

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE BIOPOLIETILENOS VERDES  
PEAD/PELBD**

Akidauana Dandara Brito de Oliveira

Campina Grande  
Fevereiro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE BIOPOLIETILENOS VERDES  
PEAD/PELBD**

Akidauana Dandara Brito de Oliveira

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

Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo  
Agência Financiadora: (CNPQ)

Campina Grande  
Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48d Oliveira, Akidauana Dandara Brito de.  
Desenvolvimento de blendas de biopolietilenos verdes PEAD/PELBD /  
Akidauana Dandara Brito de Oliveira. – Campina Grande, 2015.  
78 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,  
2015.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo".  
Referências.

1. Blendas Poliméricas. 2. Biopolímeros. 3. Biopolietilenos.  
I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Título.

CDU 678.7(043)

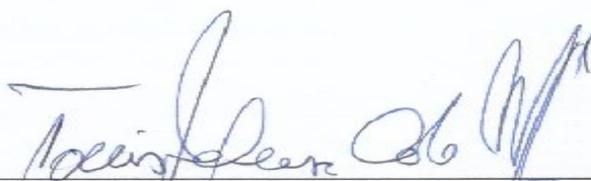
## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012).

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE BIOPOLIETILENOS VERDES  
PEAD/PELBD**

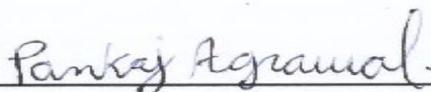
AKIDAUANA DANDARA BRITO DE OLIVEIRA

Dissertação Aprovada em 26/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



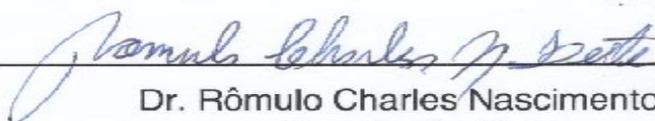
---

Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



---

Dr. Pankaj Agrawal  
Examinador Externo  
UFCG



---

Dr. Rômulo Charles Nascimento Leite  
Examinador Externo  
UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, pois ele me concedeu o dom da vida e traçou toda minha história, todo meu caminho para chegar até aqui.

A minha mãe Edite, por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, por dedicar toda uma vida em prol do meu crescimento, da minha educação, por estar sempre ao meu lado incentivando cada vez mais o meu crescimento pessoal e profissional.

A todos os meus amigos, que sempre estiveram presentes na minha vida me apoiando em todas as ocasiões, nas horas mais difíceis e nas horas mais felizes.

Ao professor Tomás Jeferson Alves de Mélo, meu orientador desde o início do curso, pelo apoio, companheirismo, confiança, respeito e principalmente pela amizade.

Ao amigo Pankaj Agrawal, por todo companheirismo e por ser peça fundamental para a realização desta pesquisa.

A todos os Professores e funcionários que compõem o programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelas contribuições, ensinamentos e orientações.

## DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE BIOPOLIETILENOS VERDES PEAD/PELBD

### RESUMO

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras. Já os biopolímeros verdes também são sintetizados a partir de matériaprima de fontes renováveis, porém, não são biodegradáveis e mantêm as mesmas características dos polímeros obtidos de fontes fósseis. Um exemplo de polímero verde é o polietileno verde (PE verde). Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver blendas poliméricas a partir de dois biopolietilenos verdes (BioPEAD/BioPELBD) e avaliar o efeito da composição nas diversas propriedades e morfologia. As blendas foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotacional, seguida da moldagem por injeção e caracterizadas a partir de medidas reológicas sob taxa de cisalhamento em regime permanente e oscilatório, análise das propriedades mecânicas, Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG). Dos resultados obtidos quanto ao comportamento reológico, verificou-se que a viscosidade aparente obedeceu à regra da aditividade e, a viscosidade e o grau de pseudoplasticidade, variaram proporcionalmente com a concentração. O resultado do comportamento reológico em regime viscoelástico linear mostrou que as blendas apresentaram um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências (região de platô) e com valores intermediários para as blendas, quando comparados ao BioPEAD e BioPELBD. The comportamento semelhante ao obtido em regime permanente, sugerindo a Regra de Cox-Merz. Os ensaios reológicos também sugeriram que o BioPEAD e BioPELBD foram parcialmente miscíveis no estado fundido. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que aumento do teor de BioPELBD diminuiu a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Por outro lado, o alongamento até a ruptura, e, por conseguinte a tenacidade, e a resistência ao impacto aumentaram substancialmente. Os resultados obtidos por DRX mostraram que a cristalinidade do BioPEAD diminuiu com o aumento do

teor de BioPELBD nas blendas BioPEAD/BIOPELBD. A partir das fotomicrografias obtidas por MEV, observou-se que o aumento do teor de BioPELBD nas blendas, reduz significativamente a quantidade de partículas da fase dispersa sendo até imperceptível visualizá-las quando a concentração de 50% em peso de BioPELBD foi alcançada, sugerindo co-continuidade de fases. Os resultados de DSC mostraram uma redução no valor do pico da temperatura de fusão à medida que se aumentou o teor de BioPELBD, indicando uma diminuição do tamanho dos cristalitos e, por conseguinte, uma redução na cristalinidade das blendas. A partir dos resultados de TG, observou-se que as blendas exibiram estabilidade térmica mais elevadas do que para o BioPEAD e BioPELBD.

