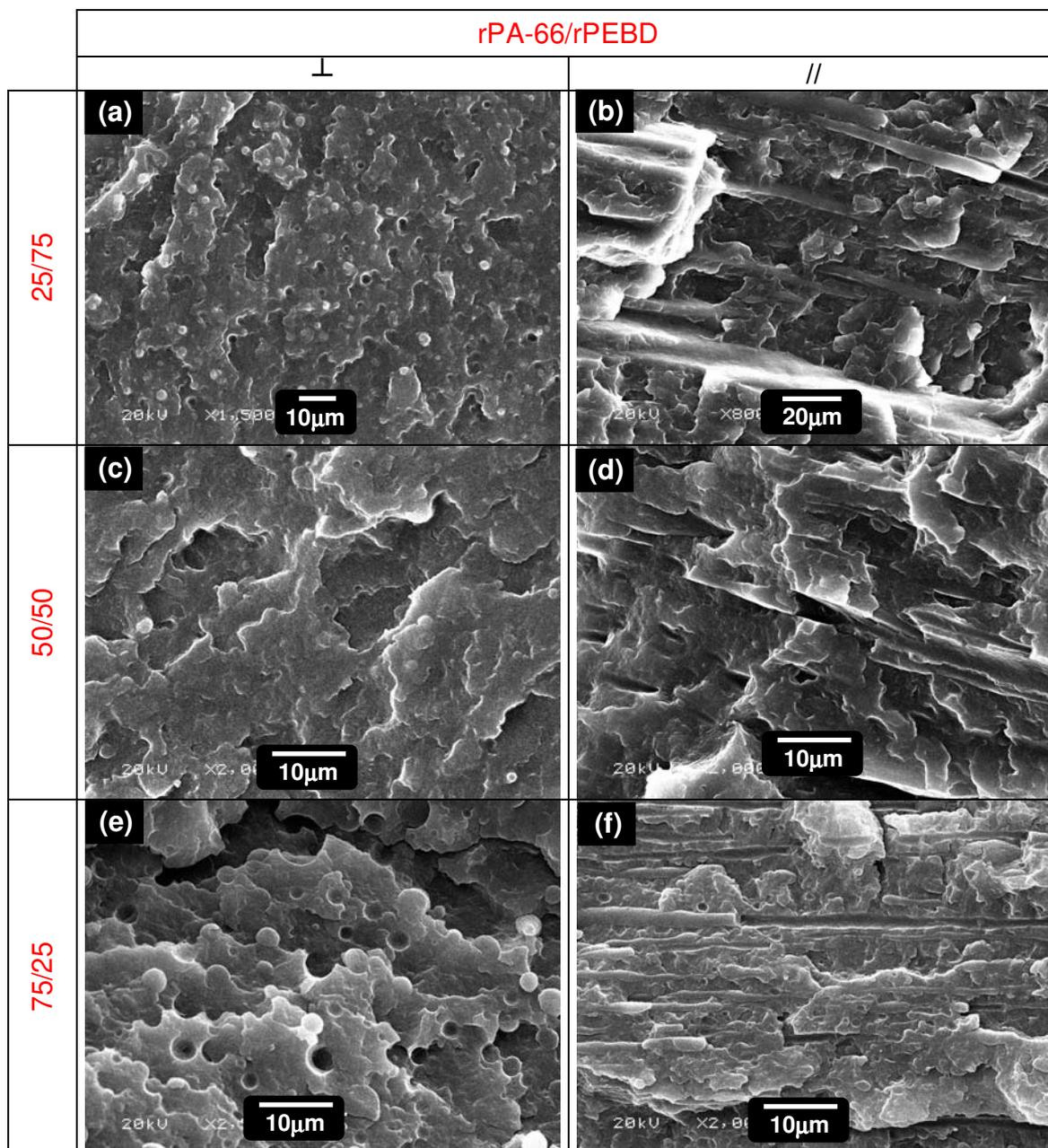


Figura 17 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/rPEBD.

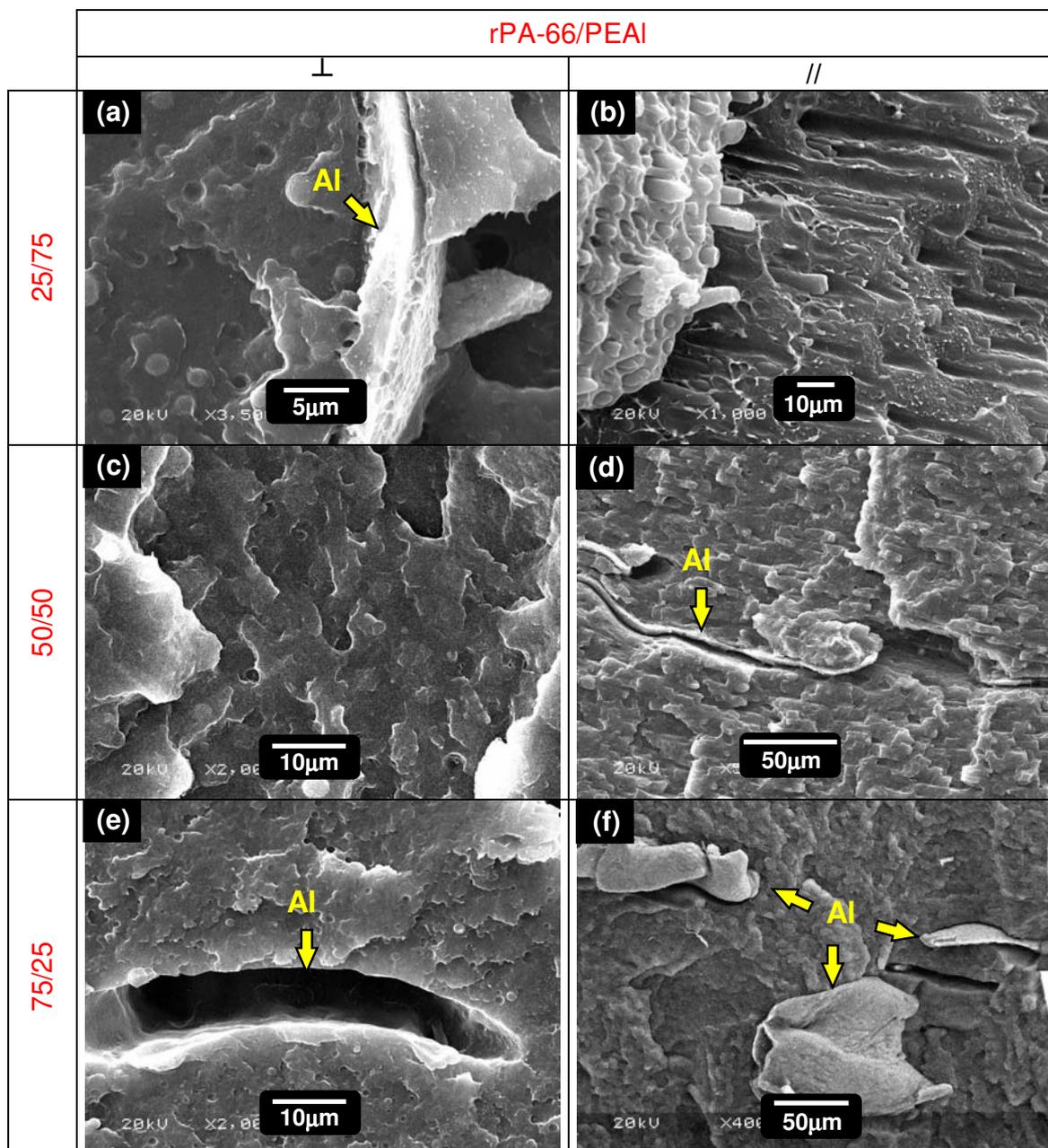


Figura 18 - Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel) ao fluxo de injeção da blenda rPA-66/PEAI.

As micrografias das blendas com 25% de polietileno, obtidas com aumentos maiores, são apresentadas na Figura 19.

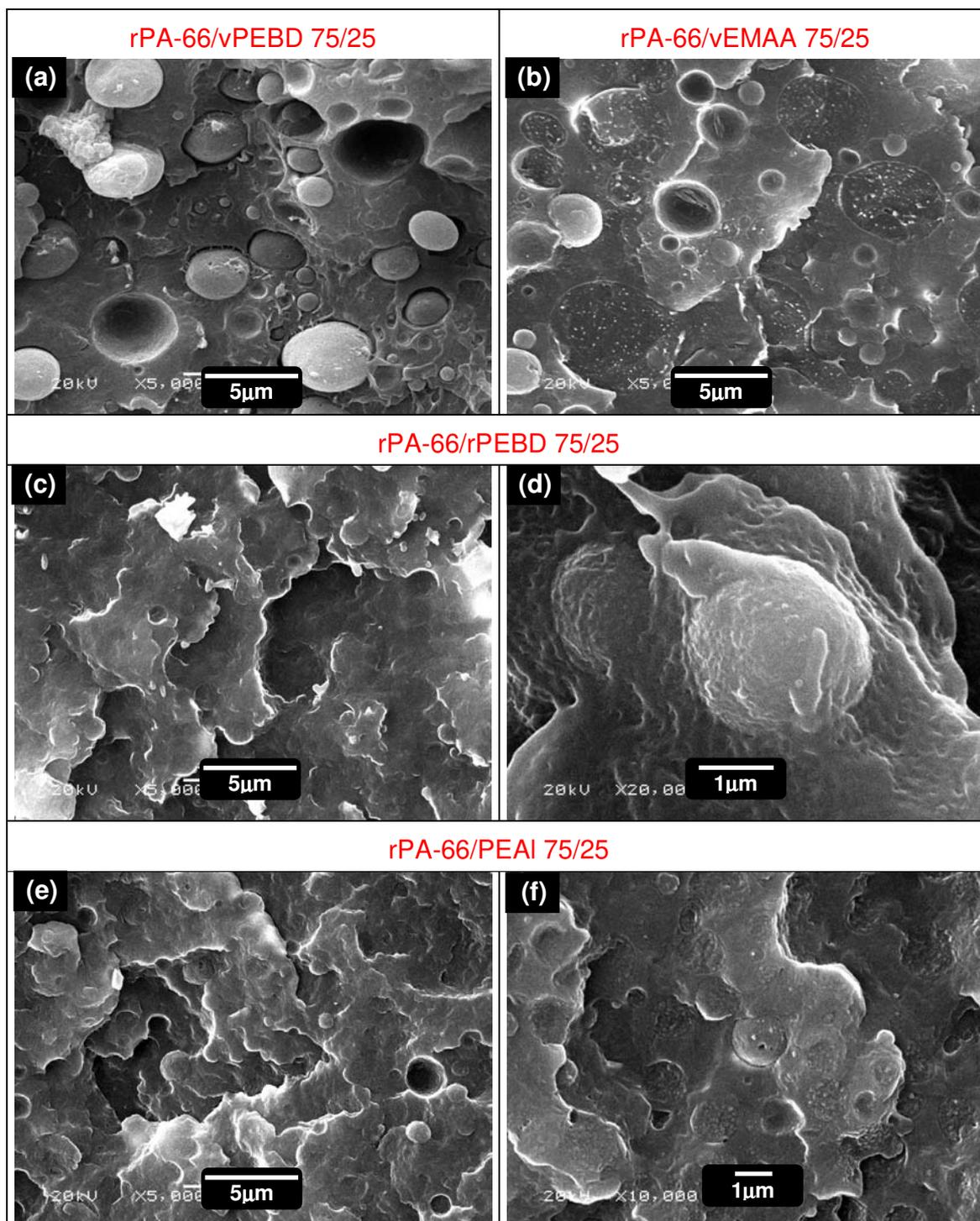


Figura 19 – Micrografias das superfícies fraturadas no sentido perpendicular (\perp) ao fluxo de injeção das composições rPA-66/PE 75/25.

A adesão entre as fases da blenda rPA-66/vPEBD é nitidamente inferior àquela observada para as outras blendas. Para este polietileno, o qual não apresenta o grupo ácido, são observados os buracos deixados pelo descolamento da fase dispersa. Já para a blenda rPA-66/vEMAA, nota-se que a fratura foi propagada através da fase dispersa. Nas blendas com polietileno reciclado (rPEBD e PEAl) a distinção entre as fases não é facilmente visualizada, mesmo em aumentos maiores.

Para analisar o efeito dos diferentes polietilenos na morfologia das blendas, foi determinada a distribuição de tamanho da fase dispersa para as composições com 25 e 75% de poliamida. A composição com 50% de rPA-66 não foi analisada devido à proximidade da inversão de fases. As micrografias de fraturas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção e submetidas à extração da fase dispersa* e os respectivos histogramas estão apresentados na Figura 20. É importante ressaltar que o diâmetro médio representa os diâmetros de partículas esféricas e da seção transversal dos cilindros. Comparando-se o diâmetro médio das diferentes composições, nota-se, exceto para a blenda rPA-66/PEAl, que as dimensões da fase dispersa, quando esta é de poliamida, são menores do que quando a fase dispersa é composta por polietileno. Esta observação também foi relatada por LEEWAJANAKUL [89] para sistemas de PA-6 e PEBD. O autor atribuiu esta diferença à maior viscosidade da matriz de PEBD à coalescência das partículas de poliamida. Para as blendas com 25% de rPA-66, o diâmetro médio da fase dispersa, em função do polietileno utilizado, aumenta na seguinte ordem: rPEBD < PEAl = vEMAA < vPEBD. Os histogramas revelam que a blenda rPA-66/rPEBD apresenta, além do menor diâmetro médio, a distribuição mais estreita.

* Para as composições rPA-66/PE 75/25, em que a fase dispersa é composta por polietileno, a extração foi feita em xileno a 90°C por 20 minutos. Já para as composições com rPA-66 como fase dispersa, a extração foi feita em ácido fórmico em temperatura ambiente por 12 horas.

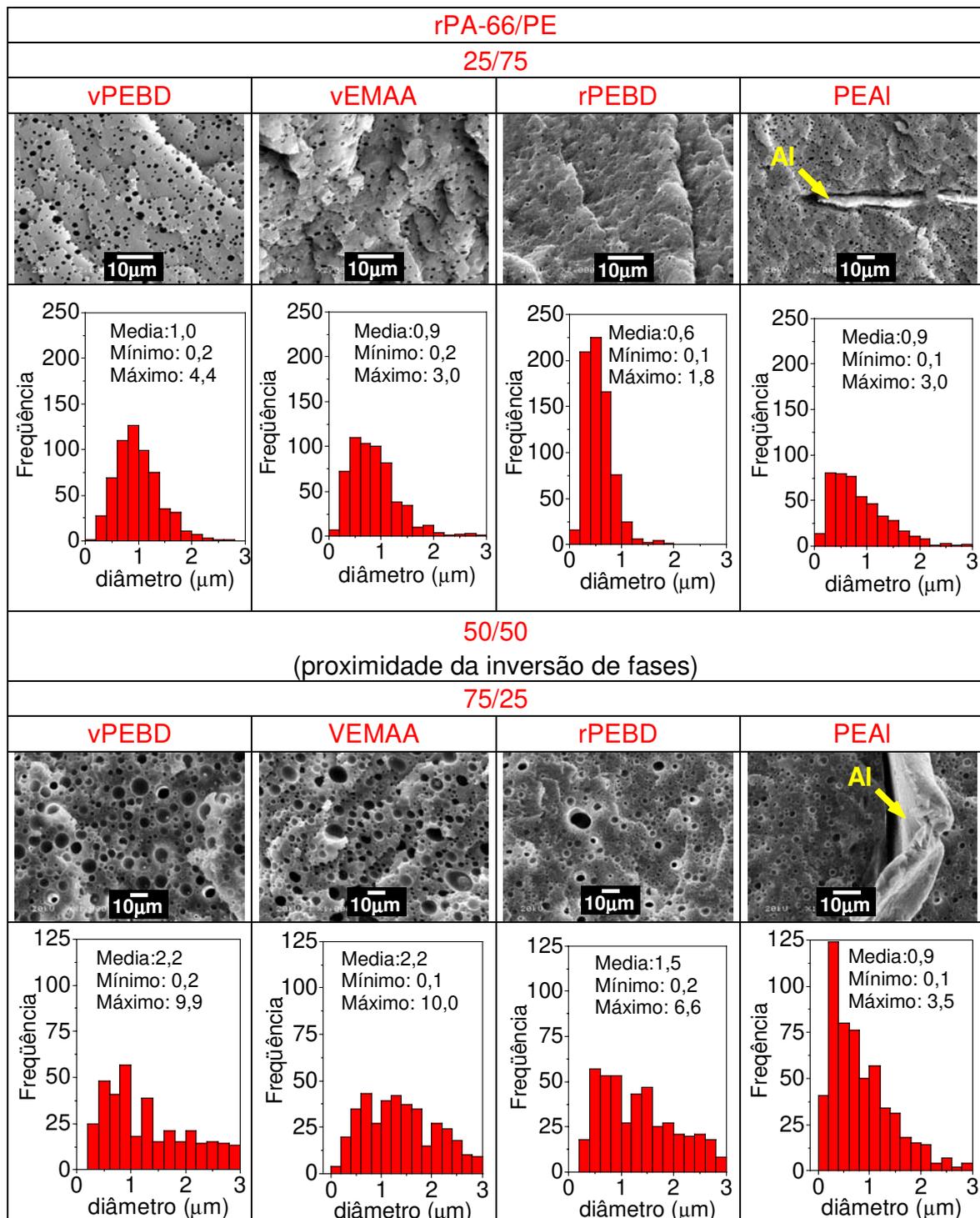


Figura 20 - Histogramas da distribuição de tamanho da fase dispersa para as micrografias obtidas no sentido perpendicular ao fluxo de injeção.

Para as blendas com polietileno como fase dispersa, a ordem crescente de diâmetro médio é: PEAl < rPEBD < vEMAA = vPEBD. Em ambos os casos, os polietilenos reciclados apresentam os menores diâmetros médios.

O tamanho médio da fase dispersa para as blendas estudadas neste trabalho está dentro da faixa de tamanho de domínios esféricos relatado na literatura para sistemas compatibilizados. LAHOR e colaboradores [39] relataram que, em sistemas compostos por PA-6/PEBD (80/20), o diâmetro médio da fase dispersa de blendas não compatibilizadas está na ordem de 17 μm , havendo uma queda acentuada para 2,5 μm após a adição de 0,5 phr de copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico). Os autores atribuíram a redução no tamanho da fase dispersa às interações específicas, tais como ligações de hidrogênio, além da formação de ligações covalentes entre o grupo ácido e o grupo amina presente no final da cadeia da poliamida, a qual foi confirmada por meio do teste Molau.

Diversos são os fatores que influenciam a morfologia de uma blenda polimérica, dentre os quais, os mais importantes são: taxa de cisalhamento aplicada durante o processamento, composição, tensão interfacial, razão de viscosidade (entre a viscosidade da fase dispersa e da matriz), elasticidade dos componentes e parâmetros de processamento (tempo de mistura, ordem de adição, etc). [44] O índice de fluidez (IF), apesar de ser uma medida obtida em uma única taxa de cisalhamento, pode ser utilizado como um parâmetro que reflete a viscosidade do polímero. A Tabela 7 apresenta o IF dos polímeros utilizados. A rPA-66 apresenta o maior índice de fluidez e a ordem crescente de IF para os polietilenos é: rPEBD < vPEBD < PEAl < vEMAA. Apesar do índice de fluidez do rPEBD ser menor do que o observado para o vPEBD, a fase dispersa das blendas rPA-66/rPEBD apresentam menor diâmetro médio, sugerindo que o efeito compatibilizante do polímero reciclado é real, e não apenas um efeito da diferença de viscosidade dos componentes do sistema.

Tabela 7 – Índice de Fluidez (IF) dos polímeros utilizados.

	Índice de Fluidez (g·10min⁻¹)[†]
rPA-66	46,7 ± 4,0
vPEBD	29,9 ± 4,1
vEMAA	39,0 ± 1,8
rPEBD	23,3 ± 2,2
PEAI	34,0 ± 1,9

O IF, como o próprio nome já diz, mede a fluidez de polímeros no estado fundido e é comumente utilizado na investigação de interações entre os componentes de blendas imiscíveis. Assim, a diminuição do índice de fluidez implica no aumento da viscosidade do material como um resultado de reações e/ou interações entre as fases do sistema. [90]

A Figura 21 apresenta o índice de fluidez dos conjuntos de blendas em função da composição. Para as blendas rPA-66/vPEBD e rPA-66/vEMAA, apesar dos desvios das medidas, observa-se uma tendência do aumento do IF com a adição de 25% de poliamida. Para a composição com 50% de rPA-66, o IF sofre uma ligeira queda e torna a aumentar com a adição de 75% de rPA-66. Já para as blendas rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI, o IF sofre uma queda com a adição de 25 e 50 % de rPA-66. Esta queda, a qual reflete uma diminuição do fluxo das cadeias poliméricas, pode ser um reflexo da formação do copolímero de enxertia PEBD-*g*-rPA66, cuja presença pode induzir um maior número de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas localizadas na interface do sistema. Por outro lado, este copolímero pode ser formado por meio da recombinação de diferentes macrorradicais, gerando um copolímero com ligações cruzadas, o que também causaria a diminuição do IF. Resultado semelhante foi relatado por BAOUZ e FELLAHI [90] ao observarem a queda do índice de fluidez de blendas de PEAD/PA-66 (25/75) com o aumento da adição de ionômero de etileno, ácido

[†] Para a análise do efeito da composição no índice de fluidez, este foi determinado a 280°C/2,16 kg

metacrílico e acrilato de isobutila. Os autores atribuíram este efeito à formação do copolímero de enxertia entre o ionômero e a poliamida por meio da reação de amidação.

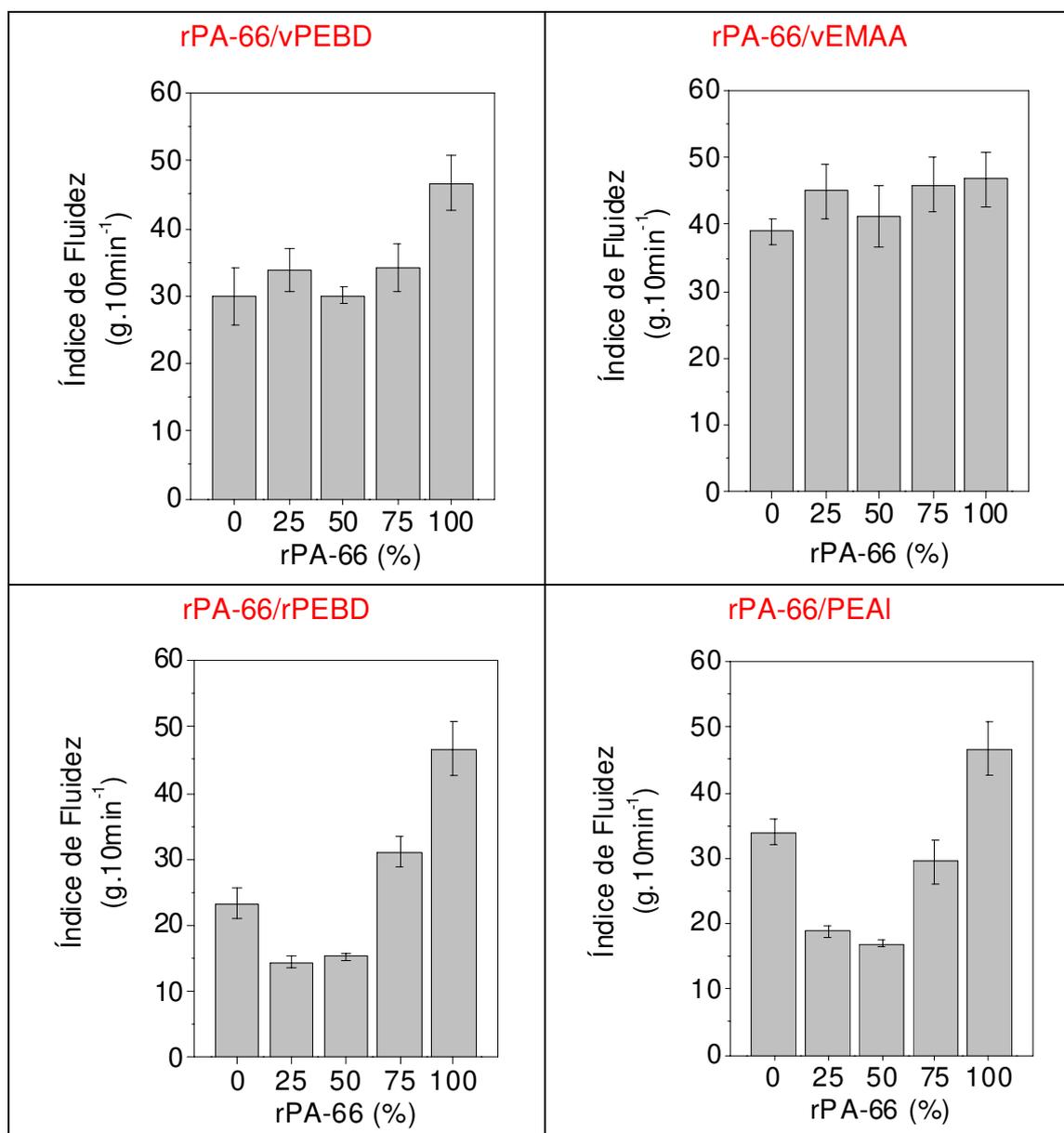


Figura 21 – Índice de Fluidez (IF) das blendas em função da composição.

Para a blenda rPA-66/PEAI, a adição de 25% de rPA-66 causou uma redução do IF de 45% em relação ao polietileno, enquanto que para a blenda rPA-

66/rPEBD esta redução foi de 38%, sugerindo que há uma maior formação do copolímero PE-*g*-rPA-66 para as blendas que contém o alumínio.

8 Formação do Copolímero

Com o intuito de confirmar a formação *in situ* do copolímero de enxertia entre o polietileno e a poliamida (PE-*g*-rPA66) durante o processamento das blendas, as mesmas foram submetidas a diferentes ensaios de solubilidade. O teste Molau é amplamente utilizado para esta finalidade e consiste na utilização de um solvente que seja capaz de solubilizar completamente apenas um dos componentes da blenda, [82] permanecendo o outro componente insolúvel. Assim, a observação de uma dispersão estável comprova a formação do copolímero entre os componentes da blenda.

A Figura 22 apresenta as fotografias obtidas de dispersões das amostras submetidas ao teste de Molau. A Referência (1) contém uma solução transparente de rPEBD em xileno e poliamida no fundo do tubo. A proporção em massa de rPA-66/rPEBD é de 25/75. A Referência (2) é composta dos mesmos polímeros que a Referência (1) na proporção 75/25 (em massa) em ácido fórmico (80%), obtendo-se novamente uma solução transparente, na qual a poliamida é completamente solúvel e o rPEBD insolúvel. Tanto a Referência (1) como a (2) não correspondem às blendas preparadas por mistura mecânica no estado fundido. São simplesmente misturas dos polímeros sólidos nas proporções descritas, aos quais se adicionou um solvente para um dos componentes.

Para as blendas rPA-66/PE contendo 25% de poliamida nota-se, independente do polietileno usado, que as soluções apresentam-se turvas, indicando que a formação do copolímero PE-*g*-rPA66 ocorre durante o processamento das blendas, mesmo para a blenda com o polietileno não funcionalizado (vPEBD). Por outro lado, a blenda rPA-66/rPEBD apresenta-se, visualmente, a mais turva.

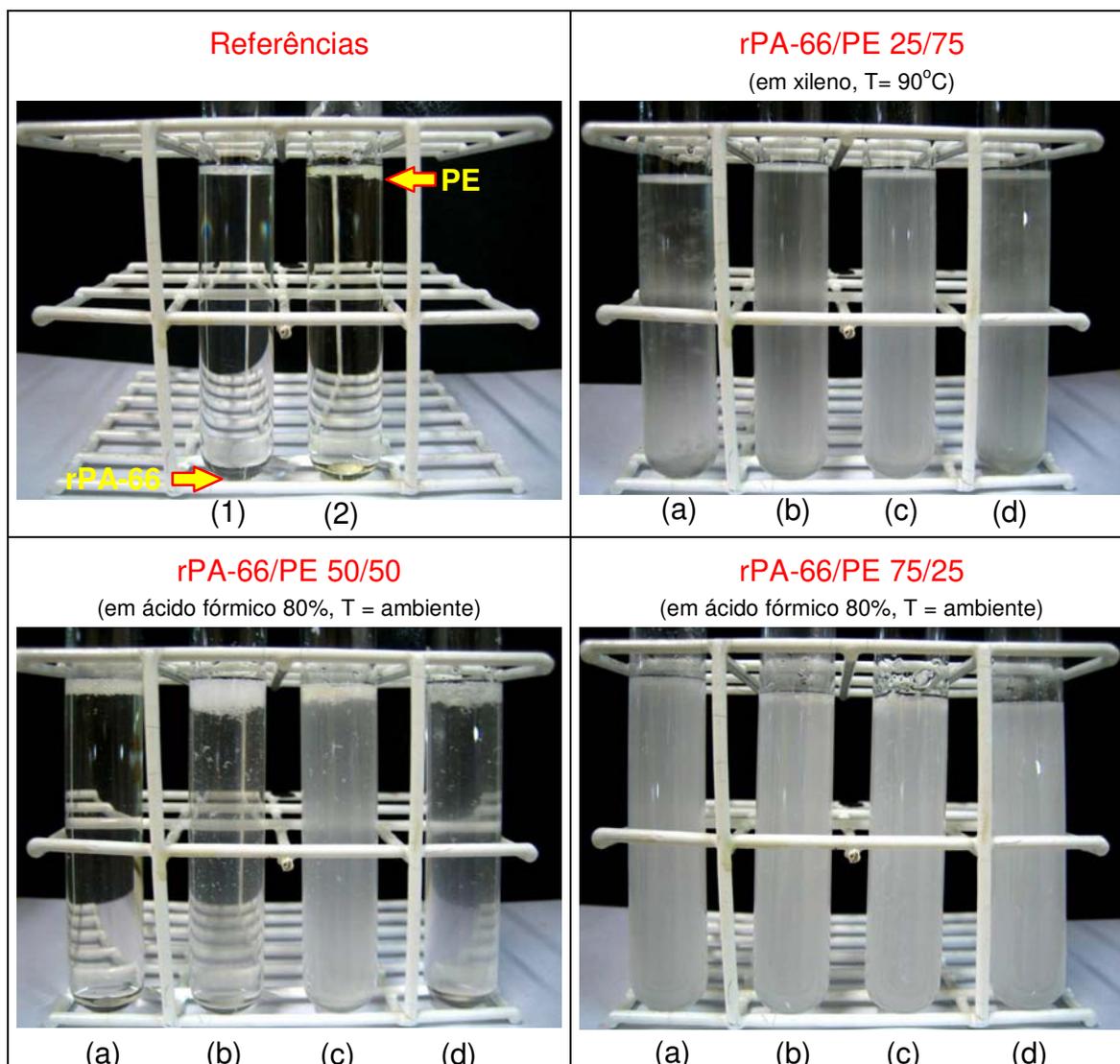


Figura 22 - Fotos obtidas das blendas rPA-66/PE submetidas ao teste Molau - (a) vPEBD, (b) vEMAA, (c) rPEBD e (d) PEAl.

Para as blendas contendo 50% de poliamida observa-se a formação de soluções pouco turvas. Este fato pode estar relacionado tanto à dificuldade de solubilização das blendas devido à morfologia co-contínua, como à provável influência desta morfologia na extensão de formação do copolímero PE-*g*-rPA66. A morfologia co-contínua apresenta a menor área de contato entre as fases, desfavorecendo a reação de formação do copolímero que se dá na interface do sistema. Entretanto, é possível notar que, na composição 50/50, a dispersão da

blenda rPA-66/rPEBD é a que apresenta a maior turbidez. As blendas contendo 75% de poliamida apresentam maior turbidez em comparação às outras composições.

Como exposto anteriormente, a compatibilização reativa de blendas de polietileno e poliamida pode ser obtida por meio da utilização de uma grande diversidade de polietilenos funcionalizados, sendo que um dos mais eficientes são os que contêm o grupo ácido metacrílico. Entretanto, alguns trabalhos encontrados na literatura relatam que a compatibilização destas blendas pode ser conseguida por meio da reação e/ou interação entre os grupos funcionais da poliamida e as carbonilas e/ou carboxilas provenientes da degradação do polietileno.

Na tentativa de quantificar a formação do copolímero PE-*g*-rPA66, mediu-se a turbidez das dispersões obtidas a partir das blendas em diferentes solventes, como descrito no item 5.2.3.2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 23.

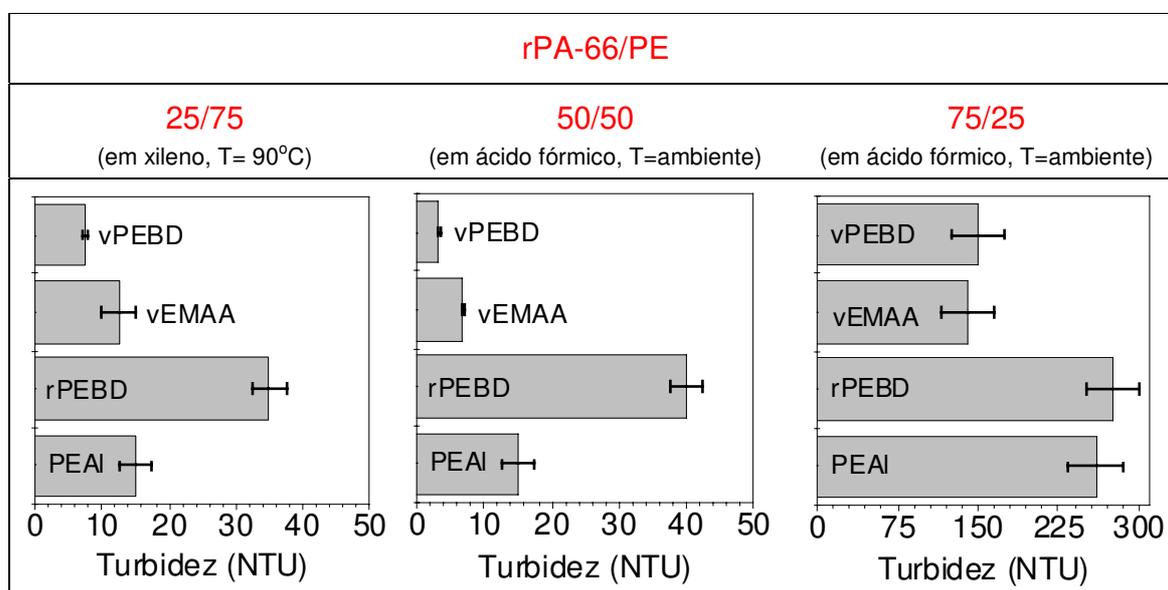


Figura 23 - Valores de turbidez para as blendas rPA-66/vPEBD, rPA-66/vEMAA, rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI.

Observa-se que a turbidez das dispersões obtidas a partir das blendas com 25% de rPA-66 cresce na seguinte ordem: vPEBD < vEMAA \approx PEAl < rPEBD, sendo que a turbidez da blenda preparada com o vEMAA é 66% maior do que a da blenda com vPEBD, evidenciando um maior grau de enxertia quando o grupo ácido metacrílico está presente. Por outro lado, as misturas recicladas (rPEBD e PEAl) apresentaram os maiores valores de turbidez. Este fato é interessante, visto que reforça a idéia do efeito compatibilizante da degradação do polietileno nas blendas. Deve-se lembrar que, para as blendas rPA-66/PEAl, as partículas de alumínio dispersas podem interferir na análise, superestimando o valor da turbidez. Apesar da dificuldade de solubilização das blendas 50/50, a ordem crescente de turbidez é a mesma que a encontrada para as blendas 25/75. As blendas 75/25 apresentam os maiores valores de turbidez; mas por outro lado, considerando-se o erro das medidas, não há diferença entre as blendas rPA-66/vPEBD e rPA-66/vEMAA; sendo que a turbidez das blendas com os polietilenos reciclados é aproximadamente duas vezes maior do que a das blendas com os polietilenos virgens.

A reação de enxertia foi confirmada por espectroscopia de infravermelho das frações obtidas após a extração seletiva das blendas, segundo o procedimento descrito no item 5.2.3.3 (vide Figura 9).

Os espectros de infravermelho dos componentes isolados são apresentados na Figura 24. As principais bandas comuns aos polietilenos utilizados são: 1) banda larga e intensa em 2900 cm^{-1} resultante da sobreposição dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos C-H, CH_2 e CH_3 , 2) 1464 cm^{-1} - deformação simétrica CH_2 , 3) 1378 cm^{-1} deformação simétrica dos grupos CH_3 presentes nos finais das cadeias e ramificações e 4) 720 cm^{-1} - deformação assimétrica de CH_2 . As bandas em 1368 , 1352 e 1304 cm^{-1} são resultantes das absorções dos metilenos da fase amorfa e, juntamente com a banda em 1378 cm^{-1} são utilizadas para a diferenciação entre o PEBD e o PEAD. Assim, a maior intensidade da banda em 1378 cm^{-1} em relação a banda em 1368 cm^{-1} confirma que todos os polietilenos utilizados tratam-se de polietilenos de baixa densidade, inclusive o vEMAA. [91]

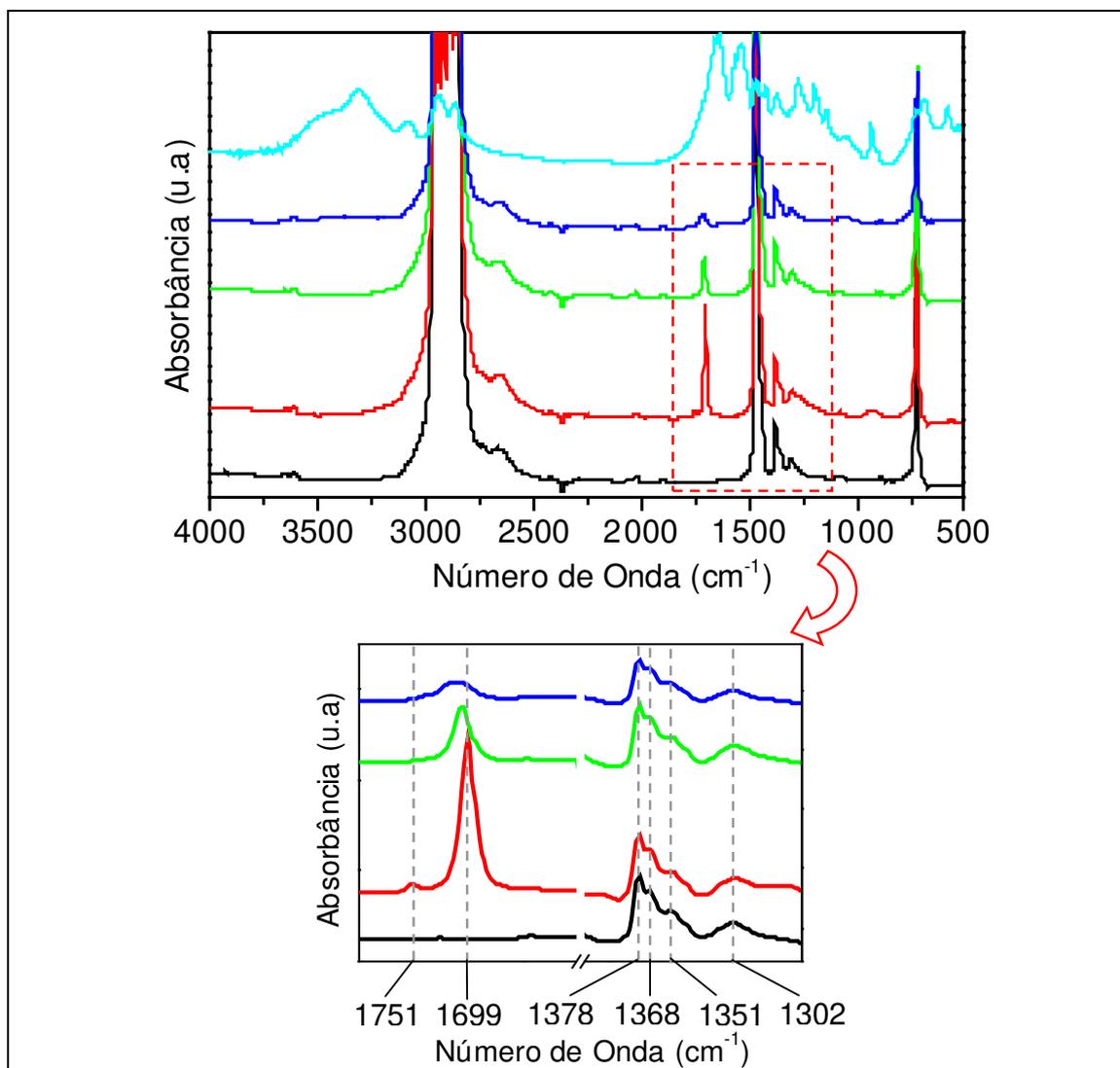


Figura 24 – Espectro de infravermelho dos componentes isolados - rPA-66 (—), vPEBD (—), vEMAA (—), rPEBD (—) e PEAl (—).

A banda em 1699 cm^{-1} , observada em maior intensidade no vEMAA, é atribuída ao estiramento da carbonila do grupo ácido metacrílico participante em ligação de hidrogênio. A banda de baixa intensidade em 1751 cm^{-1} , observada apenas no espectro do vEMAA é devido a presença de carbonilas “livres”, ou seja, não participantes de ligações de hidrogênio. [41, 92] O rPEBD e o PEAl, por se tratarem de misturas de PEBD e EMAA, apresentam a absorção referente à carbonila em menor intensidade. A razão entre as áreas das bandas

da carbonila ($1699 + 1751 \text{ cm}^{-1}$) e do grupo metila (1378 cm^{-1}) $[(A_{1699 + 1751})/A_{1378}]$ pode ser utilizada como um parâmetro que reflete a concentração do grupo ácido metacrílico nos polietilenos. A ordem crescente de concentração e os respectivos valores calculados foram: PEAl (0,5) < rPEBD (0,7) < vEMAA (1,7).

Os espectros de infravermelho das frações obtidas após a extração são apresentados na Figura 25.

Para as blendas rPA-66/PE 25/75, extraídas em xileno, as frações insolúveis apresentam espectros característicos da rPA-66. Já as frações solúveis são ricas em polietileno devido às absorções características em 2900 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . Por outro lado, a presença da poliamida, em pequena quantidade, é comprovada pelas absorções típicas em 3300 cm^{-1} (estiramento N-H participante de ligação de hidrogênio), 1635 cm^{-1} (Amida I, estiramento da carbonila de amida) e 1545 cm^{-1} (amida II, estiramento C-N e N-H). [93] As composições rPA-66/PE 50/50 e 75/25, extraídas em ácido fórmico 80%, apresentam frações solúveis ricas em rPA-66, e frações insolúveis ricas em PE com pequena quantidade de rPA-66.