**Palavras-Chave:** Blendas poliméricas, biopolímeros, biopolietilenos.

## ABSTRACT

Biopolymers are polymers or copolymers made from raw materials of renewable sources, such as corn, sugarcane, sugar, cellulose, chitin and others. Green biopolymers are also synthesized from renewable raw materials, however, are not biodegradable and maintain the same characteristics of the polymers obtained from fossil sources. An example of green polymer is biopolyethylene (BioPE). The aim of this work is to develop polymer blends from two types of biopolyethylene (Bio High Density Polyethylene - BioPEAD / Bio Linear Low Density Polyethylene - BioPELBD) and to evaluate the effect of the composition on various properties and morphology. The BioPEAD/BioPELBD blends were prepared by extrusion, in a co-rotational twin-screw extruder, followed by injection molding and characterized by rheological measurements under steady and oscillatory shear flows, mechanical properties, X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). From the rheological measurements under steady shear flow, it was found that the apparent viscosity followed the rule of additivity, and the viscosity and degree of pseudoplasticity varied proportionally with concentration. Rheological measurements under oscillatory shear flow showed that the complex viscosity values of the blends increased at low frequencies (plateau region) and intermediate values were obtained for the blends, when compared to neat BioPEAD and BioPELBD. The values of the viscosity obtained in the oscillatory shear flow were similar to those obtained under steady shear flow, suggesting that the Cox-Merz rule was obeyed. The rheological measurements also suggested that BioPEAD and BioPELBD were partially miscible. The mechanical properties results showed that the increase in BioPELBD content decreased the tensile strength and elastic modulus. On the other hand, the elongation to break, and thus the toughness, and the impact strength have substantially increased. The XRD results showed that the crystallinity of BioPEAD decreased with the increase in the PELBD content in the BIOPEAD/BioPELBD blends. From SEM micrographs, it was observed that with the increase in the BioPELBD content the amount of dispersed phase

particles was substantially decreased, being imperceptible when the concentration of 50% of BioPELBD was reached, suggesting phase co-continuity. DSC results showed a reduction of the melting temperature peak value as BioPELBD content was increased, indicating a decrease in the crystallite size and therefore a reduction in the crystallinity of the blends. From the TG results, it was observed that the blends exhibited higher thermal stability than that of both BioPEAD and BioPELBD.

**Keywords:** polymer blends, biopolymers, biopolyethylene.

## **PUBLICAÇÕES**

### **Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

- **A.D.B. de Oliveira**, P. Agrawal, A. P. M. de Araújo, T. J. A. de Mélo. Estudo reológico de blendas de Biopolietilenos PEAD/PELBD. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECiMat, 2014.

### **Capítulo de livro publicado**

- **OLIVEIRA, A. D. B.**; AGRAWAL, P.; Mélo, T. J. A.; ABPOL-NE Ciência e Tecnologia de Polímeros 2014. 1. ed. São Carlos-SP: ABPOL. v. 1, p. 49-51, 2014.

**SUMÁRIO**

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
2.1 Objetivos Gerais.....	03
2.2 Objetivos Específicos.....	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 Biopolímeros.....	04
3.2.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	05
3.2.2 Polietileno linear de Baixa Densidade (PELBD).....	07
3.2.3 Polietilenos Verdes.....	09
3.3 Blendas Poliméricas.....	10
3.3.1 Miscibilidade das blendas.....	11
3.3.2 Blendas de Polietilenos.....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Métodos.....	20
4.2.1 Obtenção das Blendas.....	20
4.2.2 Moldagem das Amostras.....	21
4.2.3 Caracterização das blendas.....	22
4.2.3.1 Estudo Reológico.....	22
4.2.3.2 Ensaio Mecânico de Tração.....	22
4.2.3.3 Ensaio Mecânico de Impacto.....	22
4.2.3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	23
4.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23

4.2.3.6 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
4.2.3.7 Análise térmica por Termogravimetria (TG/DTG).....	23
5. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO.....	24
5.1 Estudo reológico.....	24
5.1.2 Propriedades Mecânicas.....	35
5.1.2.1 Ensaio Mecânico de Tração e Impacto.....	35
5.1.3 Difração de Raios X.....	39
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
5.1.5 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
5.1.6 Análise térmica por Termogravimetria (TG/DTG).....	51
6. CONCLUSÕES.....	53
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
9. APÊNDICES.....	61
10. ANEXOS.....	77