Como exposto anteriormente, a formação do copolímero PE-*g*-rPA66 pode ocorrer por diversos meios: 1) por meio da reação de amidação entre o grupo ácido metacrílico presente no polietileno e a função amina presente nos finais de cadeia da poliamida, 2) pela reação de acidólise entre o grupo ácido metacrílico e a função amida, 3) pela reação entre os produtos de degradação do polietileno e os grupos funcionais da poliamida e 4) pelo rearranjo de macro radicais provenientes da degradação das cadeias de ambos os polímeros durante o processamento, obtendo-se assim, não apenas um tipo de copolímero, mas uma gama de diferentes copolímeros PE-*g*-rPA66.

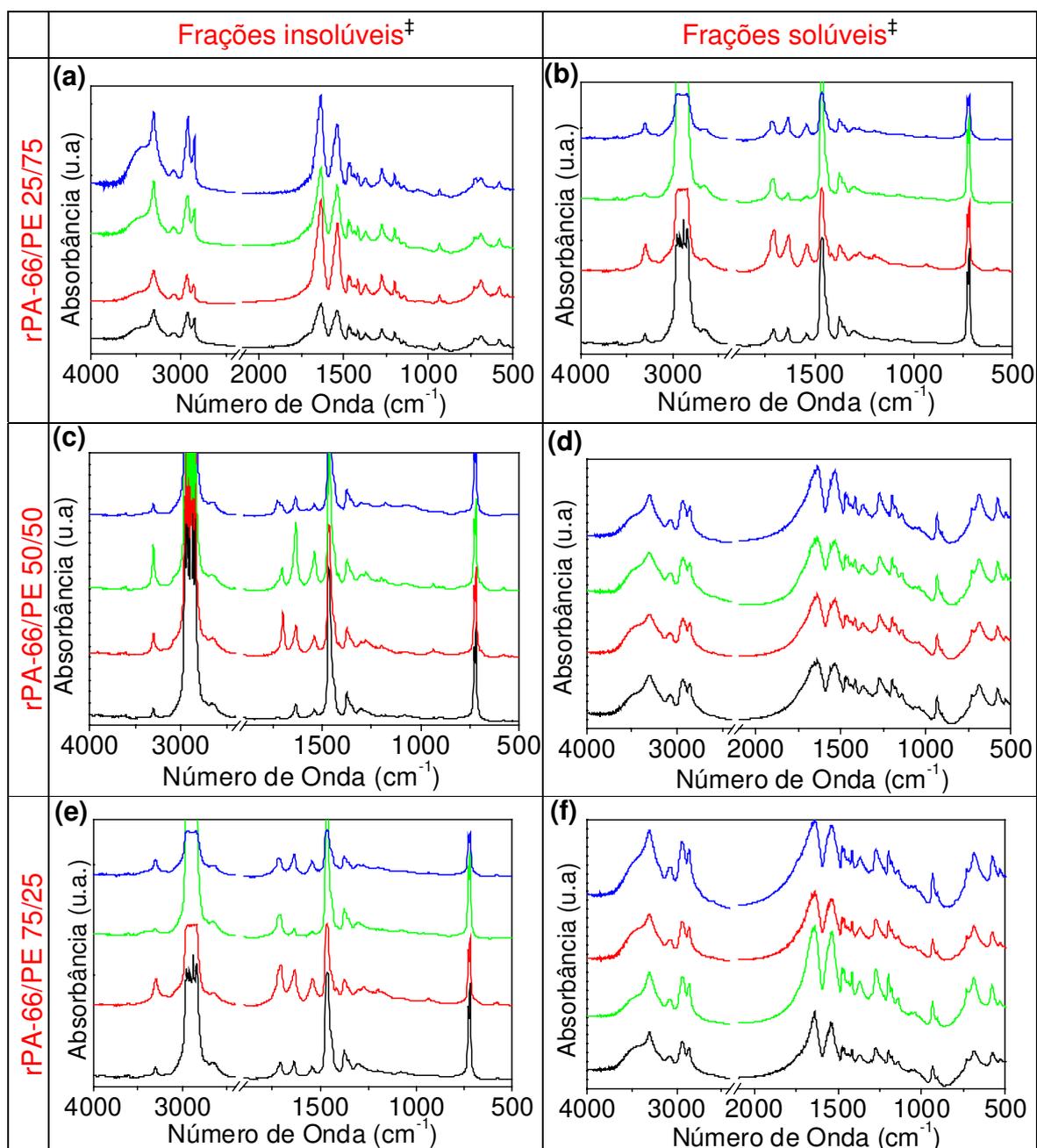


Figura 25 – Espectro de infravermelho das frações obtidas após extração - rPA-66/vPEBD (—), rPA-66/vEMAA (—), rPA-66/rPEBD (—) e rPA-66/PEAI (—).

† Frações solúveis e insolúveis nos respectivos solventes utilizados para extração: xileno em ebulição para as blendas rPA-66/PE 25/75 e ácido fórmico 80% para as blendas rPA-66/PE 50/50 e 75/25.

O balanço de massa das frações solúvel ($F_{m, Sol}$)[§] e insolúvel ($F_{m, Insol}$) é outra maneira de evidenciar a ocorrência da reação de enxertia entre o polietileno e a poliamida.

$$F_{m, Sol} = \frac{\text{Massa da Fração Solúvel}}{\text{Massa Inicial do Componente Solúvel na Blenda}}$$

$$F_{m, Insol} = \frac{\text{Massa da Fração Insolúvel}}{\text{Massa Inicial do Componente Insolúvel na Blenda}}$$

Quanto mais próximos de 1 forem os valores de ($F_{m, Sol}$) e ($F_{m, Insol}$), menor a quantidade de copolímero gerada. Entretanto, como se trata de um balanço de massa de frações que passaram por diferentes processos de solubilização e precipitação, o erro envolvido pode comprometer a análise dos valores absolutos de ($F_{m, Sol}$) e ($F_{m, Insol}$), mas por outro lado, pode fornecer uma tendência do comportamento destes parâmetros em função da composição. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 26. Para a blenda rPA-66/vPEBD, os valores são próximos de 1, indicando que a reação de enxertia não ocorreu em grande extensão, em toda a faixa de composição. Já para a blenda rPA-66/vEMAA, os valores de ($F_{m, Sol}$) e ($F_{m, Insol}$) se afastam de 1, principalmente para a composição com 25% de poliamida. Para as blendas rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI é possível notar a tendência de maior formação do copolímero quanto maior a quantidade de polietileno na blenda, sendo que na composição com 25% de rPA-66, aproximadamente 25 e 50% do polietileno inicial foram convertidos em copolímero respectivamente, o que justifica a redução do índice de fluidez observada para estas blendas.

^{§§} Fração solúvel e insolúvel no respectivo solvente utilizado para extração: xileno em ebulição para as blendas rPA-66/PE 25/75 e ácido fórmico 80% para as blendas rPA-66/PE 50/50 e 75/25.

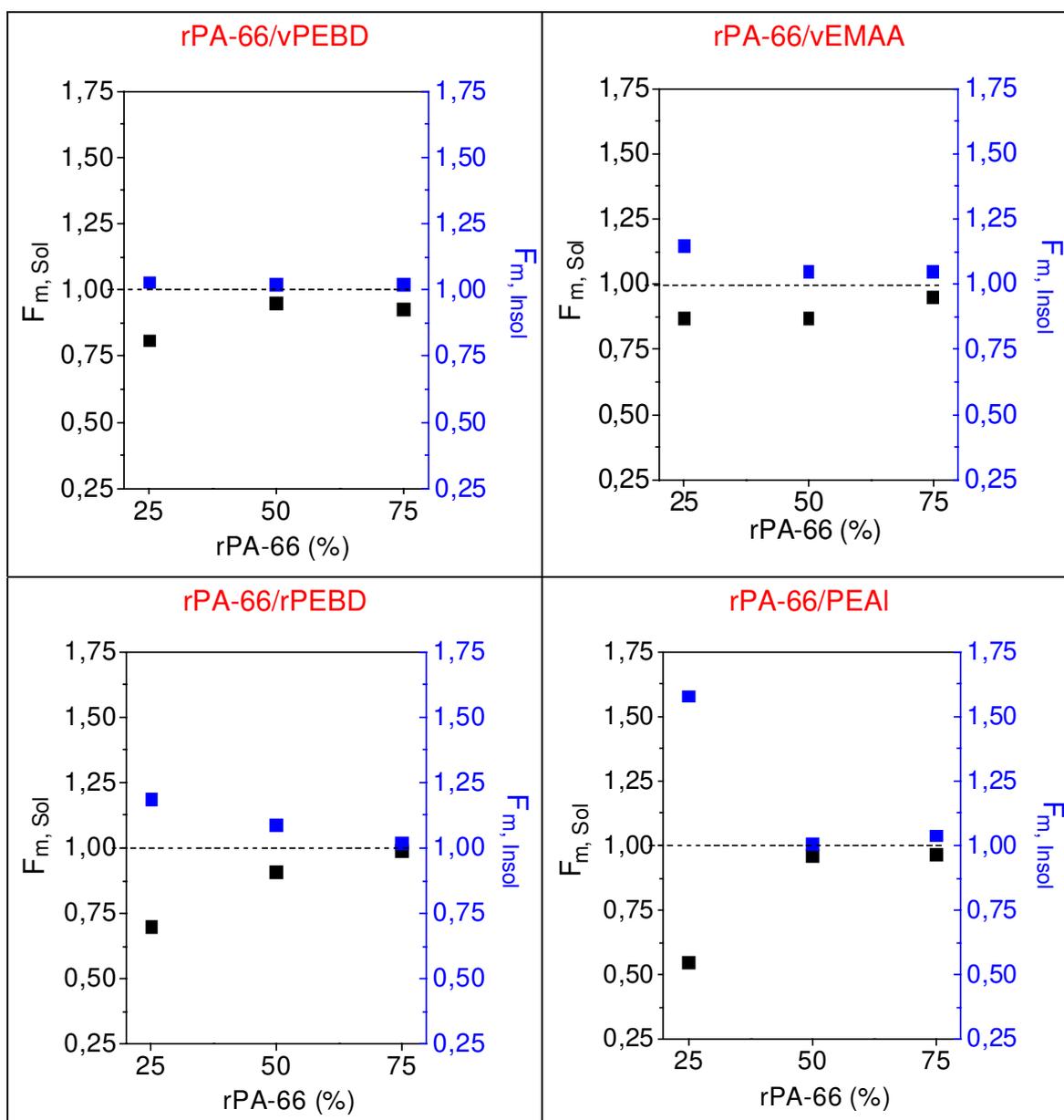


Figura 26 – Fração de Massa Solúvel ($F_{m,Sol}$) (■) e Insolúvel ($F_{m,Insol}$) (■) em função da composição.

Resultado semelhante foi relatado por NAGEL e colaboradores [94] para blendas de PA-6 e dois tipos de polipropilenos: 1 - modificado com anidrido maleico (PP-*g*-AM) e 2 – modificado com ácido acrílico (PP-*g*-AA). A porcentagem da fração insolúvel em ácido fórmico aumentou sensivelmente com a diminuição de poliamida na blenda para as composições com até 10% de PA-6, sendo que

abaixo deste teor foi observado um aumento significativo da fração insolúvel. A comparação entre os dois polipropilenos utilizados mostrou que a quantidade de PA-6 enxertada ao PP-*g*-AA é 2,5 vezes maior do que a observada para o PP-*g*-AM.

9 Estrutura Cristalina e Comportamento Térmico

9.1 Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As poliamidas são a classe de polímeros que apresentam a maior variedade formas cristalinas, ou seja, de polimorfismo. As principais formas são a α e a γ , dependendo da conformação e do empacotamento que a cadeia polimérica adquire durante o resfriamento a partir do estado fundido. As outras formas cristalinas encontradas são consideradas distorções destas duas estruturas principais. Na PA-66 a estrutura α , estável à temperatura ambiente, as seqüências metilênicas apresentam conformação zig-zag planar e simetria cristalina triclínica. A segunda estrutura cristalina observada (γ) apresenta uma estrutura monoclínica (pseudo-hexagonal). Dessa maneira, o polimorfismo é comumente observado nas poliamidas e a transição reversível de fase cristalina é conhecida como transição Brill. [95, 96, 97] RAMESH, KELLER e ELTINK [97, 98] observaram que tanto a cristalização, quanto a fusão da PA-66 se dão na estrutura γ . Assim, a partir do resfriamento do estado fundido, a cristalização se dá na estrutura γ , a qual é convertida na estrutura α com a diminuição da temperatura por meio da transição $\gamma \rightarrow \alpha$. Já no aquecimento, a estrutura α se converte na estrutura γ antes da fusão.

As blendas rPA-66/PE foram analisadas por difração de Raios-X, sendo os difratogramas apresentados na Figura 27. O padrão de difração da estrutura γ da poliamida-66 é caracterizado por um pico principal em $2\theta \sim 21,5^\circ$, enquanto que o da estrutura α é caracterizado pela presença de dois picos principais com máximos de 2θ em $20,1^\circ$ e $23,5^\circ$, os quais correspondem aos planos (100) e (010, 110) da estrutura cristalina triclínica. [97] Assim, observando-se o difratograma da rPA-66 isolada, conclui-se que a estrutura cristalina presente é a estrutura α . Já, para o polietileno de baixa densidade, os máximos observados

em 2θ localizados em $21,3^\circ$ e $23,6^\circ$ correspondem aos planos (110) e (200) do sistema ortorrômbico dos cristais de polietileno. [96, 97]

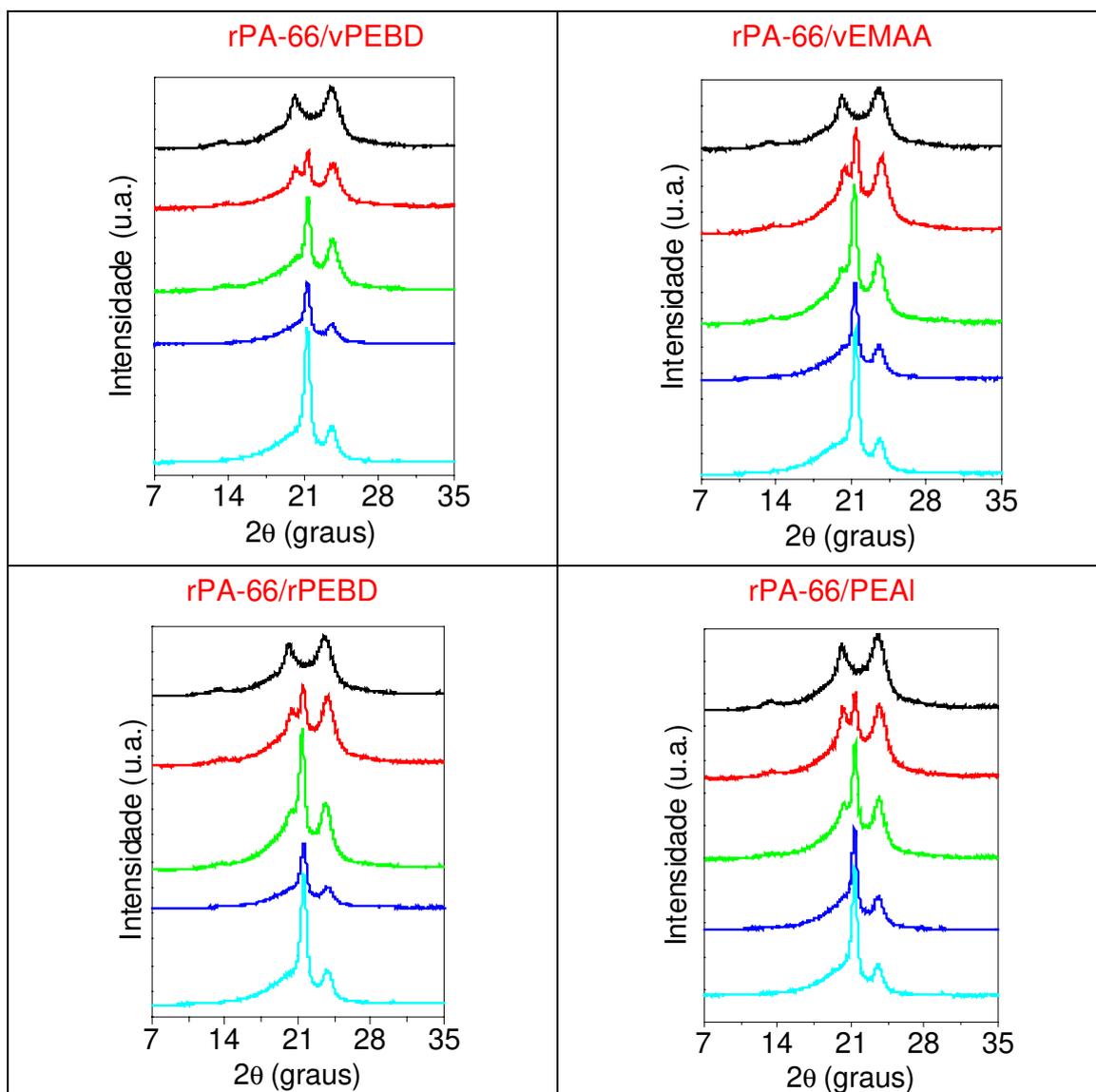


Figura 27 - Difratoigramas das blends: 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

Alguns trabalhos na literatura relatam a maior ocorrência de cristais na forma γ , induzida pela compatibilização do sistema, em blends com PA-6 como fase dispersa. TOL e colaboradores [99] estudaram o polimorfismo da PA-6

em blendas com poliestireno compatibilizadas com copolímeros de estireno-anidrido maleico (SMA) preparadas por extrusão reativa. Os autores relataram que a porcentagem em massa de cristais na forma γ aumentou de 7%, na PA-6 pura, para 37% na blenda contendo 25% em massa de PA-6. Para blendas compatibilizadas com 5 e 13% de SMA, a porcentagem de cristais na forma γ foi de 76% e 84% respectivamente. Observou-se também, que a fração da forma γ aumentou à medida em que a temperatura de cristalização diminuiu. PSARSKI, PRACELLA e GALESKI, [100] observaram uma tendência de aumento da fase γ com o aumento da quantidade de poliolefinas funcionalizadas com ácido acrílico (PP-AA e PE-AA) em blendas com PA-6. Este efeito foi atribuído à redução do tamanho dos domínios de PA-6, como resultado da interação entre os componentes da blenda. A boa dispersão da fase PA-6, com partículas da ordem de 1 μ m, afetou o mecanismo de nucleação da fase PA-6, deslocando a temperatura de cristalização para temperaturas em torno de 130°C. Observando os difratogramas das blendas apresentados na Figura 27, nota-se a sobreposição dos picos de difração da rPA-66 e dos diferentes polietilenos, impossibilitando a análise da possível ocorrência da estrutura γ , em especial para as blendas com a rPA-66 como fase dispersa.

A Figura 28 apresenta as curvas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas por DSC para os componentes isolados. Tanto no 1º, quanto no 2º aquecimento, observa-se que a fusão dos diferentes polietilenos estudados (vPEBD, vEMAA, rPEBD e PEAl) apresenta-se como um pico largo que se estende aproximadamente até 120°C com máximo em torno de 105°C, sendo que o PEAl apresenta uma temperatura de fusão em torno de 3°C superior aos demais polietilenos.

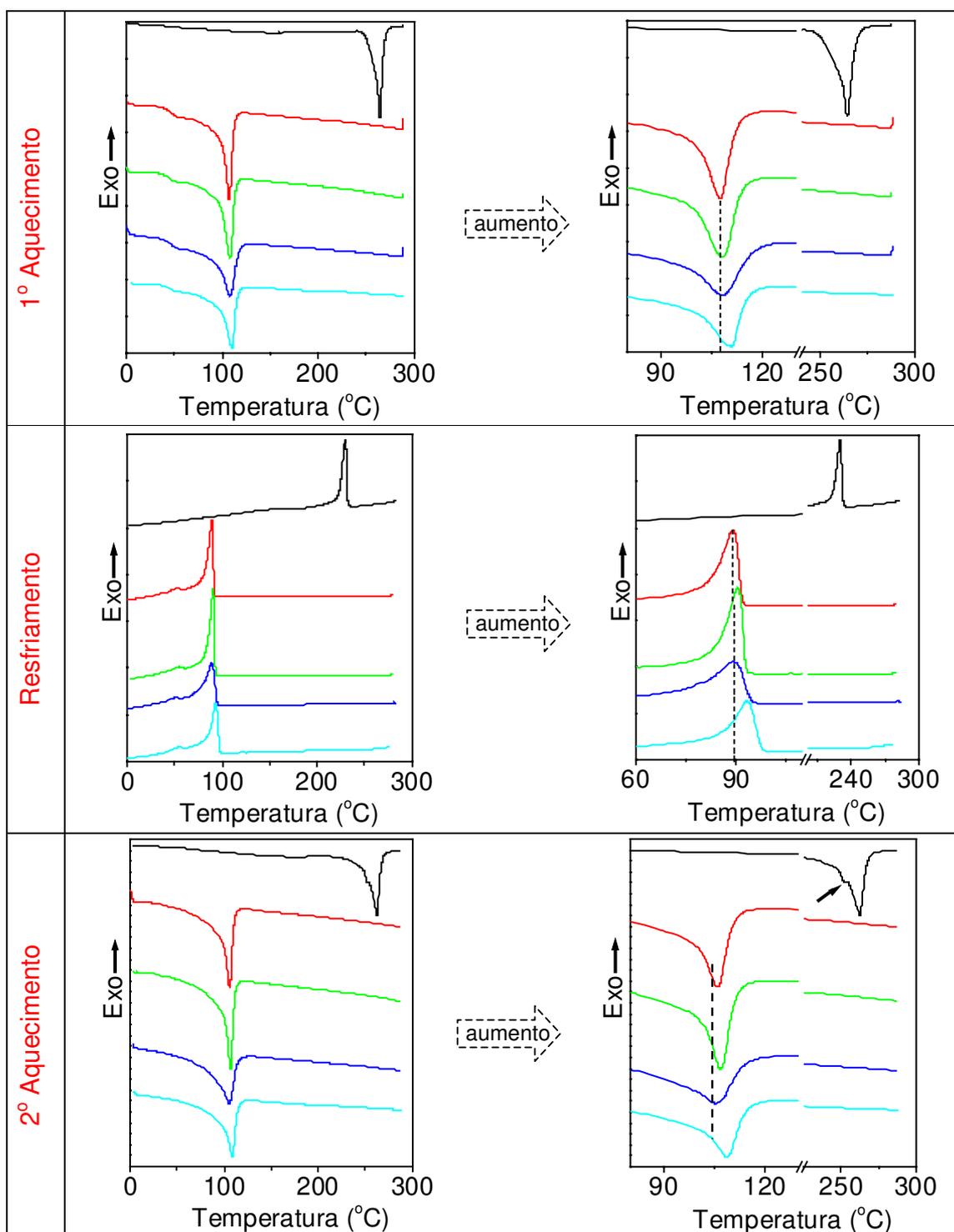


Figura 28 – Curvas de fluxo de calor em função da temperatura dos polímeros: rPA-66 (—), vPEBD (—), vEMAA (—), rPEBD (—) e PEAl (—).

A cristalização destes polietilenos caracteriza-se por um pico de cristalização principal com máximo em torno de 90°C, seguido de um pico de menor intensidade, característico de polímeros ramificados, [101] sendo que a temperatura de cristalização do PEAl é ligeiramente superior à dos demais polietilenos, indicando que as partículas de alumínio e/ou as impurezas do material reciclado podem atuar como agente nucleante, aumentando a temperatura de cristalização. Para a rPA-66, o pico de fusão no primeiro aquecimento apresenta um máximo em torno de 262°C, enquanto que nas curvas referentes 2º aquecimento, são observados dois picos endotérmicos: um principal em 262°C e outro de menor intensidade em 252°C. Esta diferença no perfil das curvas de fusão da rPA-66 pode ser explicada pela diferença na história térmica que a amostra foi submetida. As condições de resfriamento às quais a amostra foi submetida após a injeção do corpo de prova são refletidas na curva do primeiro aquecimento, enquanto que a curva referente ao segundo aquecimento reflete as condições controladas do resfriamento durante a análise de DSC. Assim, o pico duplo de fusão da PA-66, observado no segundo aquecimento, pode estar relacionado às diferentes condições de cristalização da amostra. Este comportamento é comumente observado em poliamidas, e muitos autores atribuem a sua ocorrência ao fenômeno de recristalização, no qual cristais pequenos ou com defeitos fundem em uma temperatura menor, recristalizam e, finalmente, fundem em uma temperatura maior. [102, 103, 104]

As curvas de DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento para as blendas são apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Observando estas figuras, nota-se que todas as blendas apresentam a cristalização e a fusão de ambos os componentes, exceto a composição com 25% de rPA-66, a qual não apresenta o pico de cristalização da poliamida em sua temperatura característica (262°C). Para esta composição são observados picos de menor intensidade deslocados para temperaturas menores (observar as setas azuis na Figura 29).

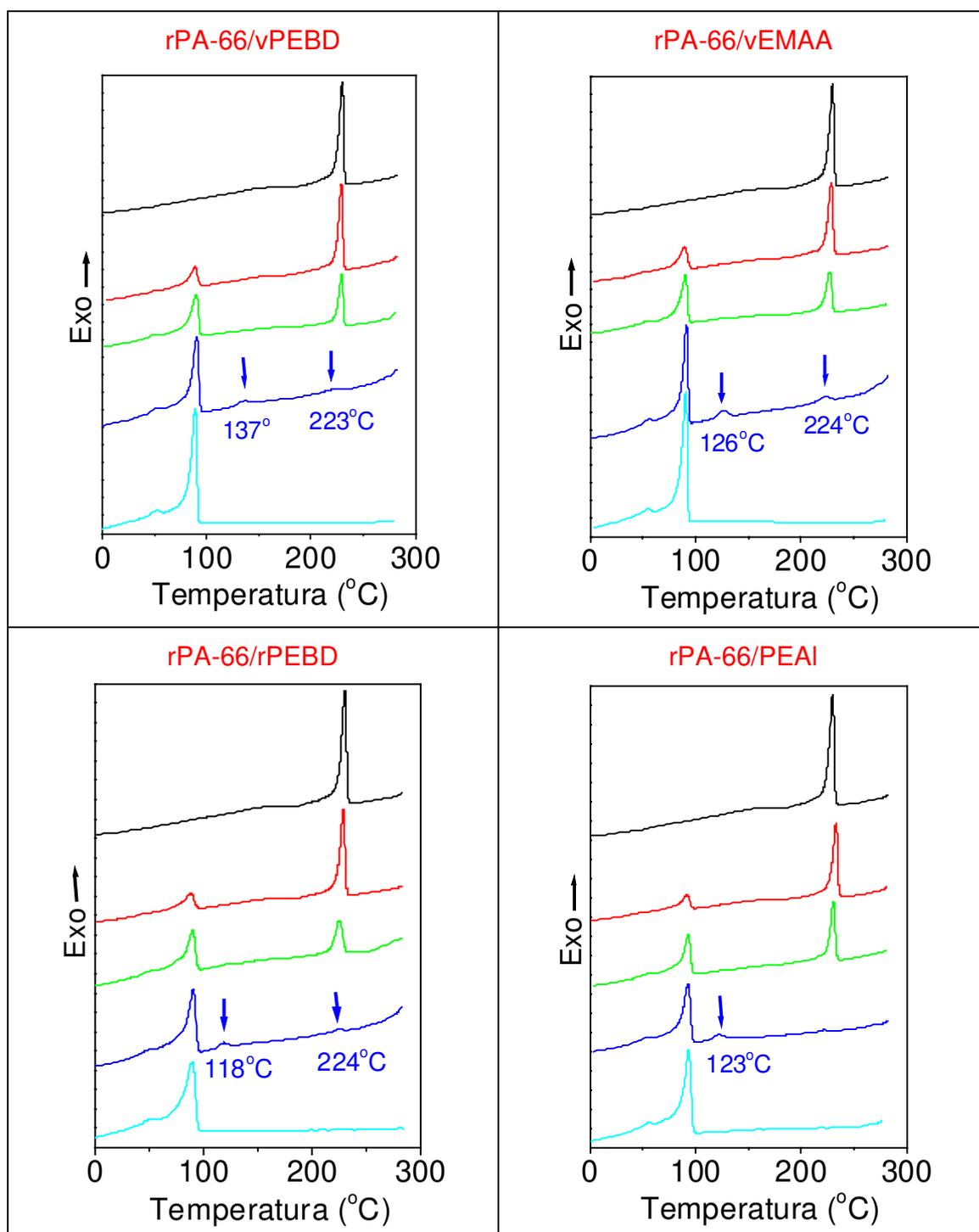


Figura 29 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura referentes ao resfriamento: 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

Nas curvas referentes ao segundo aquecimento (Figura 30), o pico de fusão da poliamida é observado para todas as composições, indicando que a cristalização para a composição com 25% de rPA-66 ocorre, mas em taxas muito baixas para ser detectada como um pico nítido no resfriamento. Este fenômeno é conhecido por cristalização fracionada, em que a cristalização da fase dispersa (rPA-66), com maior temperatura de fusão que a matriz (PE), ocorre em etapas a taxas mais baixas, confundindo-se com a linha base, pois o mecanismo de nucleação passa de nucleação heterogênea para nucleação homogênea. Isto ocorre quando a poliamida está finamente dispersa na matriz, o que é um resultado da compatibilização do sistema. [99,105] Na literatura são encontrados diversos trabalhos que associam o fenômeno de cristalização fracionada ao grau de compatibilização de blendas imiscíveis. YORDANOV e MINKOVA [106] avaliaram a eficiência de três tipos de compatibilizantes em blendas de PEBD com PA-6 em função da extensão da cristalização fracionada. Os compatibilizantes utilizados foram: (1) poli(etileno-co-ácido acrílico) (PE-AA) com diferentes teores de ácido acrílico, (2) poli(etileno-co-metacrilato de glicidila) (EGMA) e (3) terpolímero poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA), sendo que a ordem de eficiência de compatibilização encontrada foi: SEBS-g-MA > PE-AA > EGMA. POLPE, PÖTSCHKE e PIONTECK [107] correlacionaram os dados obtidos por SEM e DSC, e estimaram o diâmetro crítico da fase dispersa para a ocorrência da cristalização fracionada. O sistema estudado consiste de PP modificado com oxazolina e PA-6 com cadeias de finais ácidos, na proporção 50/50, sendo que a poliamida é a fase dispersa. Variando-se o tempo de mistura da blenda, os autores obtiveram diferentes tamanhos de fase dispersa e calcularam que o diâmetro crítico para este sistema está entre 3,5 e 4,0 μm . As blendas com fase dispersa acima deste diâmetro crítico não apresentaram a cristalização fracionada da fase dispersa. Como pode ser observado nos histogramas da Figura 20, o diâmetro médio da fase poliamida em blendas com 25% de rPA-66 é da ordem de 1 μm .

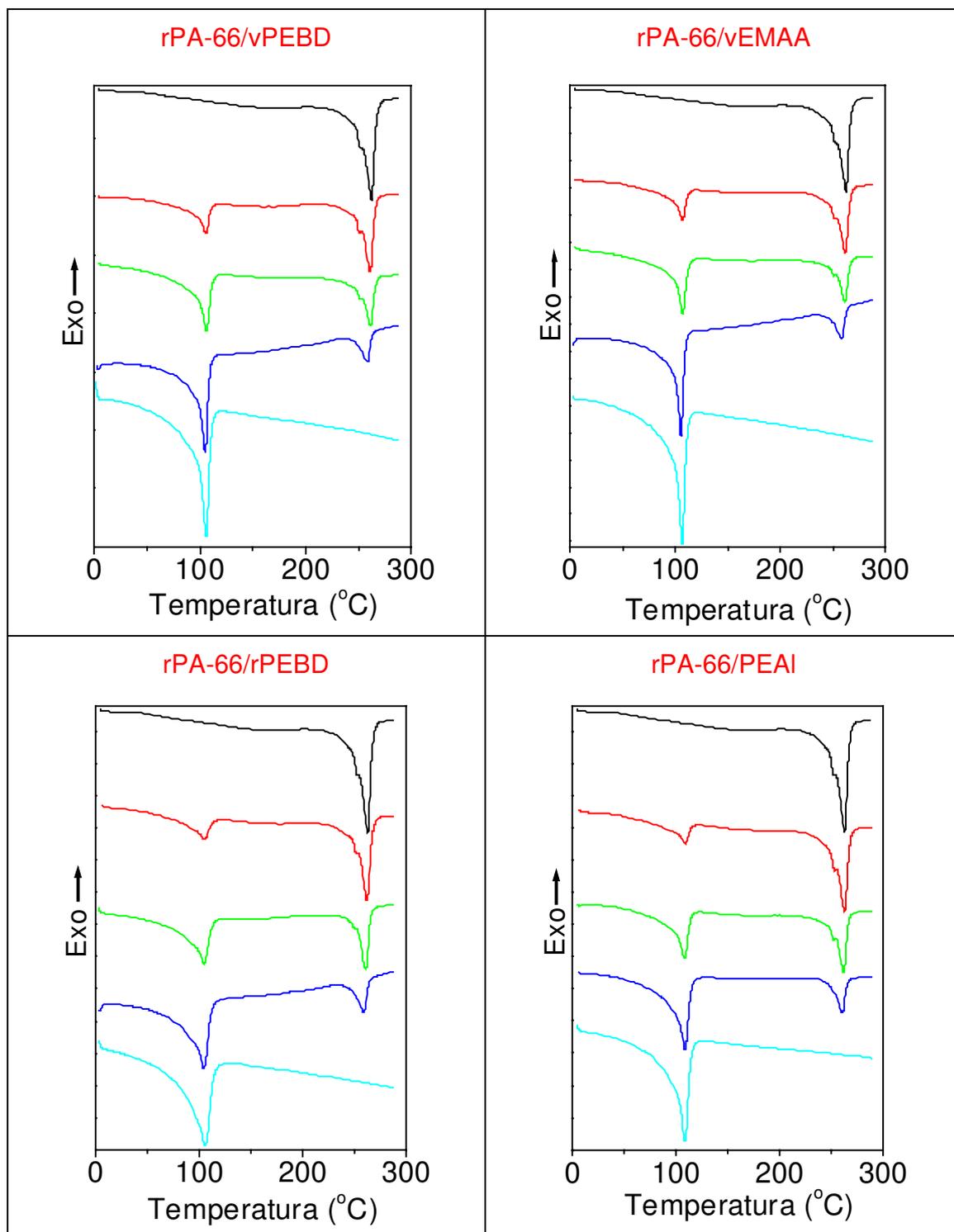


Figura 30 - Curvas de fluxo de calor em função da temperatura referentes ao 2º aquecimento: 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

Os dados obtidos nas curvas referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento estão resumidos na Tabela 8. A temperatura de cristalização (T_c) e de fusão (T_f) da fase rica em polietileno permanece praticamente constante em função da composição para todas as blendas. Já, para a fase rica em poliamida, a temperatura de cristalização e de fusão apresentam uma tendência de diminuição com a adição de polietileno.

O comportamento do grau de cristalinidade em função da composição é apresentado na Figura 31, a qual também apresenta o comportamento da largura à meia altura ($w_{1/2}$) do pico de cristalização. Este parâmetro reflete a distribuição de tamanho dos cristalitos, pois quanto mais larga for esta distribuição, maior a largura do pico de cristalização. [41] As blendas rPA-66/vPEBD e rPA-66/vEMAA apresentam uma tendência de aumento da largura à meia altura do pico de cristalização da fase PE com o aumento do teor de poliamida na blenda. Esta tendência não é nítida para as blendas rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAl. Por outro lado, exceto para a blenda rPA-66/vEMAA, observa-se que o valor máximo de $w_{1/2}$ ocorre simultaneamente com o valor mínimo do grau de cristalinidade, na composição em que o polietileno é a fase dispersa, mostrando que a cristalização da fase PE é afetada quando este componente é a fase dispersa do sistema. Para a fase rPA-66, a entalpia de cristalização diminui consideravelmente com a diminuição da quantidade de poliamida na blenda, em especial para a composição com 25% de rPA-66, na qual se observou o fenômeno de cristalização fracionada. A entalpia de fusão e, conseqüentemente o grau de cristalinidade desta fase não apresentou nenhuma tendência em função da composição. Observa-se, na Figura 31, que o valor máximo de $w_{1/2}$ da fase rPA-66 ocorre quando esta é a fase dispersa. É importante ressaltar, que para as curvas referentes às composições com 25% de rPA-66, as quais apresentam mais de um pico de cristalização da fase rica em rPA-66 (cristalização fracionada), $w_{1/2}$ foi obtido a partir do pico que ocorre a menores temperaturas, o qual se mostrou mais definido.

Tabela 8 – Dados obtidos por DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento.

	Fase PE					Fase PA				
	T _c (°C)	ΔH _c (Jg ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (Jg ⁻¹)	X (%)	T _c (°C)	ΔH _c (Jg ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (Jg ⁻¹)	X (%)
rPA-66	-	-	-	-	-	230	66	262	76	39
rPA-66/vPEBD										
0/100	89	133	106	115	43	-	-	-	-	-
25/75	90	115	105	116	43	135/221	26**	259	65	33
50/50	90	112	106	114	42	229	56	261	70	36
75/25	88	101	106	108	40	229	62	261	70	36
rPA-66/vEMAA										
0/100	90	134	107	120	44	-	-	-	-	-
25/75	91	120	106	119	44	126/224	47**	258	74	38
50/50	90	115	107	119	44	227	59	261	71	36
75/25	89	114	107	122	45	229	62	262	71	36
rPA-66/rPEBD										
0/100	89	124	105	115	43	-	-	-	-	-
25/75	90	116	104	116	43	118/224	21**	259	74	37
50/50	90	105	104	120	44	225	50	260	66	34
75/25	88	74	105	97	36	228	65	262	74	38
rPA-66/PEAI										
0/100	93	132	109	122	45	-	-	-	-	-
25/75	93	121	109	118	44	122/222	26**	260	74	38
50/50	93	113	108	104	39	231	62	262	74	38
75/25	91	93	109	93	34	233	56	263	75	38

** Entalpia de cristalização da fase rPA-66 para esta composição foi obtida pela somatória das entalpias dos picos observados no resfriamento.

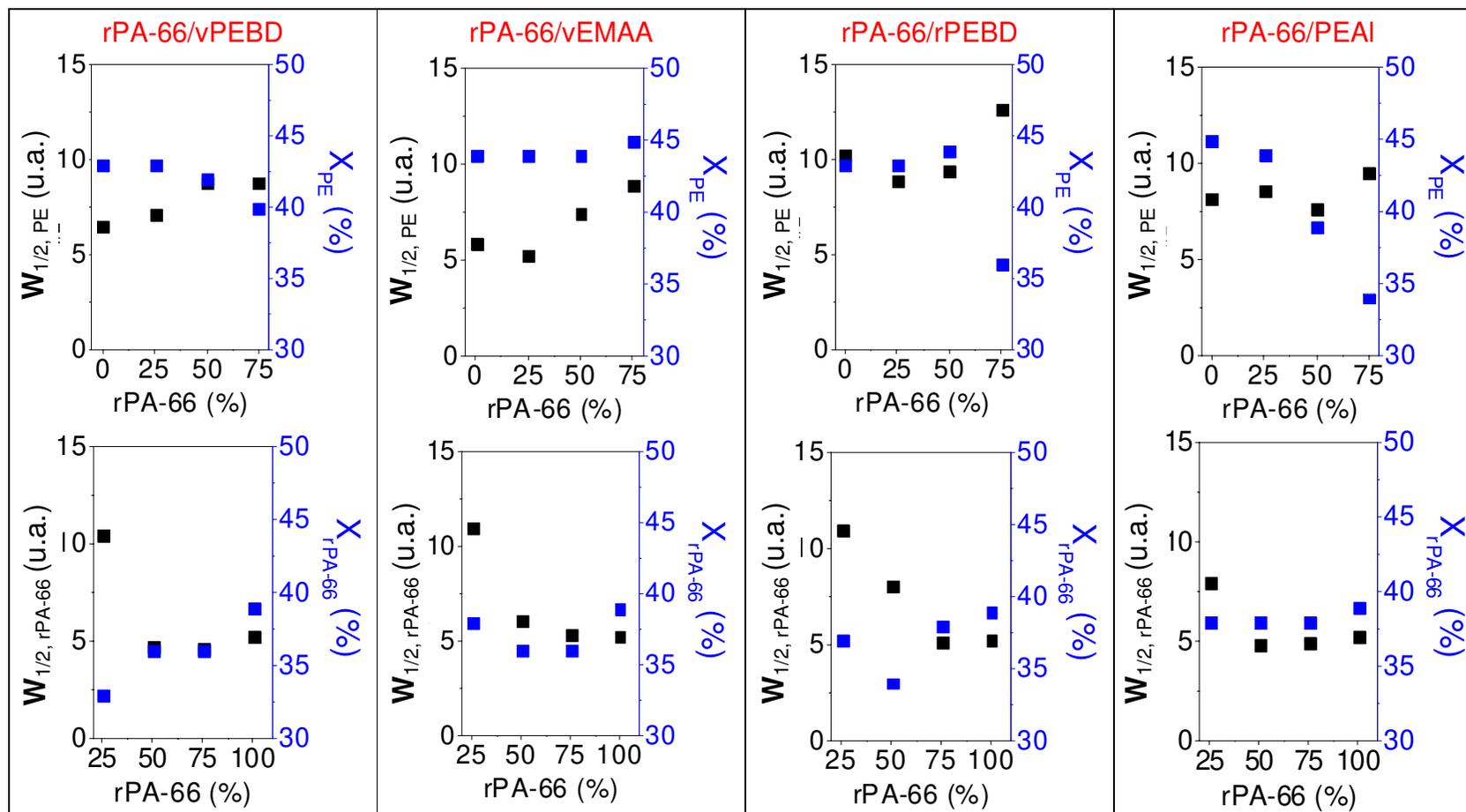
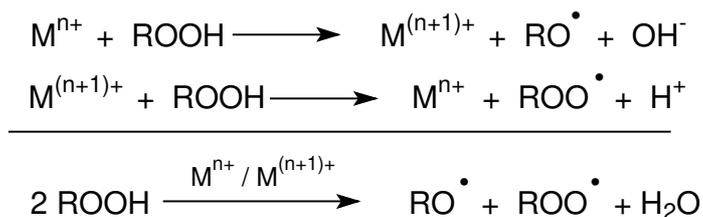


Figura 31 – Largura à meia altura do pico de cristalização ($w_{1/2}$ - ■) e grau de cristalinidade (X - ■) das fases PE e rPA-66 em função da composição.

Para a fase rPA-66, a maior largura na distribuição dos cristalitos nem sempre é acompanhada do menor grau de cristalinidade, como observado para a fase PE, indicando que a composição interfere na “qualidade” dos cristais de rPA-66, mas não em sua quantidade. Esta diferença no comportamento da cristalinidade da fase dispersa quando esta é composta por PE ou rPA-66, é provavelmente, conseqüência da morfologia da blendas. Ligeiramente antes do início da cristalização da fase PE, para a composição em que este componente é a fase dispersa, tem-se domínios de PE fundido em uma matriz de rPA-66 já cristalizada. Assim, a cristalização do PE é restringida, justificando o menor grau de cristalinidade nesta composição, acompanhado da maior distribuição de tamanho de seus cristalitos. Por outro lado, a cristalização da rPA-66 ocorre em temperaturas nas quais a fase PE ainda se encontra no estado fundido, mesmo para a composição em que a poliamida é a fase dispersa e se observa o fenômeno de cristalização fracionada. Outro fator que deve ser considerado, é a presença do copolímero PEBD-*g*-rPA66, o qual provavelmente dificulta a cristalização dos componentes da blenda, pois as cadeias enxertadas de PEBD e rPA-66 não apresentam a mesma mobilidade nem o mesmo “potencial de cristalização” das cadeias não enxertadas.