## Lista de Figuras

Figura 1- Representação esquemática da estrutura do PEAD.....	07
Figura 2- representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade (PELBD).....	07
Figura 3- Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível.....	12
Figura 4- Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas.....	13
Figura 5-Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.....	21
Figura 6- Curvas de fluxos para os biopolímeros puros BioPEAD, BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	24
Figura 7- Curvas de viscosidade para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	25
Figura 8- Viscosidade complexa $\eta^*$ em função da frequência angular para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	26
Figura 9- Respostas reológicas de $G'$ e $G''$ dos Biopolímeros puros BioPEAD (a) e BioPELBD (k) e das blendas BioPEAD/BioPELBD (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) (60/40), (f) 50/50, (g) (40/60), (h) (30/70), (i) (20/80), (j) (10/90).....	29
Figura 10- Viscosidade Real ( $\eta'$ ) em função da viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) para os Bioplímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	30
Figura 11- Curvas de fluxo para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	31
Figura 12- Curvas de viscosidade para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	33
Figura 13- Curvas de viscosidade em função de baixas e elevadas taxas de cisalhamento para os biopolímeros puros BioPEAD, BioPELBD e as blendas	

BioPEAD/BioPELBD.....	34
Figura 14- Módulo de elasticidade para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	37
Figura 15- Resistência à Tração dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	37
Figura 16- Alongamento final para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	38
Figura 17- Resistência ao Impacto para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	38
Figura 18- DRX para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	39
Figura 19- Fotomicrografias obtidas por MEV para o biopolímero puro BioPEAD com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 5000x.....	42
Figura 20- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (90/10) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.....	43
Figura 21- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (80/20) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.....	44
Figura 22- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.....	45
Figura 23- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (60/40) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.....	46
Figura 24- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.....	47
Figura 25- Curvas de DSC para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	49
Figura 26- Curvas de termogravimetria para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	52

**Lista de Tabelas**

Tabela 1-Composições das Blendas BioPEAD/BioPELBD.....	21
Tabela 2- Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	32
Tabela 3- Valores das propriedades mecânicas para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	36
Tabela 4- Valores da cristalinidade a partir do DRX para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	40
Tabela 5- DSC para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	50
Tabela 6- Temperaturas de perda de massa a partir das curvas de TG (em anexo) dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.....	52

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BioPEAD</b>	Bio Polietileno de alta densidade
<b>BioPELBD</b>	Bio Polietileno linear de baixa densidade
<b>BioPEAD/BioPELBD</b>	Blenda biopolietileno de alta densidade e biopolietileno linear de baixa densidade
<b>DSC</b>	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>IF</b>	Índice de fluidez
$\Delta H_{f_a}$	Variação de entalpia de fusão obtida
$\Delta H_{f_{100\%}}$	Variação de entalpia de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino.
$\tau$	Tensão
<b>G'</b>	Módulo de armazenamento
<b>G''</b>	Módulo de perda
$\eta_0$	Viscosidade inicial
$\eta'$	Viscosidade Real
$\eta''$	Viscosidade Imaginária
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\Lambda$	Constante de tempo descrevendo a transição na curva de viscosidade
$\omega$	Frequência
<b>J</b>	Joule
<b>K</b>	Índice de consistência
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MFI</b>	Medida do índice de fluidez
<b>mm</b>	Milímetro
<b>MPa</b>	Mega Pascal
<b>N</b>	Índice da lei das potências

<b>Pa</b>	Pascal
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PEC</b>	Polietileno Clorado
<b>PELBD</b>	Polietileno linear de baixa densidade
<b>RPM</b>	Rotação por minuto
<b>TG</b>	Análise Termogravimétrica

# 1. INTRODUÇÃO

---

O que determina a utilização de um material não são somente as suas propriedades, mas também seu custo benefício, a estética, a eficiência, a durabilidade, entre outros aspectos. Com a revolução industrial no início do século XVIII, a transição da fabricação artesanal pela industrial, fez com que o homem buscasse constantemente novos materiais para a aplicação na fabricação em grande escala, interessando-se então por materiais que visassem à economia, ou seja, que pudessem ser produzidos variados artigos e objetos com custo reduzido, tornando seus preços mais acessíveis à população. A utilização dos plásticos foi gradativamente aumentada ao perceber que este, fornecia inúmeras possibilidades de transformações, e custo reduzido comparado com os demais (Manzini, 2008).

O petróleo é uma das principais fontes primárias para produção de plásticos. No entanto, a utilização desses plásticos, principalmente em embalagens descartáveis, provoca impacto ambiental, por serem resistentes à degradação (Santana, 2009). Os plásticos sintéticos, materiais formados por macromoléculas, são muito resistentes à degradação natural, quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo cada vez mais crescente (Marconato & Franchetti, 2006).

Uma das alternativas é a utilização de biopolímeros biodegradáveis produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras. Outra alternativa, é o uso de polímeros “verdes”, como o biopolietileno (Bio-PE), produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar, que apesar de não ser biodegradável, mantém o balanço de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) na natureza, pois o CO<sub>2</sub> capturado da atmosfera pela biomassa, quando liberado posteriormente para atmosfera por meio da combustão, é capturado novamente pela cana-de-açúcar pelo processo de fotossíntese na próxima safra (Brito et. al, 2012, Braskem, 2007).

O adjetivo verde se refere a polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. O termo polímero verde foi atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes

fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Um exemplo de polímero verde é o polietileno verde (PE verde), o qual mantém as mesmas características dos obtidos polímeros obtidos de fontes fósseis (Brito et. al., 2011).

O polietileno “verde” desenvolvido pela empresa Braskem, está sendo bastante utilizado em diversas embalagens no mercado (sopradadas, filmes, injetados, etc). O “polietileno verde” ou Bio-PE, tem estrutura semelhante ao polímero originado a partir do eteno oriundo de rota petroquímica, e corresponde a uma inovação tecnológica, pois além de ocorrer absorção de CO<sub>2</sub> da atmosfera no ciclo de sua produção, reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos (Braskem, 2007).

O polietileno verde mantém as mesmas propriedades, desempenho e versatilidade de aplicações dos polietilenos de origem fóssil, o que facilita seu uso na cadeia produtiva do plástico. Por este mesmo motivo, também é reciclável dentro da mesma cadeia de reciclagem do polietileno tradicional (Braskem, 2007).

Neste trabalho serão utilizados dois tipos de “polietilenos verdes” com índices de fluidez e estruturas moleculares distintas, o Biopolietileno de alta densidade (BioPEAD) e o Biopolietileno linear de baixa densidade (BioPELBD). Tendo como objetivo principal desenvolver blendas poliméricas a partir deles e avaliar o comportamento mecânico, reológico, térmico, termomecânico e correlacionar com a composição e a morfologia.

## **2. OBJETIVOS**

---

### **2.1. Objetivo geral**

- O objetivo principal desse trabalho é desenvolver blendas poliméricas a partir de dois biopolietilenos verdes com características distintas e avaliar o efeito da composição nas diversas propriedades e morfologia. Assim como desenvolver novos materiais por meio da mistura de dois tipos de biopolietilenos (blendas) e com propriedades específicas, visando ampliar suas aplicações.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Utilizar dois tipos de biopolietilenos verdes com índices de fluidez distintos, sendo um de alta densidade (BioPEAD) e outro linear de baixa densidade (BioPELBD);
- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de BioPEAD e BioPELBD nas propriedades das blendas BioPEAD/BioPELBD e compará-las com as dos polímeros puros.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

#### **3.1 Biopolímeros**

Pradella (2006) definiu os biopolímeros como sendo materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida bem mais curto, comparados com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar.

Clarival & Halleux (2005) constatou que devido a suas características, os biopolímeros se enquadram bem no conceito de sustentabilidade, que segundo a comissão mundial do meio-ambiente e desenvolvimento (World Commission on Environment and Development - WCED), diz que um desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem as suas. Cabe aqui também introduzir outro conceito, o de polímeros sustentáveis, que são polímeros que são produzidos de uma forma sustentável. Isto pode envolver o uso de fontes sustentáveis ou renováveis como matéria prima ou pode envolver polímeros que são processados a partir de um processo que reduz o impacto ambiental do processo e do produto.

Brito et. al. (2011) e vários outros autores utilizam o adjetivo verde para se referirem a polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. O termo polímero verde será atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Desta forma para diferenciar o polímero obtido a partir de matéria-prima de fonte renovável do obtido a partir de matéria-prima de fontes fósseis, o adjetivo verde é acrescentado ao nome do polímero. Exemplos de polímeros verdes são: o

polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), os quais mantêm as mesmas características polímeros obtidos de fontes fósseis. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros.

Fechine (2010) comenta que apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difíceis sua processabilidade e também seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos novos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações. Para isso, blendas, compósitos, nanocompósitos têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e degradabilidade, entre outras.