9.2 Estabilidade Termooxidativa dos Polietilenos

Poucos trabalhos na literatura relatam os mecanismos de atuação de metais na degradação termooxidativa de polímeros, sendo que o efeito catalisador de metais nos processos oxidativos de poliolefinas é um dos mais citados. Em geral, metais de transição como ferro, cobalto e cobre, que apresentam mais de um estado de oxidação, atuam como catalisadores da decomposição de hidroperóxidos como mostrado nas reações a seguir: [56, 57, 109]



A degradação térmica em atmosfera oxidante de compósitos polímero/metal foi estudada por GORGHIU e colaboradores, [108] utilizando medidas de quimiluminescência para a determinação do efeito de diferentes metais no tempo de oxidação indutiva de polietilenos. As medidas foram realizadas a 200°C em misturas contendo 0,25% em massa de metal em pó. Os autores estabeleceram a seguinte ordem de atividade catalítica dos metais estudados em compósitos com PEBD: Fe>Cu>Mo>Ti>Zn>Pb>>Al. O Al, por apresentar o maior tempo de oxidação indutiva, foi considerado praticamente inerte em comparação com os outros metais estudados. Entretanto, a taxa de oxidação do PEBD na presença do Al é ligeiramente superior àquela observada na presença de Cu, metal este que apresentou o menor tempo de oxidação indutiva.

Com o intuito de comparar a susceptibilidade à degradação termoxidativa dos diferentes polietilenos usados neste trabalho, estes foram envelhecidos em estufa com circulação e renovação de ar a 75°C e analisados por FTIR em intervalos regulares de tempo.

De maneira geral, a oxidação de polímeros envolve a geração de diferentes produtos com os grupos carbonila e hidroxila. Para o PEBD, os principais produtos são: cetonas (1715 cm^{-1}), ésteres (1735 cm^{-1}), ácidos ($1710\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$), aldeídos (1725 cm^{-1}) e álcoois (3416 cm^{-1}). [56, 109] A Figura 32 apresenta as regiões dos espectros de infravermelho características destas absorções em função do tempo de envelhecimento.

Para o vPEBD, as alterações no espectro de infravermelho são observadas a partir da terceira semana de envelhecimento, com o surgimento de uma banda larga em aproximadamente 1715 cm^{-1} . Para os outros polietilenos, os quais contém o grupo ácido metacrílico, esta banda tornou-se mais intensa e larga em função do tempo de envelhecimento.

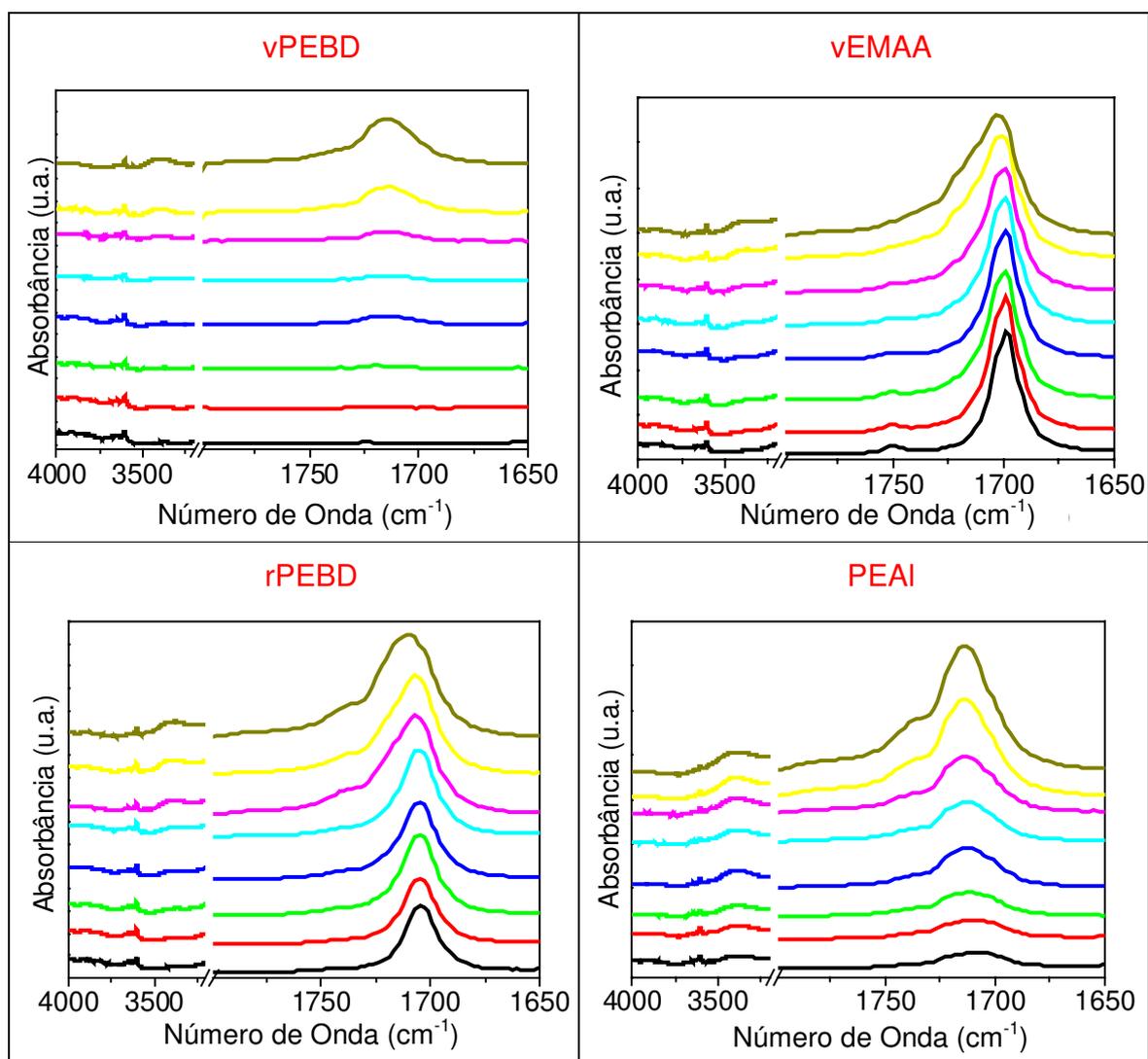


Figura 32 - Espectros de infravermelho para diferentes tempos de envelhecimento dos polietilenos em estufa, a 75°C: 0 (—), 7 (—), 14 (—), 21 (—), 28 (—), 35 (—), 46 (—) e 53 (—) dias.

O índice de carbonila (IC), calculado segundo o item 5.2.5 da Parte Experimental, é apresentado na Figura 33.

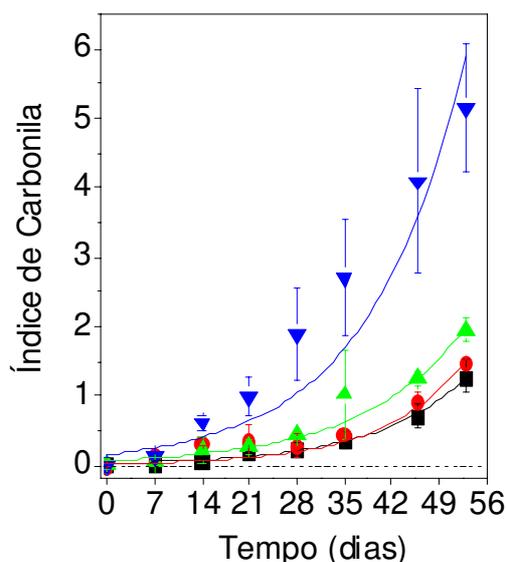


Figura 33 - Índice de carbonila (IC) em função do tempo de envelhecimento: vPEBD (■), vEMAA (●), rPEBD (▲) e PEAl (▼).

Os polímeros vPEBD, vEMAA e rPEBD apresentam um aumento lento do índice de carbonila até o 21º dia e, após este período, o processo de oxidação acelera. O rPEBD apresenta IC superior ao do vPEBD e vEMAA, provavelmente por se tratar de um polímero reciclado que já passou por diversos processamentos, tornando-se mais susceptível à degradação. BIKIARIS, PRINOS e PANAYIOTOU [110] observaram que a presença 0,5% em massa de poli(etileno-*co*-ácido acrílico), contendo 20% de ácido acrílico, acelera o processo inicial de oxidação de blendas de PEBD/PE-AA. Este efeito foi atribuído à fácil abstração do hidrogênio do grupo ácido por radicais peróxi. O vEMAA e o vPEBD apresentam um comportamento semelhante do IC em função do tempo de envelhecimento, o que pode ser um reflexo do baixo teor de ácido metacrílico no vEMAA. Para o PEAl observa-se nitidamente que as partículas de alumínio influenciam na sua degradação. O aumento do IC para o PEAl é mais rápido em comparação aos outros polietilenos, sendo que no final do experimento, o índice de carbonila deste polímero é, aproximadamente, três vezes maior do que o dos outros polietilenos.

Os dados apresentados anteriormente mostraram que as blendas com os polímeros reciclados (rPEBD e PEAl) apresentam a maior formação do copolímero PE-*g*-rPA66 em relação aos polímeros virgens (vPEBD e vEMAA). Como consequência direta, as blendas com os polímeros reciclados apresentaram o menor diâmetro de fase dispersa, mostrando que a presença dos grupos ácidos do EMAA não são o principal pré-requisito para a compatibilização dos sistemas e sim, a degradação prévia sofrida pelos polímeros reciclados e/ou a sua maior susceptibilidade de degradação durante o processamento. Em especial, a blenda com PEAl como matriz, apresentou o menor diâmetro de fase dispersa e maior formação do copolímero PEBD-*g*-rPA66, apesar do PEAl apresentar menor quantidade de EMAA em relação ao rPEBD. Este fato pode estar relacionado à maior susceptibilidade do PEAl à termooxidação pelo efeito catalítico das partículas de alumínio, acarretando na maior formação do copolímero PE-*g*-rPA66 durante o processamento.

9.3 Estabilidade Térmica - Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 34 apresenta as curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais em função da temperatura, obtidas em atmosfera oxidante. A temperatura correspondente à perda de 1% em massa ($T_{1\%}$) foi considerada como parâmetro comparativo da estabilidade térmica. Esta temperatura, assim como aquela correspondente a perda de 50% em massa são apresentadas na Tabela 9. Observando as curvas termogravimétricas e a Tabela 9 pode-se estabelecer a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica dos polímeros: rPEBD < vPEBD < vEMAA < PEAl < rPA-66. Dentre os polietilenos, o PEAl é o que apresenta a maior estabilidade térmica, contrariamente ao que foi observado no teste de envelhecimento em estufa. Esta aparente discordância pode ser explicada pela diferença entre as análises. O teste em estufa avalia a estabilidade termooxidativa no estado sólido, enquanto que a análise termogravimétrica avalia a decomposição térmica acompanhada de perda de massa.

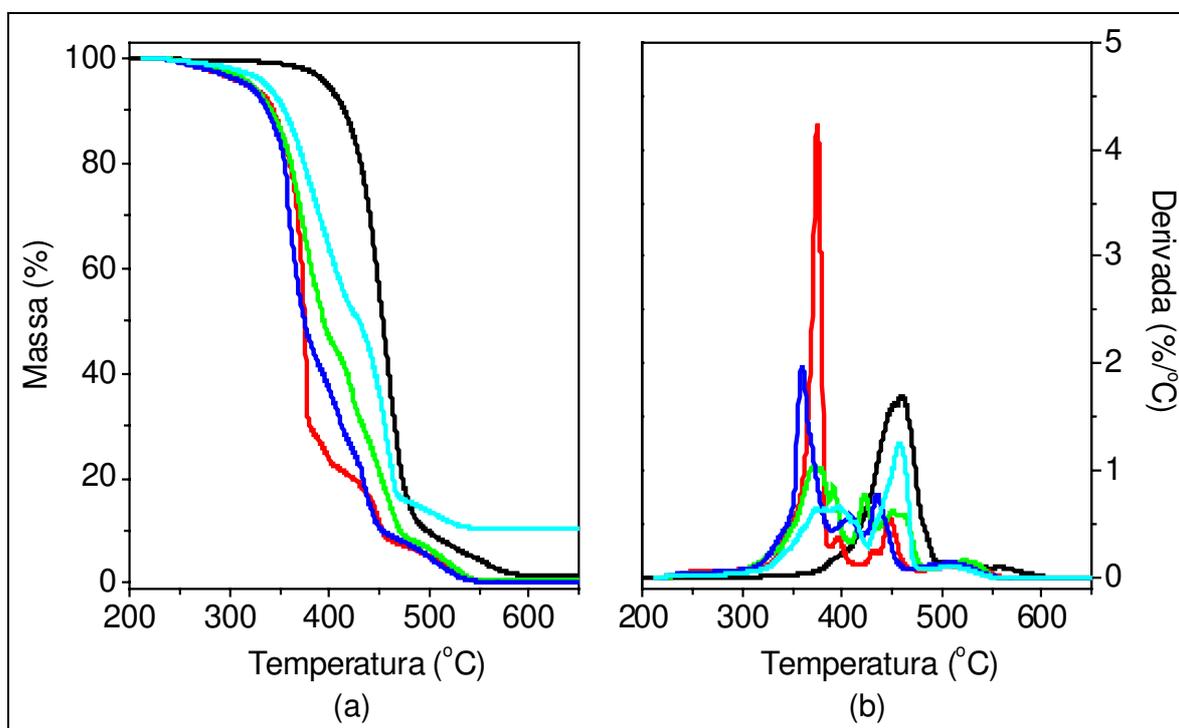


Figura 34 - Curvas (a) termogravimétricas e (b) termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para os componentes isolados - rPA-66 (—), vPEBD (—), vEMAA (—), rPEBD (—) e PEAI (—).

Tabela 9 - Temperaturas correspondentes à perda de 1% e 50% de massa dos componentes isolados.

	$T_{1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
rPA-66	348	454
vPEBD	256	375
vEMAA	262	394
rPEBD	254	375
PEAI	273	430

A maior estabilidade do PEAI observada por TG pode ser atribuída às partículas de alumínio que provavelmente atuam como barreiras à difusão do

oxigênio no polímero e à evolução dos produtos voláteis da decomposição térmica. Outra hipótese seria o favorecimento da reticulação do PEBD na presença das partículas de alumínio, o que também causaria aumento na temperatura de início de degradação. Entretanto, medidas do índice de fluidez (IF) dos polietilenos antes e depois do processamento não confirmaram esta hipótese. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 10. Embora todos os polietilenos apresentem uma redução no índice de fluidez após o processamento, resultante de uma possível reticulação, o IF do vPEBD e do PEAl antes e após o processamento são próximos, indicando que as partículas de alumínio não influenciam na reticulação do PEAl. Assim, comparando-se a diferença de $T_{1\%}$ entre vPEBD, PEAl e suas respectivas reduções no IF, pode inferir que a maior estabilidade térmica do PEAl é, provavelmente, consequência dos efeitos de barreira das partículas de Al à difusão dos produtos de decomposição do PEAl.

Tabela 10 – Índice de Fluidez dos polietilenos antes e após o processamento.

	Índice de Fluidez ^{††} (g.10min ⁻¹)		Redução após o processamento
	Antes do Processamento	Após o Processamento	
vPEBD	5,4 ± 0,5	3,2 ± 0,1	41 %
vEMAA	7,4 ± 0,4	5,5 ± 0,1	26 %
rPEBD	4,5 ± 0,2	3,8 ± 0,2	16 %
PEAl	5,4 ± 0,3	3,4 ± 0,1	37 %

Na literatura são encontrados relatos do aumento da estabilidade térmica de poliolefinas na presença de cargas metálicas. RUSU e colaboradores [75] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de PEAD modificado com zinco em pó e verificaram que a temperatura de início de degradação em

^{††}Para a análise do efeito do processamento no índice de fluidez, este foi determinado a 190°C/2,16kg

atmosfera inerte (N_2) do compósito contendo 20% em volume de zinco é $74^\circ C$ mais alta do que a do PEAD isolado. O mesmo fenômeno foi relatado por XIA e colaboradores [111] ao investigarem o efeito de micro e nano partículas de cobre metálico na estabilidade térmica do PEBD em atmosfera de argônio. Os autores verificaram um aumento de aproximadamente $11^\circ C$ na temperatura correspondente à perda de 5% ($T_{5\%}$) em massa do PEBD com a adição de 4% em massa de micropartículas de cobre. Este aumento se manteve constante com a adição de até 18% de Cu. Para os nanocompósitos, $T_{5\%}$ apresentou um deslocamento máximo de $18^\circ C$ com a adição de 2% de nanopartículas de Cu, o qual não se manteve para maiores teores de Cu. Esta diferença no comportamento foi atribuída ao efeito dos diferentes tamanhos das partículas de Cu na difusão dos produtos voláteis durante a decomposição. Para baixos teores de cobre, as partículas do metal estão distribuídas uniformemente pela matriz polimérica, não havendo aglomeração significativa das mesmas. Neste caso, o número de nanopartículas é maior do que o de micropartículas, retardando assim, a evolução dos voláteis. Para maiores teores de Cu, as nanopartículas tendem a formar agregados, diminuindo sua eficiência frente a $T_{5\%}$.

As curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais em função da temperatura, obtidas em atmosfera oxidante das blendas estão apresentadas nas Figuras 35 e 36. As curvas representadas com linhas contínuas correspondem aos valores experimentais, enquanto que as curvas com círculos abertos são referentes à média ponderada calculada para as blendas considerando a contribuição em massa de cada componente na blenda. Estas curvas calculadas representam o comportamento esperado quando não há nenhum tipo de interação entre os componentes do sistema.

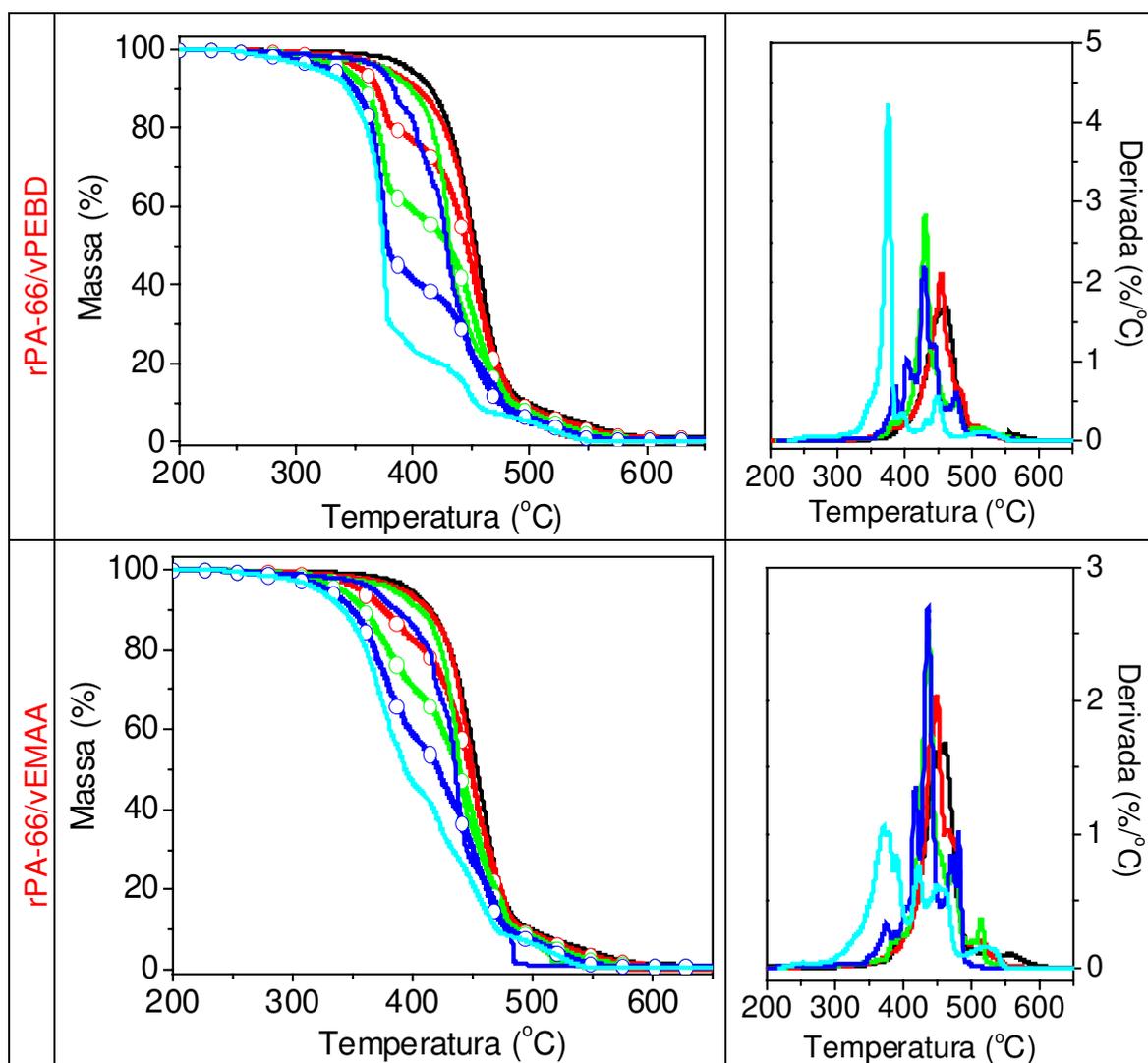


Figura 35 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para as blendas rPA-66/vPEBD e rPA-66/vEMAA - 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66. As curvas com os círculos abertos são referentes às curvas termogravimétricas calculadas.