## **3.2 Polietilenos**

### **3.2.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**

Odian (1991) definiu que o polietileno de alta densidade é preferencialmente linear, apresentando um baixo ou nenhum teor de ramificações. Tendo o PEAD baixos níveis de defeitos, sua organização espacial é mais fácil quando comparado aos demais polietilenos, o que acarreta em maior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, maior densidade. Seu grau de cristalinidade costuma ser maior que 90% e sua densidade estão na faixa de 0,95-0,97 g/cm<sup>3</sup> e o peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000. A cristalinidade também acaba deslocando sua temperatura de fusão para valores mais elevados, tipicamente entre 125 °C a 135 °C.

Coutinho et.al. (2003) relataram que o PEAD apresenta propriedades mecânicas moderadas e ótima resistência química. Processos químicos a alta temperatura, em meio inerte ou sob vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa. O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A

permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) do que o polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

Beauvalet (2010) afirmou que as propriedades deste material são diretamente influenciadas pela massa molar média que varia na faixa de 50.000 a 250.000, portanto, um aumento no teor de ramificações diminuiria a cristalinidade e a densidade, variando assim as características mecânicas, como por exemplo, uma diminuição da resistência à tração.

Maspoch et. al. (2005) destacaram o polietileno de alta densidade (PEAD), como sendo um dos polímeros mais utilizados, tendo uma vasta quantidade de aplicações tais como garrafas, embalagens e bens de consumo. O PEAD pós-consumo de garrafas é uma fonte interessante de material reciclado, por um lado, não pode ser utilizado novamente em aplicações alimentares, por outro lado, a sua alta viscosidade faz transformação direta através da moldagem por injeção. O PEAD reciclado pode ser usado num número crescente de aplicações potenciais, tais como caixas ou paletes, desde que as propriedades térmicas, mecânicas e de impacto do polímero reciclado estejam próximas as do material virgem.

Sánchez-Soto et. al. (2008) concluíram que para obter produtos de boa qualidade e assegurar o preenchimento completo das peças moldadas, o uso de PEAD com elevados valores de índice de fluidez (IF) são normalmente selecionados para moldagem por injeção. Sendo então um dos polímeros mais versáteis tem grandes aplicações na indústria de embalagens, dentre as quais se podem destacar: embalagens de leite, café, sucos, filmes flexíveis para alimentos.

A estrutura do polietileno de alta densidade está esquematizada na Figura 1.

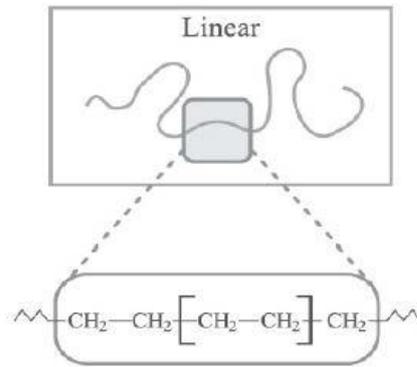


Figura 1- Representação esquemática da estrutura do PEAD.  
(Beauvalet, 2010)

### 3.2.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

Inoue (1999) definiu o Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) como um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno), apresentando estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). A cristalinidade do PELBD costuma estar entre 60% e 90%, a densidade está na faixa de 0,92 e 0,94 g/cm<sup>3</sup>, uma vez que a presença de ramificações em sua estrutura caracteriza imperfeições as quais dificultam a cristalização e reduzem o empacotamento do polímero. Possuem temperatura de fusão variando entre 120 °C e 130 °C. Na Figura 2 tem-se a representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade.

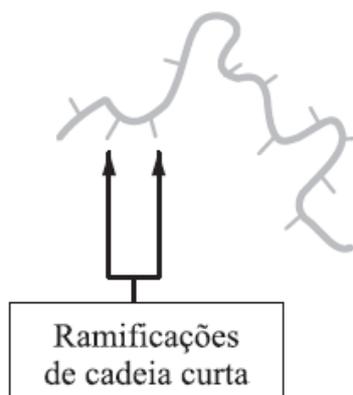


Figura 2- Representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade (PELBD).  
(Silva, 1999)

Rocha (2013) relata que normalmente as ramificações encontradas no PELBD são do grupo etila, butila e hexila, mas pode ser encontrada uma variedade de outras ramificações. Um intervalo típico entre as ramificações ao longo da cadeia principal está em média entre 25 e 100 átomos de carbono da cadeia principal. O PELBD também pode conter, em menor nível, ramificações de cadeia longa. O grau de ramificações nesse caso está fortemente relacionado com o tipo de comonômero utilizado, pois o teor incorporado e a distribuição dessas ramificações influenciam na estrutura do polímero. Quanto maior o teor de comonômero incorporado, menor será a densidade.

Coutinho et. al. (2003) confirmaram também que esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina. Coutinho et.al. concluíram ainda que as ramificações de cadeia curta tenham influência sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Comparando o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade verificou-se que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino.

Sellin (2002) reforça que o PELBD, assim como as poliolefinas, geralmente apresenta superfícies quimicamente inertes e não porosas, sendo assim uma notória fonte de problema, visto a dificuldade de adesão e pintura. A baixa energia superficial dos hidrocarbonetos saturados e baixa coesão entre as camadas superficiais e as camadas sub-superficiais das poliolefinas são as causas mais notórias da baixa energia livre superficial.

Guerrini et.al. (2004) avaliaram que a maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura torna o processamento do PELBD mais difícil em comparação ao PEBD. Entretanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes do PELBD, juntamente com as boas propriedades ópticas, incentivam o uso deste polímero.

Silveira (2012) confirmou que as propriedades dos filmes são atribuídas à linearidade e cristalinidade do polímero, que afetam positivamente as propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades ópticas, visto que

polímeros mais cristalinos tendem a ser mais opacos. Quando comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme o aumento de teor das ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento para os filmes.

Ferreira (2012) citou que o PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações, sendo utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em mistura com PEAD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico-bolha.

### **3.2.3 Polietilenos Verdes**

A Braskem, empresa brasileira que atua no setor petroquímico, produziu o primeiro polietileno verde, PE verde, a partir do etanol da cana-de-açúcar. A tecnologia foi desenvolvida no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. O produto foi certificado por um dos principais laboratórios internacionais, o Beta Analytic, como contendo 100% de matéria-prima renovável (Braskem, 2007).

Salles (2008) publicou que o processo de obtenção de eteno a partir de etanol proveniente de fonte renovável ocorre através da desidratação do álcool na presença de catalisadores. Os contaminantes gerados no processo são removidos através de sistemas apropriados de purificação. Como subprodutos são gerados apenas água e uma pequena quantidade de componentes oxigenados. O efluente aquoso pode ser facilmente tratado e reutilizado em diferentes etapas agrícolas ou do processo industrial. Brito et. al. (2011) citaram que a consequência do alto rendimento da desidratação, do uso sinérgico dos fluxos de subprodutos e da possibilidade de usar as plantas e equipamentos de polimerização já existentes, os polímeros verdes apresentam custo competitivo.

Castro et al. (2010) confirmaram que “polietileno verde” ou biopolietileno possui estrutura semelhante ao polímero originado a partir do eteno

proveniente da rota petroquímica, e corresponde a uma inovação tecnológica, pois durante o ciclo de produção absorve CO<sub>2</sub> da atmosfera, além disso, reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de artefatos plásticos.

Brito et. al. (2011) ainda relataram que para cada tonelada de polietileno verde produzido, uma média de 2,5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é removida da atmosfera, ao invés de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> liberadas por um polietileno produzido a partir de matéria-prima fóssil, como a nafta petroquímica. A tendência mundial de redução das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem impulsionado a demanda no mercado por plásticos de origem vegetal. O PE verde pode também contribuir significativamente para a redução do efeito estufa.

A Braskem comprovou que o eteno, obtido a partir do etanol, possui pureza adequada para qualquer processo de polimerização e permite a obtenção de qualquer tipo de polietileno verde: polietileno de alta densidade – PEAD, polietileno de baixa densidade – PEBD, polietileno de ultra-alto peso molecular – PEUAPM e polietileno de baixa densidade linear – PEBDL, com 100% de matéria-prima renovável.

Salles (2008) relatou que devido aos polímeros verdes possuírem características equivalentes às dos polímeros convencionais, suas aplicações são as mesmas da resina proveniente do petróleo. Contudo, o primeiro diferencia-se em termos de inovação e sustentabilidade.

Mores (2013) destacou que as características desse polímero extrapolam a inovação da natureza tecnológica, pois a sustentabilidade envolvida confirma-se no fato de o polietileno verde auxilia na redução das emissões dos gases do efeito estufa ao longo de toda cadeia produtiva, porque desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do polietileno verde há a captura e fixação do dióxido de carbono, o que contribui na mitigação das mudanças climáticas. Cumpre ressaltar que o polietileno verde é reciclável, no entanto, não é biodegradável.

### **3.3 Blendas poliméricas**

Utracki (2014) definiu blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou

imiscível. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar co-continuidade de fases.

Utracki (2014) relatou que as blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo a grande maioria imiscível. Esta imiscibilidade provém do grande comprimento das cadeias poliméricas, devido à sua baixa entropia de mistura, assim como da repulsão mútua entre elas, ocasionada pela incompatibilidade química. Gnanou & Fontanille (2009) comprovaram que imiscibilidade geralmente leva a propriedades mecânicas inferiores.

Utracki (2014) ainda relatou que algumas vantagens apresentadas pelas blendas são: possuir as características desejadas a um custo inferior; aumentar as propriedades específicas como resistência ao impacto ou a solventes; melhorar a processabilidade, a uniformidade do produto e a redução de rebarbas; aumentar a produtividade; possibilitar rápida mudança na formulação; reduzir o número de tipos de polímeros que necessitam ser produzidos e estocados, dentre outras.