As blendas apresentam um comportamento intermediário ao de seus componentes. Por outro lado, nota-se o deslocamento da temperatura de início de perda de massa para temperaturas maiores em relação ao polietileno, aproximando-se da faixa de temperatura de degradação da poliamida. É interessante notar que este comportamento também ocorre para a composição em que o polietileno é a matriz, indicando que a maior estabilidade térmica das

blendas não é apenas um efeito morfológico. Outra observação interessante é que todas as curvas experimentais se encontram em temperaturas superiores àquelas previstas pelas curvas calculadas.

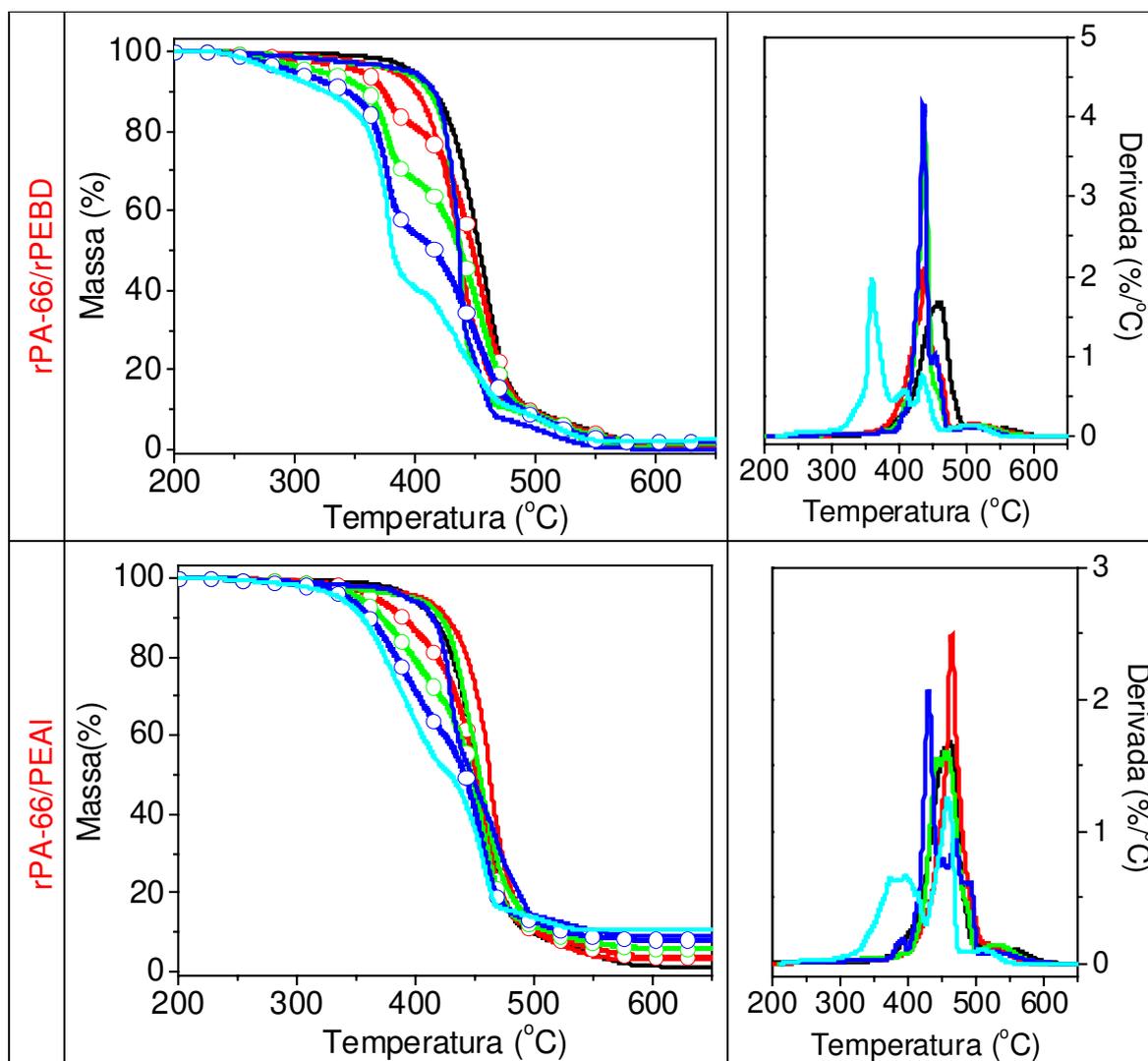


Figura 36 - Curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais sob fluxo de ar sintético para as blendas rPA-66/rPEBD e rPA-66/PEAI - 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66. As curvas com os círculos abertos são referentes às curvas termogravimétricas calculadas.

A Figura 37 apresenta os valores dos parâmetros $T_{1\%}$ e $T_{50\%}$ obtidos a partir das curvas experimentais e calculadas em função da composição. A maioria das blendas apresentam os valores experimentais de $T_{1\%}$ e $T_{50\%}$ superiores àqueles obtidos a partir das curvas calculadas, sendo que $T_{1\%}$ apresenta o maior desvio entre os valores experimentais e calculados, indicando que a poliamida interfere no início do processo de decomposição do PEBD. Este sinergismo no processo degradativo de blendas de polietileno e poliamida foi relatado por LAMAS, [112] LAHOR, [39] YORDANOV [106] e seus colaboradores. De maneira geral, os autores atribuem a maior estabilidade das blendas compatibilizadas às interações entre os componentes da blenda, porém em nenhum destes trabalhos foi citado um provável mecanismo de interferência entre os processos degradativos dos componentes da blenda.

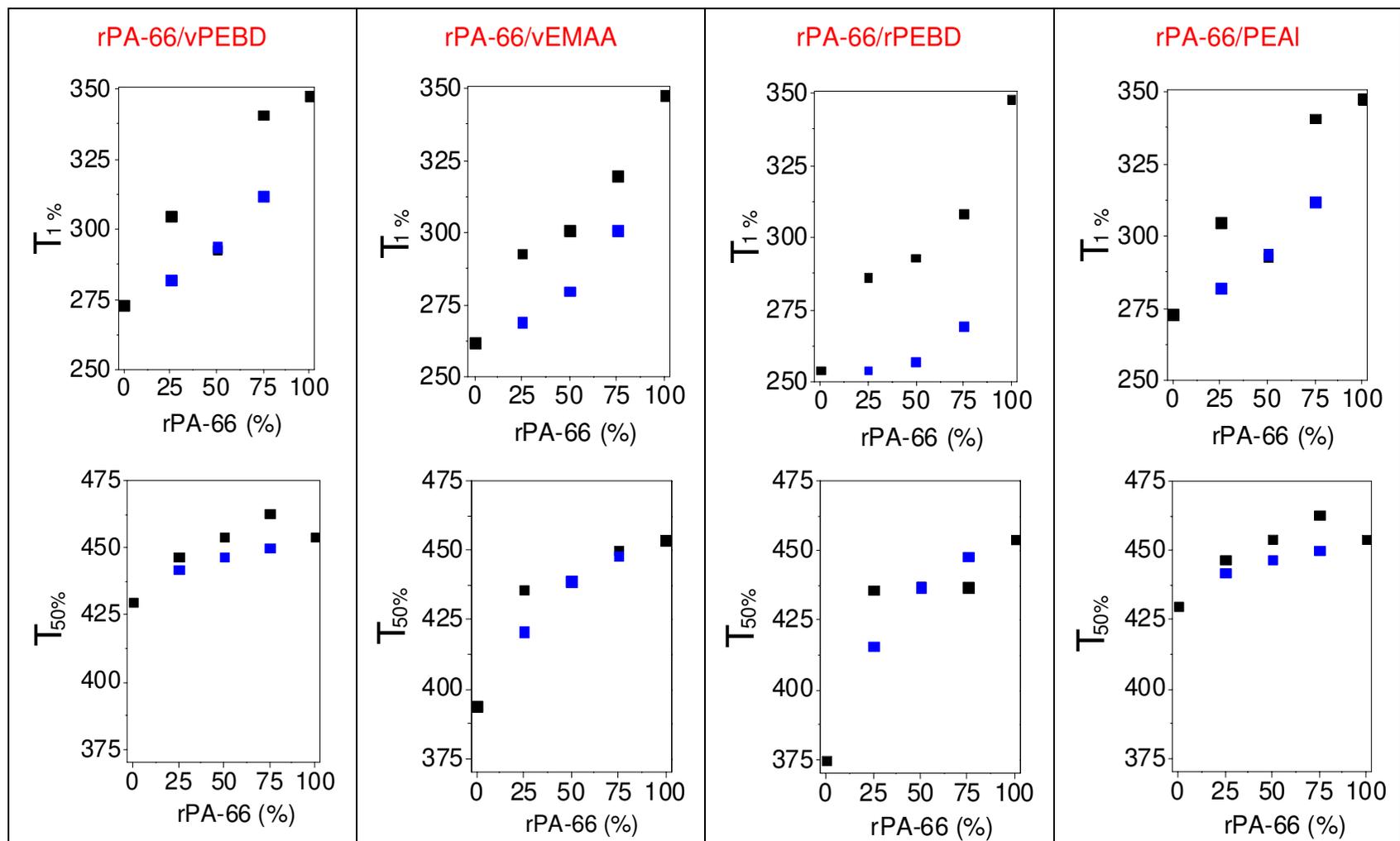


Figura 37 – Temperaturas referentes a perda de 1% e 50% de massa em função da composição: (■) dados experimentais e (■) dados obtidos a partir das curvas calculadas.

10 Comportamento Mecânico

As curvas representativas do comportamento tensão x deformação dos polímeros utilizados são mostradas na Figura 38. A Tabela 11 apresenta as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração e de resistência ao impacto.

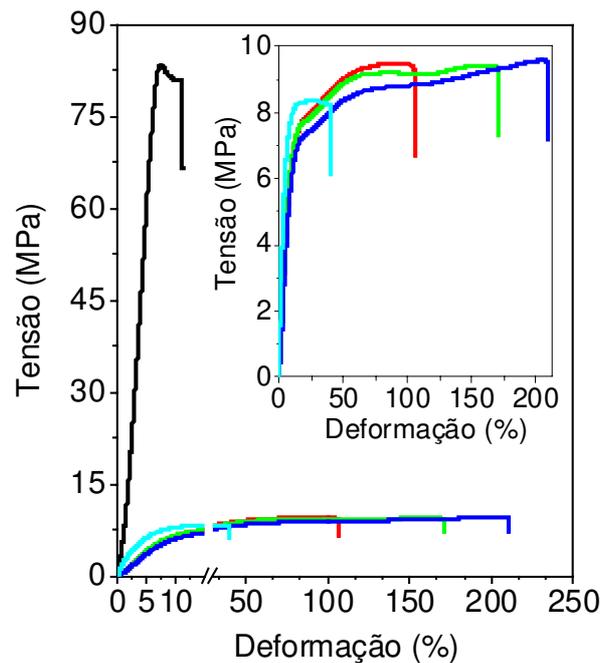


Figura 38 – Curvas de tensão x deformação dos componentes isolados - rPA-66 (—), vPEBD (—), vEMAA (—), rPEBD (—) e PEAI (—).

A diferença do comportamento tensão x deformação entre a rPA-66 e os polietilenos é nítida: a poliamida apresenta um alto módulo elástico, alta resistência à tração, baixa deformação na ruptura e baixa resistência ao impacto em ensaios com corpos de prova entalhados. Já os diferentes polietilenos, comparativamente à rPA-66, apresentam menor módulo elástico, maior deformação na ruptura, baixa resistência à tração e alta resistência ao impacto.

Tabela 11 – Propriedades de tração e de resistência ao impacto dos polímeros utilizados.

	Módulo Elástico (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Impacto^{##} (J·m⁻¹)
rPA-66	1.537 ± 12	13 ± 5	82 ± 4	22 ± 6
vPEBD	79 ± 14	106 ± 4	9 ± 1	414 ± 10 (NF)
vEMAA	102 ± 4	175 ± 14	9 ± 1	414 ± 10 (NF)
rPEBD	75 ± 14	215 ± 7	10 ± 1	315 ± 18 (NF)
PEAI	241 ± 32	40 ± 5	8 ± 1	216 ± 11

NF – não fraturou durante o ensaio. Apesar de não ser observada a fratura, os valores obtidos foram utilizados a título de comparação.

Como era esperado, a presença de partículas rígidas de alumínio alteram as propriedades mecânicas do PEAI, o qual dentre os polietilenos estudados, apresenta o maior módulo elástico, a menor deformação na ruptura e menor resistência ao impacto (é o único polietileno que fraturou completamente durante os ensaios). As propriedades do alumínio metálico dependem de diversos fatores, incluindo seu grau de pureza. Entretanto, a título de comparação, suas propriedades mecânicas de tração são: módulo elástico = 34 GPa, resistência à tração = 48 MPa e deformação na ruptura < 1%. [113] Estas propriedades foram relatadas para folhas de alumínio com 6,25 µm de espessura. A resistência à tração (RT) é uma propriedade que reflete a adesão interfacial entre os componentes de um sistema multifásico. A adesão metal/polímero é o resultado da contribuição de diversos fenômenos, tais como o “ancoramento” mecânico; forças eletrostáticas e interações químicas (ácido-base). Assim, uma das maneiras de aumentar a adesão de poliolefinas e metais é pela introdução de grupos polares na poliolefina, como é feito na produção das embalagens multicamadas, na qual o copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) é adicionado para promover

^{##} - Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados em corpos de prova entalhados. Os corpos de prova dos PEs não fraturaram durante o ensaio.

a adesão entre o alumínio e o PEBD. [64, 73, 66] GHOSH e MAITI [114] estudaram a influência de partículas de prata metálica (diâmetro médio ~6,3 μm) em compósitos com polipropileno isotático (iPP) utilizando titanato como agente de acoplamento. Os autores observaram que o tratamento com titanato não alterou significativamente as propriedades e a incorporação das partículas de Ag causou um decréscimo nos valores do módulo elástico, da resistência à tração, da deformação na ruptura e da resistência ao impacto, visto que as partículas de Ag atuam como pontos de concentração de tensão da estrutura, facilitando a propagação de trincas ao longo da interface polímero-metal. GUNGOR [115] observou que a adição de 5% (em volume) de partículas de ferro em PEAD causou uma redução de 40% na resistência ao impacto e de 90% na deformação na ruptura, as quais foram atribuídas à fraca adesão entre as fases e às descontinuidades da estrutura introduzidas pelas partículas de Fe. No caso do PEAl, a resistência à tração é ligeiramente inferior à dos outros polietilenos utilizados, o que é indício de uma boa adesão entre a matriz de polietileno e as partículas de alumínio, pois não há perdas significativas desta propriedade com a introdução das partículas de alumínio.

As blendas apresentam um comportamento tensão x deformação intermediário aos seus componentes, como mostrado pela Figura 39. De maneira geral, a adição de rPA-66 ao polietileno causa o aumento do módulo elástico e da resistência à tração e diminuição da deformação na ruptura. O perfil do comportamento das propriedades mecânicas em função da composição é apresentado na Figura 40. Os valores medidos e os respectivos desvios, a partir dos quais se construiu a Figura 40, estão apresentados no ANEXO II.

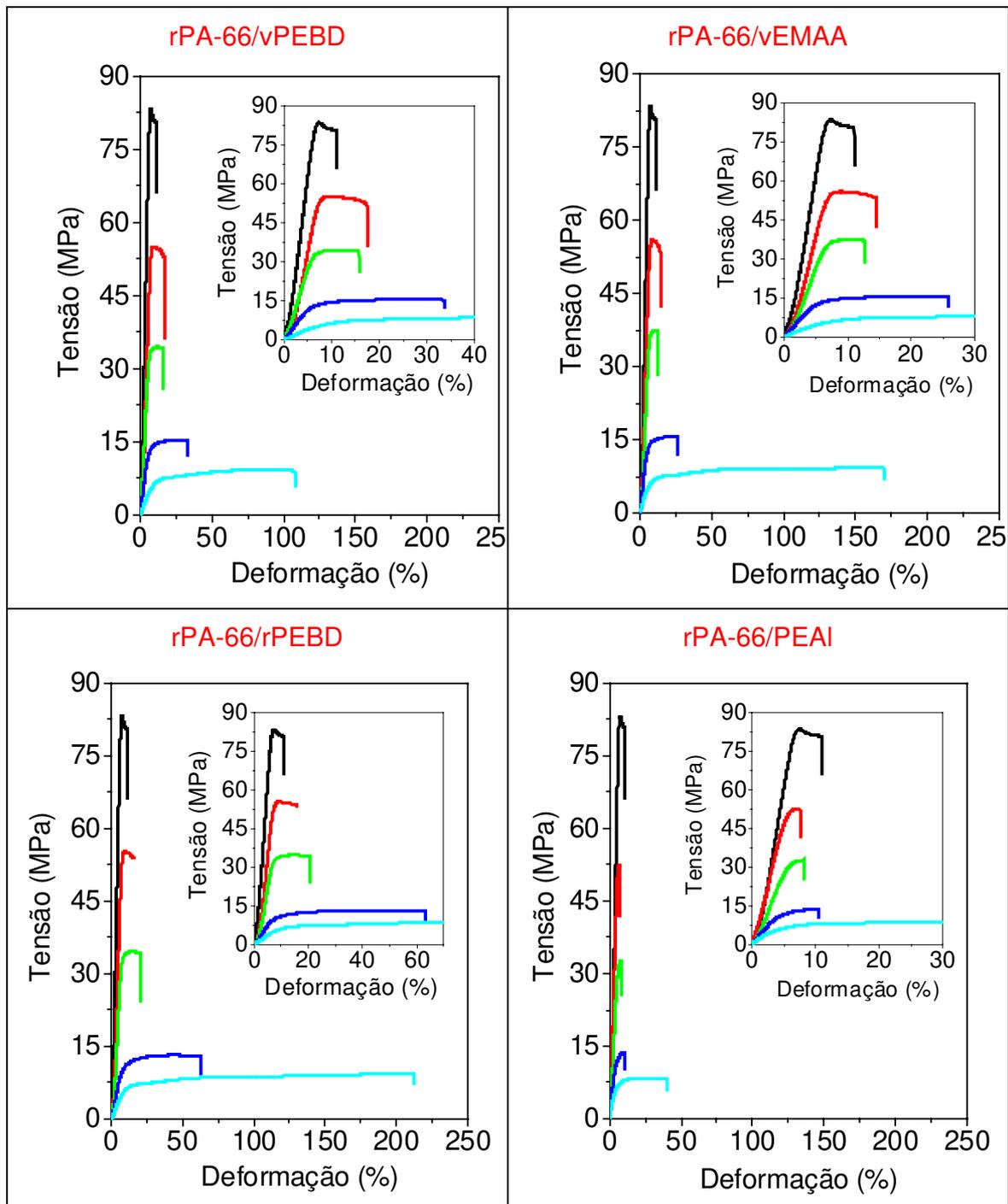


Figura 39 – Curvas de tensão x deformação das blendas - 100% (—), 75% (—), 50% (—), 25% (—) e 0% (—) de rPA-66.

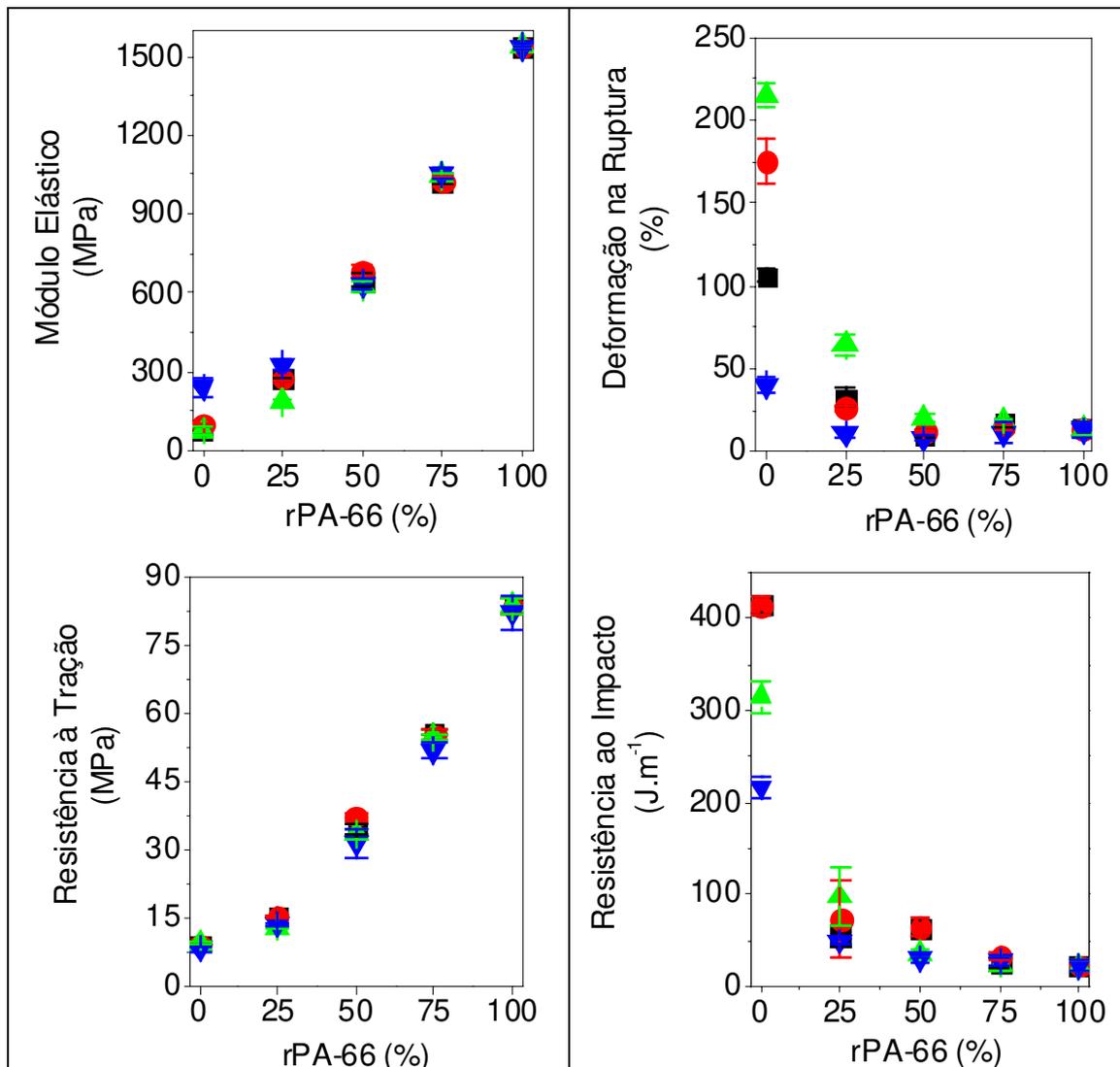


Figura 40 - Propriedades mecânicas das blendas estudadas em função da composição - vPEBD (■), vEMAA (●), rPEBD (▲) e PEAI (▼).