Gnanou & Fontanille (2009) também observaram que estrutura morfológica das blendas poliméricas depende fortemente da técnica utilizada na sua confecção. No caso de mistura mecânica, a temperatura deve ser superior a maior temperatura de transição vítrea entre os componentes, ou mesmo da temperatura de fusão se um dos constituintes é semicristalino, para que a dispersão seja eficiente. Blendas podem também ser obtidas a partir de soluções de dois polímeros em um mesmo solvente, devendo ambos serem solúveis neste solvente. Ainda, podem-se obter blendas pela polimerização de um monômero na presença de um polímero ou de monômeros que se reticulam um na presença do outro, sem que haja qualquer interação química entre eles.

### **3.3.1 Miscibilidade das blendas**

Junior & Pessan (2002) afirmaram que o termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso de estudo de blendas, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um

polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o em menor concentração de soluto.

Nascimento (2011) mencionou que a miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam a nível molecular formando uma fase homogênea. Entretanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais freqüente é um sistema que exhibe uma separação entre as fases, devido a uma interação repulsiva entre os componentes, ocasionada por uma incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Blendas miscíveis são homogêneas, portanto apresentam uma única fase. O grau de miscibilidade entre os polímeros tem influência no desempenho final da blenda. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases.

De acordo com Civiero (2006), a miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta maneira, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo–dipolos favorecem a miscibilidade da mistura.

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes, como representado esquematicamente na Figura 3.

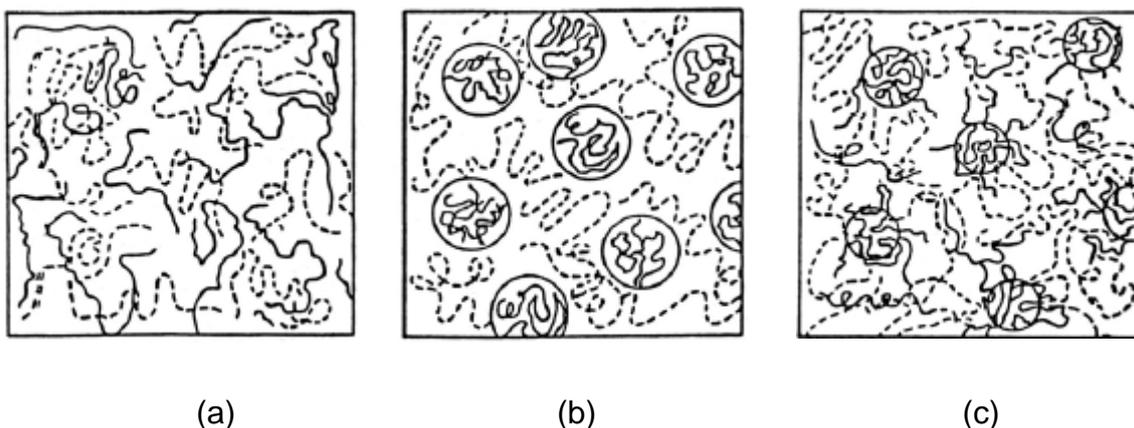


Figura 3- Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível.

(Munaro, 2007)

Segundo Civiero (2006), outro termo muito utilizado em blendas poliméricas é a compatibilidade. A compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados.

Quanto à compatibilidade e demonstrado na Figura 4, as blendas podem ser classificadas de três formas:

Sinergismo: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros;

Aditividade: A adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros;

Incompatibilidade: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.

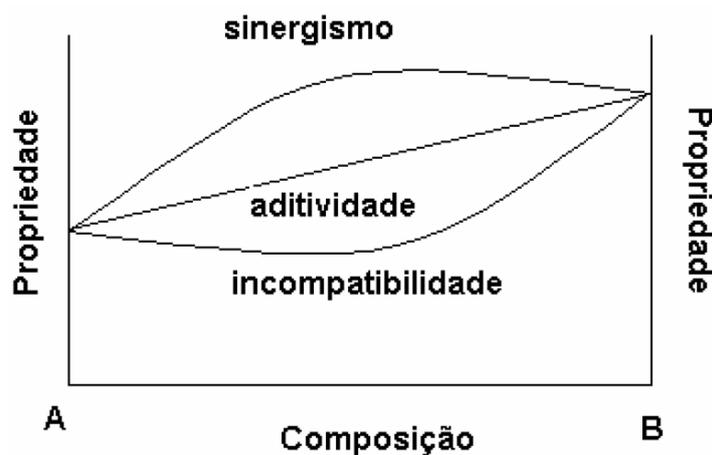


Figura 4- Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas.