O módulo elástico e a resistência à tração são praticamente os mesmos para todos os conjuntos de blendas e aumentam quase que linearmente com a adição de rPA-66. A deformação na ruptura e a resistência ao impacto das composições com 50 e 75% de rPA-66 são próximas às da rPA-66, refletindo a influência da morfologia do sistema, visto que a poliamida é a matriz para estas composições. Para a composição com de 25% de rPA-66, observa-se uma queda acentuada na deformação na ruptura e na resistência ao impacto em relação ao polietileno. O tipo de PE que compõe a matriz influencia a deformação na ruptura,

visto que a blenda rPA-66/rPEBD é a que apresenta os maiores valores desta propriedade e a blenda rPA-66/PEAl os menores.

Outra forma de exprimir os resultados dos ensaios mecânicos é por meio do aumento ou da diminuição da propriedade de uma determinada composição em relação aos componentes isolados. A Tabela 12 apresenta estes resultados calculados para todos os conjuntos de blendas. O aumento no módulo elástico, em relação ao polietileno, para a blenda rPA-66/PEAl foi inferior aos dos outros conjuntos de blendas, enquanto que a perda relativa à poliamida foi semelhante à das outras blendas. A composição com 50% de rPA-66 apresentou a maior perda da deformação na ruptura em relação aos seus componentes, exceto para a blenda rPA-66/rPEBD, a qual apresentou os maiores ganhos desta propriedade em relação à poliamida. A queda desta propriedade para a composição com 50% de rPA-66, pode ser um reflexo da morfologia do sistema, visto que a morfologia é co-contínua, uma vez que o grau de cristalinidade das fases não se altera (Tabela 6). Por outro lado, a blenda com rPEBD apresentou maiores ganhos desta propriedade em relação à poliamida. Para esta blenda também não se observa uma relação desta propriedade com o grau de cristalinidade, sugerindo que o efeito observado é resultado das interações interfaciais promovidas pelo copolímero de enxertia PEBD-*g*-rPA66. As blendas rPEBD/rPA-66 e rPA-66/PEAl mostraram a maior formação do copolímero de enxertia PEBD-*g*-rPA66, em especial na composição com 25% de rPA-66, a qual apresentou a menor perda em relação ao polietileno e o maior ganho em relação à poliamida. Entretanto, a blenda rPA-66/PEAl apresentou queda da deformação na ruptura relativa a ambos os componentes, devido ao efeito somatório da presença das partículas rígidas de alumínio e da fase rPA-66, o qual se sobrepõe a ação do copolímero PEBD-*g*-rPA66. Todas as blendas apresentaram resistência à tração superior ao polietileno e resistência ao impacto superior à da rPA-66.

A Tabela 13 apresenta as propriedades de diferentes blendas reativas confeccionadas com poliamida. Os dados obtidos na literatura também foram expressos em termos de aumento e diminuição percentual da propriedade em relação aos componentes isolados. O sistema relatado por LEEWAJANAKUL

e seus colaboradores, [89] é semelhante aos estudados neste trabalho, sendo composto por PA-6 e PEBD e compatibilizado com copolímero de etileno e ácido metacrílico. Observando-se a Tabela 13, nota-se a mesma tendência do comportamento do módulo de elasticidade em função da composição, ou seja, o aumento do módulo elástico em relação ao polietileno e diminuição em relação à poliamida. Comportamento inverso é observado para a resistência à tração. Os autores relataram que a deformação na ruptura das blendas são inferiores às de seus componentes isolados, exceto em raras exceções. VALLIM e colaboradores [53] também estudaram blendas PA/PE, incluindo sistemas compostos por poliamida e polietileno reciclados. Os autores observaram que a utilização do polietileno pós-consumo proporcionou maior resistência à tração em relação às blendas confeccionadas com PEAD virgem.

Tabela 12 – Percentual de aumento (+) ou de diminuição (-) das propriedades da blenda em relação aos componentes isolados: PE – relativo ao PE presente na blenda e PA – relativo à rPA-66.

	E (%)		DR (%)		RT (%)		RI (%)	
	PE	PA	PE	PA	PE	PA	PE	PA
rPA-66/vPEBD								
25/75	+ 246	- 82	- 69	+ 154	+ 67	- 82	- 87	+ 145
50/50	+ 723	- 58	- 90	- 15	+ 278	- 59	- 85	+ 191
75/25	+ 1201	- 33	- 84	+ 31	+ 522	- 33	- 94	+ 18
rPA-66/vEMAA								
25/75	+ 169	- 82	- 85	+ 100	+ 67	- 82	- 82	+ 232
50/50	+ 573	- 55	- 93	- 8	+ 311	- 55	- 85	+ 191
75/25	+ 905	- 33	- 91	+ 15	+ 511	- 34	- 92	+ 50
rPA-66/rPEBD								
25/75	+ 145	- 88	- 70	+ 392	+ 30	- 84	- 69	+ 345
50/50	+ 732	- 59	- 91	+ 54	+ 240	- 59	- 89	+ 64
75/25	+ 1293	- 32	- 91	+ 46	+ 450	- 34	- 92	+ 9
rPA-66/PEAI								
25/75	+ 36	- 79	- 73	- 15	+ 75	- 83	- 77	+ 123
50/50	+ 163	- 59	- 80	- 38	+ 300	- 61	- 86	+ 36
75/25	+ 337	- 31	- 73	- 15	+ 550	- 37	- 87	+ 27

As poliamidas 6 e 66 recicladas são comumente utilizadas no mercado automobilístico em peças não estruturais, como calotas, tampas de motores, acessórios, etc. A RadiciGroup produz uma blenda de poliamida-66 reciclada e copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS) com a adição de fibra de vidro para atender o mercado automobilístico. Já, a Rhodia Engineering Plastics produz a linha Technyl® Alloy baseada em poliamida 6 e ABS. As propriedades de blendas de poliamida e ABS compatibilizadas com copolímero MMA-MA (metacrilato de metila-anidrido maleico) também são apresentadas na Tabela 13. Nos sistemas estudados por ARAÚJO e HAGE, [116] o módulo elástico e a resistência à tração apresentam o mesmo comportamento que as blendas citadas acima. Por outro lado, estes sistemas apresentam um sinergismo para a deformação na ruptura e resistência ao impacto, com aumento destas propriedades em relação a ambos os componentes individuais, evidenciando o efeito compatibilizante do copolímero MMA-MA.

O último sistema apresentado na Tabela 13 apresenta o comportamento mecânico de blendas de poliamida com da adição de um polímero mais rígido, o poliestireno sindiotático (sPS). [117] Neste caso, observa-se que a adição da PA-6 ao sPS aumenta significativamente a deformação na ruptura e a resistência ao impacto em relação ao sPS, indicando que a compatibilização do sistema com 2,5% de poli(óxido de fenileno) foi efetiva.

Tabela 13 – Percentual de aumento (+) ou de diminuição (-) das propriedades de blendas descritas na literatura em relação aos componentes isolados: Y – relativo ao componente diferente da poliamida e PA – relativo à poliamida.

PA / Y	E (%)		DR (%)		Tensão de Tração (%)		RI (%)	
	Y	PA	Y	PA	Y	PA	Y	PA
PA-6/PEBD^{§§} [89]								
20/80	+194	-60	-66	-89	+9 ^{***}	-84 ^{***}	-	-
40/60	+319	-61	-88	-96	+18	-82	-	-
60/40	+423	-30	-89	-92	+64	-76	-	-
80/20	+493	-20	+24	-59	+245	-49	-	-
PA-6_{pós-industrial}/PE_{pós-consumo} [53]								
25/75	+22 ^{†††}	-61 ^{†††}	-	-	+50 ^{***}	-54 ^{***}	-20	+53
50/50	+64	-47	-	-	+95	-40	-48	0
75/25	+164	-15	-	-	+150	-24	-49	-3
PA-6/ABS^{‡‡‡} [116]								
50/50	+50	-48	+98	+312	+131 ^{§§§}	-53 ^{§§§}	+114	+2564
70/30	+90	-34	+96	+308	+197	-72	+98	+2363
PA-66/sPS [117]								
20/80	-18	+96	+24	-99	+8 ^{§§§}	-24 ^{§§§}	+183	-87
50/50	-33	+59	+2618	-80	-5	-33	+217	-85
75/25	-44	+32	+8888	-34	+22	-15	+1040	-49

§§ - para a blenda contendo 2,5% de copolímero de etileno-ácido acrílico como compatibilizante

*** - resistência à tração

††† - módulo de flexão

‡‡‡ - para a blenda contendo 5% de copolímero MMA-MA (metacrilato de metila-anidrido maleico) como compatibilizante

§§§ - tensão na ruptura

CONCLUSÃO

Os conjuntos de blendas estudados tratam-se de sistemas imiscíveis. Para a composição com 25% de rPA-66, a morfologia é caracterizada por uma fase de poliamida dispersa em uma matriz de polietileno, enquanto que, para as outras composições, a poliamida torna-se a matriz do sistema e o polietileno a fase dispersa.

A mistura da rPA-66 e de diferentes tipos de polietilenos proporcionou a obtenção de blendas poliméricas com propriedades intermediárias às de seus componentes, não havendo detrimento das propriedades das blendas confeccionadas com polietileno reciclado em relação às das blendas com polietileno virgem. A combinação destes dois polímeros proporcionou a obtenção de blendas com resistência ao impacto superior à da poliamida e estabilidade térmica com perda de massa superior ao do polietileno. Esta última propriedade para a blenda rPA-66/PEAI é superior à das blendas com polietilenos virgens (rPA-66/EMAA e rPA-66/rPEBD).

A obtenção *in situ* do copolímero de enxertia (PEBD-*g*-rPA66) por meio da reação entre o grupo ácido metacrílico presente no polietileno e o grupo amino terminal da poliamida durante o processamento das blendas, bem como as interações do tipo ligação de hidrogênio, conferiram maior adesão interfacial para a blenda rPA-66/EMAA em comparação com a blenda rPA-66/vPEBD. A degradação prévia sofrida pelos polímeros reciclados (rPEBD e PEAi) durante sua vida útil e as etapas de reciclagem, bem como sua maior susceptibilidade à degradação durante o processamento, mostrou ser um fator de maior influência para a obtenção do copolímero de enxertia do que a presença do grupo ácido metacrílico. Assim, os polietilenos reciclados são eficientes precursores para a obtenção de copolímeros gerados *in situ* durante o processamento de blendas com poliamida-66 reciclada.

As partículas de alumínio conferiram maior rigidez à blenda rPA-66/PEAI em relação aos outros conjuntos de blendas estudados, bem como proporcionaram a maior formação do copolímero PEBD-*g*-rPA66, visto que as partículas de alumínio catalisam a degradação do PEBD durante o processamento, gerando produtos de degradação mais susceptíveis à reação de enxertia com a rPA-66.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SINDICATO DA ÍNDUSTRIA DE RESINAS PLÁSTICAS (SIRESP) - Boletim Informativo do Siresp. "Petroquímica, Economia, Mercado, Política, Meio Ambiente, América Latina e Mundo". Ano 3, nº 133, 22 de janeiro de 2007. Disponível em: <<http://www.siresp.org.br>>. Acesso em: 12 de março de 2007.
- 2 NEVES, F. "Reciclagem do Alumínio e Polietileno Presentes nas Embalagens cartonadas Tetra Pak". Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em 30 de março de 2003.
- 3 ZUBEM, F. V. "Reciclagem de Embalagens Cartonadas Tetra Pak". Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em 30 de março de 2003.
- 4 GONZÁLEZ-NUÑEZ, R., PADILLA, H., De KEE, D., FAVIS, B. D. "Barrier Properties of Polyamide-6/High Density Polyethylene Blends", *Polym. Bull.*, v. 46, p. 323-330, 2001.
- 5 KONING, C., VAN DUIN, M., PAGNOULLE, C., JEROME, R. "Strategies for Compatibilization of Polymer Blends", *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 707-757, 1998.
- 6 SAMIOS, C. K., KALFOGLOU, N. K. "Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/Polyamide-6 Alloys: Mechanical, Thermal and Morphological Characterization", *Polymer*, v. 40, p. 4811-4819, 1999.
- 7 DeBOLT, M. A., ROBERTSON, R. E. "Morphology of Compatibilized Ternary Blends of Polypropylene, Nylon 66, and Polystyrene", *Polym. Eng. Sci.*, p. 385-398, 2006.
- 8 YANG, J., SHI, D., YAO, Z., XIN, Z., YIN, J. "Effect of the Compatibilization of Linear Low-Density Polyethylene-g-Acrylic Acid on the Morphology and Mechanical Properties of Poly(butylenes terephthalate)/Linear Low-Density Polyethylene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 84, p. 1059-1066, 2002.
- 9 LOPES, C. M. A., FELISBERTI, M. I. "Composite of Low-Density Polyethylene and Aluminum Obtained from the Recycling of Post Consumer Aseptic Packaging", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 101, p. 3183-3191, 2006.
- 10 LOPES, C. M. A., FELISBERTI, M. I., GONÇALVES, M. C. "Blends of Poly(ethylene terephthalate) and Low Density Polyethylene Containing Aluminium: A Material Obtained from Packaging Recycling", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 106, p. 2524-2535, 2007.
- 11 RETO, M. A. de SINO, JORGE, C. "Resinas – A Feira Promete Muitas Inovações Tecnológicas, em Meio a Debate sobre a Reorganização da Indústria Petroquímica", *Plástico Moderno*, nº 390, p. 36-50, abril de 2007.
- 12 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). "Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2005". Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em 05 de janeiro de 2007.
- 13 MANCINI, S.D., NOGUEIRA, A. R., KAGOHARA, D. A., SCHWARTZMAN, J. A. S., MATTOS, T. "Aspectos Tecnológicos e Ambientais da Reciclagem de Filmes Plásticos". In: *PLASTSHOW 2006*, 2006, São Paulo . Anais do PLASTSHOW 2006. CD ROM.

-
- 14 ZANIN, M., MANCINI, S. D. "Resíduos Plásticos e Reciclagem – Aspectos Gerais e Tecnologia". São Carlos: EduFSCar, 2004.
 - 15 SPINACÉ, M. A. S., De PAOLI, M. A. "A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros", *Quím. Nova*, v. 28, p. 65-72, 2005.
 - 16 FAIRBANKS, M., JORGE, C. "Transformação – Apesar dos juro, alguns segmentos conseguem crescer até nas exportações", *Plástico Moderno*, nº 390, 26-34, abril de 2007.
 - 17 PLATIVIDA – Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. "Pesquisa de Mercado de Reciclagem: Desempenho e Perspectivas da Reciclagem de Plásticos no Brasil". Disponível em: <<http://www.plativida.org.br>>. Acesso em 05 de janeiro de 2007.
 - 18 RETO, M. A. de SINO, "Reciclagem – Índice Nacional Só Perde Para Alemanha e Áustria", *Plástico Moderno on-line*, 374, dezembro de 2005.
 - 19 CAMPOS, J. Publicação Eletrônica [mensagens pessoais]. Mensagens recebidas por <cdesidera@yahoo.com.br> em 30 e 31 de maio de 2007.
 - 20 TETRA PAK – Disponível em: <<http://www.TetraPak/Tetra Pak - Você Sabia1.htm>>. Acesso em: 01 de abril de 2003.
 - 21 DATAMARK - Apresentação ABIEFFinal_slide0078. Disponível em: <<http://www.datamark.com.br>>. Acesso em 05 de jan. de 2007.
 - 22 TETRA PAK - Relatório Sócio-Ambiental 2004-2005. Disponível em: <<http://www.tetrapak.com.br>>. Acesso em 23 de maio de 2007.
 - 23 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). "Embalagem Longa Vida". Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2007.
 - 24 _____. "Brasil Revoluciona na Reciclagem de Embalagens Cartonadas", nº 81, maio/junho de 2005. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>.
 - 25 UTRACKI, L.A. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". Munich: Hanser Publishers Inc., 1989, p. 1-129.
 - 26 ELIAS, H.G. "Solution Thermodynamics". In: *An Introduction to Polymer Science*. New York: VCH Publishers, 1997, p. 218-246.
 - 27 UTRACKI, L. A. "History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From a Perspective of the Patent Literature)", *Polym. Eng. Sci.*, v. 35, p. 2-17, 1995.
 - 28 PAUL, D.R. "Background and Perspective". In: *Polymer Blends*. v. 1. Paul, D.R., Newman, S. (Ed.). Orlando: Academic Press, 1978, p. 1-14.
 - 29 PAUL, D. R., BARLOW, J. W., KESKKULA, H. "Polymer Blends". In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, v.12, 1988, p. 399-461.
 - 30 PAUL, D. R., BARLOW, J. W. "A Binary Interaction Model for Miscibility of Copolymers in Blends", *Polymer*, v. 25, p. 487-494, 1984.
 - 31 PATTERSON, D., ROBARD, A. "Thermodynamics of Polymer Compatibility", *Macromolecules*, v. 11, p. 690-695, 1978.

-
- 32 CHEN, C.C., WHITE, J.L. "Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology and Mechanical Properties", *Polym. Eng. Sci.*, v. 33, p. 923-930, 1993.
- 33 STAMM, M., SCHUBERT, D.W. "Interface Between Incompatible Polymers", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 25, p. 325-356, 1995.
- 34 AJJI, A., UTRACKI, L.A. "Interphase and Compatibilization of Polymer Blends", *Polym. Eng. Sci.*, v. 36, p. 1574-1584, 1996.
- 35 WILLIAMS, J. C. L., WATSON, S. J., BOYDELL, P. "Properties". In: *Nylon Plastics Handbook*. Kohan, M. I. (Ed.). Munich: Hanser Publishers, 1995, p. 293-360.
- 36 COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., de SANTA MARIA, L. C. "Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p.1-13, 2003.
- 37 TASDEMIR, M., HÜSEYİN, Y., "Achieving Compatibility in Blends of Low-Density Polyethylene/Polyamide with Addition of Ethylene Vinyl Acetate", *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, p. 1748-1754, 2001.
- 38 FENG, Y., SCHMIDT, A., WEISS, R. A. "Compatibilization of Polymer Blends by Complexation. 1. Spectroscopic Characterization of Ion-Amide Interactions in Ionomer/Polyamide Blends", *Macromolecules*, v. 29, p. 3909-3917, 1996.
- 39 LAHOR, A., NITHITANAKUL, M., GRADY, B.P. "Blends of Low-Density Polyethylene with Nylon Compatibilized with a Sodium-Neutralized Carboxylate Ionomer", *Eur. Polym. J.*, v. 40, p. 2409-2420, 2004.
- 40 MCKNIGHT, W. J., LENZ, R. W., MUSTO, P. V., SOMANI, R. J. "Binary Alloys of Nylon 6 and Ethylene-methacrylic Acid Copolymers: Morphological, Thermal and Mechanical Analysis " *Polym. Eng. Sci.*, v. 25, p. 1124-1134, 1985.
- 41 WILLIS, J. M., FAVIS, B. D., LAVALLEE, C. "The Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends", *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 1749-1757, 1993.
- 42 FILIPPI, S., CHIONO, V., POLACCO, G., PACI, M., MINKOVA, L., MAGAGNINI, P. "Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, 1 - Ethylene/Acrylic Acid Copolymers", *Macromol. Chem. Phys.*, v. 203, p. 1512-1525, 2002.
- 43 WILLIS, J. M., FAVIS, B. D. "Processing-Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part I: The Effect of an Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology", *Polym. Eng. Sci.*, v. 28, p. 1416-1426, 1988.
- 44 WILLIS, J. M., CALDAS, V., FAVIS, B. D. "Processing-Morphology Relationships of Compatibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part II: The Emulsifying Effect of an Ionomer Compatibilizer as a Function of Blend Composition and Viscosity Ratio". *J. Mater. Sci.*, v. 26, p. 4742-4750, 1991.
- 45 LI, J., LIANG, M., GUO, S., KUTHANOVÁ, V., HAUSNEROVÁ, B. "Linear Viscoelastic Properties of High-Density Polyethylene/Polyamide-6 Blends Extruded in the Presence of Ultrasonic Oscillations", *J. Polym. Sci.: Part B*, v. 43, p. 1260-1269, 2005.

-
- 46 KIM, H. J., SEO, Y. "Effect of Surface Modification on the Interfacial Tension between the Melts of High-Density Polyethylene and Nylon 66: Correlation between Rheology and Morphology", *Langmuir*, v. 19, p. 2696-2704, 2003.
- 47 WU, S. S., CHEN, Z. N., MA, Q. Q., SHEN, J. "Studies on Linear Low-Density Polyethylene Functionalized by Ultraviolet Irradiation and Its Compatibilization". *Polym. Bull.*, v. 57, p. 595-602, 2006.
- 48 WU, S., CHI, B., YAN, H., SHEN, J. "A Study of LLDPE Functionalized through Ultraviolet Irradiation and Interfacial Interaction of PA66/Functionalized LLDPE Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 99, p. 2029-2032, 2006.
- 49 LA MANTIA, F. P., CURTO, D. "Recycling of Degraded Polyethylene: Blends with Nylon 6", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 36, p. 131-135, 1992.
- 50 LA MANTIA, F. P., CAPIZZI, L. "Recycling of Compatibilized and Uncompatibilized Nylon/Polypropylene Blends", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 71, p. 285-291, 2001.
- 51 CURTO, D., VALENZA, A., LA MANTIA, F.P. "Blends of Nylon with a Polyethylene Functionalized by Photooxidation", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 39, p. 865-873, 1990.
- 52 VALLIM, M. R., ARAÚJO, J. R., SPINACÉ, M. A. S., De PAOLI, M. -A. "Polyethylene and Polyamide-6 Blends: Compatibilizing Effect of Recycled Polyethylene". In: *41st International Symposium on Macromolecules*, 2006, Rio de Janeiro. Anais do 41 st International Symposium on Macromolecules. CD ROM.
- 53 VALLIM, M. R., SPINACÉ, M. A. S., ARAÚJO, J. R., De PAOLI, M. A. "Efeito Compatibilizante do Polietileno de Alta Densidade Pós-Consumo na Blenda com Poliamida-6". In: *PLASTSHOW 2006*, 2006, São Paulo. Anais do PLASTSHOW 2006. CD ROM.
- 54 REZENDE, C. A. de, SCHUCHARDT, U. F., GONÇALVES, M. do C. "Use of Nylon 6/Polyethylene Blends in the Preparation of Textile Yarns", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 102, p. 2142-2148, 2006.
- 55 REZENDE, C. A. de, "Blendas de Nylon-6 com Polietileno e Polipropileno para Fabricação de Fibras Têxteis", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2004.
- 56 STIVALA, S. S., KIMURA, J., GABBAY, S. M. "Thermal Degradation and Oxidative Processes" In: *Degradation and Stabilization of Polyolefins*. Allen, N. S. (Ed.). London: Applied Science Publishers Ltd, 1983, p. 63-183.
- 57 CARLSSON, D. J., WILES, D. M. "Degradation" In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York : John Wiley&Sons, v. 4, 1986, p. 630-696.
- 58 AGNELLI, J. A. M. "Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros". São Carlos: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais- CCDM UFSCar/UNESP, 2000 (apostila).
- 59 NIELSEN, L.E. "Particulate-Filled Polymers". In: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. v. 2. New York: Marcel Dekker, 1974, p. 379-452.
- 59 CHAWLA, K.K. "Interfaces". In: *Composite Materials: Science and Engineering*. 2^a Edição. New York: Springer Verlag, 1998, p. 101-129.

-
- 61 BUCKNALL, C. B., McRUM, N. G., BUCKLEY, C. P. "Reinforced Polymers ". In: *Principles of Polymer Engineering*. New York: Oxford university Press, 1988, 209-263.
- 62 BERLIN, A. A., VOLFSON, S. A., ENIKOLOPIAN, N. S., NEGMATOV, S. S. "Principles of Polymer Reinforcement with Fillers". In: *Principles of Polymer Composites*. Berlin: Springer-Verlag, 1986, 5-36.
- 63 CREATORE, M., FAVIA, P., TENUTO, G., VALENTINI, A., d'AGOSTINO, R. "NH₃ Plasma Treatments of PET for Enhancing Aluminum Adhesion", *Plasmas Polym.*, v. 5, p. 201-218, 2000.
- 64 FOURCHE, G. "An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals", *Polym. Eng. Sci.*, v. 35, p. 957-967, 1995.
- 65 BOLGER, J. C. "Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds". In: *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Mittal, K. L. (Ed.). New York: Plenum Press, 1983, p. 3-18.
- 66 PESETSKII, S. S., JURKOWSKI, B., KUZAVKOV, A. I. "Strength of Adhesive Joints from Functionalized Polyethylene and Metals". *Int. J. Adhesion & Adhesives*, v. 18, p. 351-358, 1998.
- 67 HAMMOND, F. M., HANSE, M. H. "Improving Aluminum Adhesion and Heat Seal Performance of LDPE and LLDPE Extrusion Coating Resins", *Tappi J.*, p. 232-238, May 1991.
- 68 MORRIS, B. A. "Influence of Stress on Peel Strength of Acid Copolymers to Foil". *J. Reinf. Plast. Compos.*, v. 21, p. 1243-1255, 2002.
- 69 SCHULTZ, J., CARRÉ, A., MAZEAU, C. "Formation and Rupture of Grafted Polyethylene/Aluminium Interfaces", *Int. J. Adhesion & Adhesives*, v. 4, p. 163-168, 1984.
- 70 DELMONT, J. "Production Technology for Metallic Fillers". In: *Metal-Filled Polymers – Properties and Applications*. Bhattacharya, S. K. (Ed.). New York: Marcel Dekker, 1986, p. 143-164.
- 71 GEOFFREY, P. "Fillers" In: *Plastics Additives an A-Z Reference*. London: Chapman & Hall, 1998, p. 241-251.
- 72 KERN, G. M. "Color Modifiers, Metal Flakes" In: *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. Edenbaum, J. (Ed.). New York: Van Nostrand Reinhold, p. 948-954, 1992.
- 73 CHOW, T.S., PENWELL, R. "Mechanical and Thermal Properties" in: *Metal-Filled Polymers – Properties and Applications*. Bhattacharya, S. K. (Ed.). New York: Marcel Dekker, 1986, p. 227-258.
- 74 NURAZREENA, L. B. H., ISMAIL, H., MARIATTI, M. "Metal Filled High Density Polyethylene Composites – Electrical and Tensile Properties", *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, v. 19, p. 413-425, 2006.
- 75 RUSU, M., SOFIAN, N., RUSU, D. "Mechanical and Thermal Properties of Zinc Powder Filled High Density Polyethylene Composites", *Polym. Test.*, v. 20, p. 409-417, 2001.

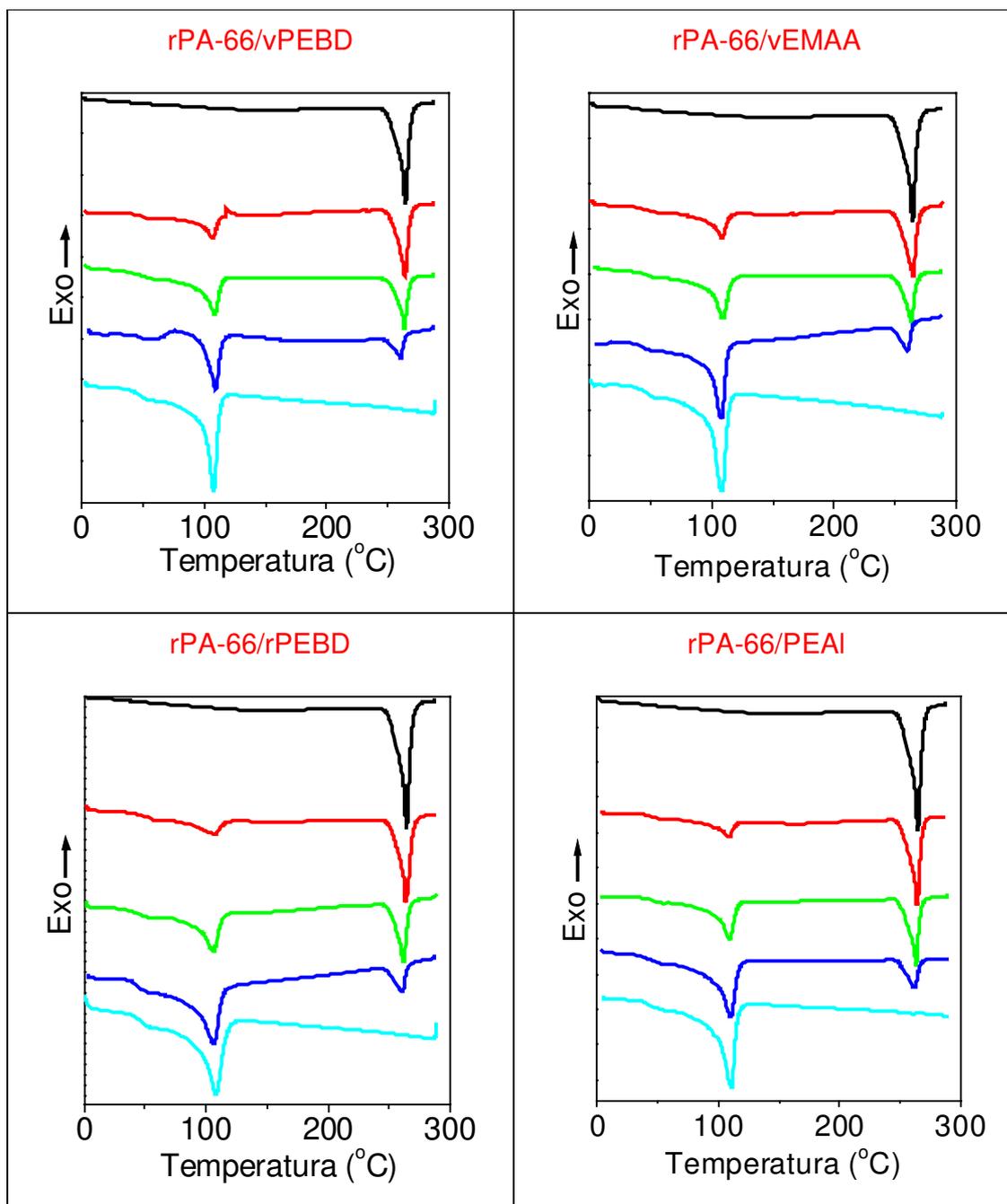
-
- 76 TAVMAN, I. H. "Thermal and Mechanical Properties of Aluminum Powder-Filled High-Density Polyethylene Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 62, p. 2161-2167, 1996.
- 77 TAVMAN, I. H. "Thermal and Mechanical Properties of Copper Powder Filled Poly(ethylene) Composites", *Powder Technol.*, v. 91, p. 63-67, 1997.
- 78 ALVES, S. S., ZUIN, A., FELISBERTI, M. I. "Blendas de Polietileno de Baixa Densidade Contendo Alumínio Particulado Pós Consumo e Poliolefinas". In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. CD ROM. p. 143-144.
- 79 MONTEIRO, N. K., DESIDERÁ, C., FELISBERTI, M. I. "Obtenção de Elastômeros Termoplásticos a partir de Resíduos de Embalagens Multicamadas e AES." In: 17º CBECIMAT, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECIMAT, 2006. p. 412-015.
- 80 BPCHEMICALS. "Folha de Dados: Novex M 21 N 430". Disponível em: <[Http://www.bpchemicals.com](http://www.bpchemicals.com)>. Acesso em 05 de junho de 2003.
- 81 BRASKEM. "Folha de Dados: BC-818". Disponível em: <[Http://www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>. Acesso em 05 de junho de 2003.
- 82 MOLAU, G. E. "Heterogeneous Polymer Systems. II. Mechanism of Stabilization of Polymeric Oil-in-Oil Emulsions", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 3, p. 4235-4242, 1965.
- 83 LIN, D. J., CHANG, C. L., LEE, C. K., CHENG, L. P. "Fine Structure and Crystallinity of Porous Nylon 66 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/Nylon 66 System", *Eur. Polym. J.*, v. 42, p. 356-367, 2006.
- 84 CHIU, W. Y., WANG, F. T., CHEN, L. W., DON, T. M., LEE, C. Y. "Crystallization Kinetics and Thermal Degradation Behavior of Low-Density Polyethylene Blended with Poly(bispropoxyphosphazene)", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 67, p. 223-231, 2000.
- 85 HOWARD W, STARKWEATHER JR. "Transitions and Relaxations" In: *Nylon Plastics Handbook*. Kohan, M. I. (Ed.). Munich: Hanser, p. 139-149, 1995.
- 86 STARCK, P. "Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Ziegler-Natta and Metallocene type Ethylene Copolymers", *Eur. Polym. J.*, v. 33, p. 339-348, 1997.
- 87 COSTA, S. C. G. DA., GONÇALVES, M. do C., FELISBERTI, M. I. "Blends of Polyamide 6 and Epichlorohydrin Elastomers. I. Graft Copolymerization in the Melt Blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 72, p. 1827-1833, 1999.
- 88 CHATRENUWAT, B., NITHITANUKUL, M., GRADY, B. P. "The Effect of Zinc Oxide Addition on the Compatibilization Efficiency of Maleic Anhydride Grafted High-Density Polyethylene Compatibilizer for High-Density Polyethylene/Polyamide 6 Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 103, p. 3871-3881, 2007.
- 89 LEEWAJANAKUL, P., PATTANAOLARN, R., ELLIS, J. W., NITHITANAKUL, M., GRADY, B.P. "Use of Zinc-Neutralized Ethylene/Methacrylic Acid Copolymer Ionomers as Blend Compatibilizers for Nylon 6 and Low-Density Polyethylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, p. 620-629, 2003.
- 90 BAOUZ, T., FELLAHI, S. "Interfacial Modification of High Density Polyethylene/Glass Fiber Reinforced and Non Reinforced Polyamide 66 Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 98, p. 1748-1760, 2005.

-
- 91 KOENIG, J. L. "Spectroscopy of Polymers". 2^a Edição. New York: Elsevier Science Inc, p. 171-173, 1999.
- 92 KURIAN, T., DATTA, S., KHASTGIR, D., DE, P. P., TRIPATHY, D. K., De, S. K. "Studies on Blends of Ionomers", *Polymer*, v. 37, p. 4787-4793, 1996.
- 93 SIBILA, J.P., MURTHY, N.S., GABRIEL, M. K., MCDONNELL, M.E., BRAY, R.G., CURRAN, S. A. "Characterization". In: *Nylon Plastics Handbook*. Kohan, M. I. (Ed.). Munich: Hanser Publishers, p. 70-106, 1995.
- 94 NAGEL, J., SCHEIDLER, D., HUPFER, B., BRÄUNER, M., PLEUL, D., VOGEL, C., LEHMANN, D., AMESÖDER, S. "Investigations on the Formation of Composites by Injection Molding of PA6 and Different Grafted Polypropylenes and Their Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 100, p. 2992-2999, 2006.
- 95 XENOPOULOS A, CLARK E. S. "Physical Structure". In: *Nylon Plastics Handbook*. Kohan, M. I. (Ed.). Munich: Hanser Publishers, 1995, p. 139-149.
- 96 LIU, X., WU, Q., BERGLUND, L. A. "Polymorphism in Polyamide 66/Clay Nanocomposites", *Polymer*, v. 43, p. 4967-4972, 2002.
- 97 RAMESH, C., KELLER, A., ELTINK, S. J. E. A. "Studies on the Crystallization and Melting of Nylon-6,6: 1. The Dependence of the Brill Transition on the Crystallization Temperature", *Polymer*, v. 35, p. 2483-2487, 1994.
- 98 RAMESH, C., KELLER, A., ELTINK, S. J. E. A. "Studies on the Crystallization and Melting of Nylon-6,6: 3. Melting Behaviour of Negative Spherulites by Calorimetry", *Polymer*, v. 35, p. 5300-5308, 1994.
- 99 TOL, R.T., MATHOT, V.B.F., REYNAERS, H., GODERIS, B., GROENINCKX, G. "Confined Crystallization Phenomena in Immiscible Polymer Blends with Dispersed Micro and Nanometer Sized PA6 Droplets Part 4: Polymorphous structure and (meta)-stability of PA6 Crystals Formed in Different Temperature Regions", *Polymer*, v. 46, p. 2966-2977, 2005.
- 100 PSARSKI, M., PRACELLA, M., GALESKI, A. "Crystal Phase and Crystallinity of Polyamide 6/Functionalized Polyolefin Blends", *Polymer*, v. 41, p. 4923-4932, 2000.
- 101 CRAN, M. J., BIGGER, S. W., SCHEIRS, J. "Characterization Blends of Linear Low-Density and Low-Density Polyethylene by DSC", *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 81, p. 321-327, 2005.
- 102 EERSELS, K. L. L., GROENINCKX, G. "Influence of Interchange Reactions on the Crystallization and Melting Behaviour of Polyamide Blends as Affected by the Processing Conditions", *Polymer*, v. 37, p. 983-989, 1996.
- 103 SIMAL, A. L., MARTIN, A. R. "Structure of Heat-Treated Nylon 6 and 6.6 Fibers. II. Recrystallization Mechanism", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 68, p. 453-474, 1998.
- 104 LIN, W., GOWAYED, Y. "Effects of Acid Dyes on Crystallization and Mechanical Properties of Melt-Reprocessed Nylon 66", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 74, p. 2386-2396, 1999.
- 105 SACCHI, A., Di LANDRO, L., PEGORARO, M., SEVERINI, F. "Morphology of Isotactic Polypropylene-Polyamide 66 Blends and their Mechanical Properties", *Eur. Polym. J.*, v. 40, p. 1705-1713, 2004.

-
- 106 YORDANOV, CHR., MINKOVA, L. "Fractionated Crystallization of Compatibilized LDPE/PA6 Blends", *Eur. Polym. J.*, v. 41, p. 527-534, 2005.
- 107 POMPE, G., PÖTSCHKE, P., PIONTECK, J. "Reactive Melt Blending of Modified Polyamide and Polypropylene: Assessment of Compatibilization by Fractionated Crystallization and Blend Morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 86, p. 3445-3453, 2002.
- 108 GORGHIU, L. M., JIPA, S., ZAHARESCU, T., SETNESCU, R., MIHALCEA, I. "The Effect of Metals on Thermal Degradation of Polyethylenes", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 84, p. 7-11, 2004.
- 109 AL-MALAIKA, S., CHOHAN, S., COKER, M., SCOTT, G. "A Comparative Study of the Degradability and Recyclability of Different Classes of Degradable Polyethylene". In: *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*. Albertsson, A. C., Huang, S. J. (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc. 1995, p. 117-138.
- 110 BIKIARIS, D., PRINOS, J., PANAYIOTOU, C. "Effect of EAA and Starch on the Thermooxidative Degradation of LDPE", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 56, p. 1-9, 1997.
- 111 XIA, X., CAI, S., XIE, C. "Preparation, Structure and Thermal Stability of Cu/LDPE Nanocomposites", *Mater. Chem. Phys.*, v. 95, p. 22-129, 2006.
- 112 LAMAS, L., MENDEZ, G.A., MÜLLER, A. J., PRACELLA, M. "Thermal Stability of Blends of Nylon 6 with Polyolefins that Contain Acrylic Acid", *Eur. Polym. J.*, v. 34, p. 1865-1870, 1998.
- 113 KAO-WALTER, S., DAHLSTRÖM, J., KARLSSON, T., MAGNUSSON, A. "A Study of the Relation Between the Mechanical Properties and the Adhesion Level in a Laminated Packaging Material", *Mech. Compos. Mater.*, v. 40, p. 29-36, 2004.
- 114 GHOSH, K., MAITI, S. N. "Mechanical Properties of Silver-Powder-Filled Polypropylene Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 60, p. 323-331, 1996.
- 115 GUNGOR, A. "The Physical and Mechanical Properties of Polymer Composites Filled with Fe Powder", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 99, p. 2438-2442, 2006.
- 116 ARAÚJO, E. M., HAGE Jr., E., CARVALHO, A. J. F. "Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 205-211, 2003.
- 117 KOLARÍK, J., FAMBRI, L., SLOUF, M., KONECNY, D. "Heterogeneous Polyamide 66/Syndiotactic Polystyrene Blends: Phase Structure and Thermal and Mechanical Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 96, p. 673-684, 2005.

ANEXO I

Curvas de fluxo de calor em função da temperatura referente ao primeiro aquecimento obtidas por DSC : (—) 100%, (—) 75%, (—) 50%, (—) 25% e (—) 0% de rPA-66.



ANEXO II

Propriedades mecânicas das blendas em função da composição. E = módulo elástico; DR = deformação na ruptura, RT = resistência à tração e RI = resistência ao impacto.

	E (MPa)	DR (%)	RT (MPa)	RI (J·m⁻¹)
rPA-66	1.537 ± 12	13 ± 5	83 ± 2	22 ± 6
rPA-66/vPEBD				
0/100	79 ± 14	106 ± 4	9 ± 1	414 ± 10
25/75	273 ± 7	33 ± 6	15 ± 1	54 ± 11
50/50	650 ± 26	11 ± 3	34 ± 1	64 ± 10
75/25	1028 ± 11	17 ± 3	56 ± 1	26 ± 6
rPA-66/vEMAA				
0/100	102 ± 4	175 ± 14	9 ± 1	414 ± 10
25/75	274 ± 10	26 ± 1	15 ± 1	73 ± 42
50/50	686 ± 19	12 ± 1	37 ± 1	64 ± 10
75/25	1025 ± 24	15 ± 1	55 ± 1	33 ± 5
rPA-66/rPEBD				
0/100	75 ± 14	215 ± 7	10 ± 1	315 ± 18
25/75	184 ± 6	64 ± 6	13 ± 1	98 ± 32
50/50	624 ± 25	20 ± 3	34 ± 1	36 ± 3
75/25	1045 ± 11	19 ± 1	55 ± 1	24 ± 6
rPA-66/PEAI				
0/100	241 ± 32	40 ± 5	8 ± 1	216 ± 11
25/75	327 ± 25	11 ± 2	14 ± 1	49 ± 4
50/50	635 ± 16	8 ± 2	32 ± 3	30 ± 3
75/25	1054 ± 21	11 ± 6	52 ± 2	28 ± 4