(Civiero, 2006)

### 3.3.2 Blendas de Polietilenos

Blendas poliméricas compostas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade Linear (PELBD) têm tido um considerável interesse científico e industrial. O PEAD possui excelente resistência química, resistência à tração e dureza. No entanto, materiais constituídos de PEAD, devem possuir boas propriedades mecânicas para determinadas aplicações,

porém o mesmo possui baixo índice de fluxo de fusão e difícil processabilidade. Este problema pode ser resolvido, a partir da adição de outro componente de fácil processamento em relação ao PEAD. Evidentemente, uma boa compatibilidade entre os dois componentes é necessária e o PELBD é um candidato adequado para tal finalidade. As vantagens das misturas de PEAD /PELBD incluem, por exemplo, a melhoria da resistência ao impacto, propriedades ópticas, propriedades reológicas, e comportamento mecânico global, conforme citaram Passador et. al. (2013).

Hill et. al (1992) relataram as investigações sobre o comportamento de fases para sistemas de blendas contendo polietilenos lineares (de diferentes pesos moleculares) e polietilenos ramificados. A obtenção das blendas foi através da dissolução de dois polímeros em conjunto com xileno, obtendo uma solução a 1% e, em seguida, co-precipitação em acetona (um não-solvente) no seu ponto de congelamento. Após obtenção das blendas, foram fundidas pequenas amostras (0,5 g) e, em seguida cristalizadas isotermicamente a uma faixa de temperatura de 126 °C a 118 °C. Os principais métodos experimentais utilizados foram calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos por DSC revelaram posicionamento de picos Os resultados através do MET estão de acordo com o DSC, onde todos os pares de mistura que mostraram único pico no DSC, os picos de temperatura tinham apenas uma única morfologia, quando observadas por MET. Todas as misturas mostraram que dois picos (após uma extinção ou cristalização isotérmica) possuíam morfologias duplas.

Cho et. al (1998) estudaram as propriedades reológicas e mecânicas de misturas de polietilenos de baixa densidade linear (PELBD) com polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de alta densidade (PEAD), e de PEAD com PEBD. As blendas foram obtidas em extrusora dupla-rosca com temperaturas variando de 170 a 190°C em todas as zonas e, em seguida prensadas a 190 °C para obtenção dos corpos de prova. Através do estudo reológico no modo oscilatório, observou-se que todas para as três blendas, a viscosidade complexa logarítmica seguiu a regra simples de misturas, e o diagrama a Cole–Cole mostrou semicírculos, indicando que as blendas foram miscíveis no estado fundido. Por outro lado, os sistemas de PELBD/PEBD e PEAD/PEBD exibiram dois pontos de fusão e

temperaturas de cristalização, indicando que o ponto de fusão para as três blendas aumentaram com o peso molecular do PEBD, e isto pode ser devido à existência de longas ou curtas ramificações de cadeia lateral em PEBD. A resistência no estado fundido das misturas aumentou com o aumento do peso molecular do PEBD. As propriedades mecânicas calculadas a partir de uma simples regra de misturas mostraram que a blenda PELBD/PEBD obteve resultados superiores quando comparadas com a blenda de PELBD/PEAD, já as propriedades da blenda PEAD/PEBD foram menores do que propõe a regra das misturas.

Becker & Forte (2002) avaliaram misturas (blendas) de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com diferentes tipos e proporções de Polietileno linear de Baixa Densidade. As blendas foram preparadas em extrusoras de rosca simples e dupla a fim de verificar a influência do equipamento de mistura na viscosidade e cristalinidade das blendas. As misturas de PEBD com PELBD foram avaliadas através de reometria capilar e calorimetria (DSC). Observaram que as blendas PEBD/PELBD com comonômero 1-Buteno e de 1-octeno, preparadas em extrusora de rosca simples ou dupla, não apresentaram diferenças no perfil das curvas de viscosidade. O aumento de PELBD nas blendas PEBD/PELBD não alterou significativamente o percentual de cristalinidade das blendas, mas aumentou a quantidade de cristalitos que se formaram ou fundiram em temperaturas mais altas, alterando assim as características do processamento, tais como estabilidade do balão, propriedades óticas e físicas dos filmes obtidos no processo com extrusora dupla-rosca.

Liang et. al. (2007) utilizaram um polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com uma série de polietilenos de alta densidade (PEAD) com pesos moleculares diferentes. Os autores moldaram as amostras a partir de duas técnicas: Injeção convencional e Dinâmica de moldagem por injeção de embalagem (DPIM). Para as amostras obtidas através de moldagem por injeção convencional, as blendas PELBD/PEAD mostraram semelhança no comportamento de tração, independentemente do peso molecular de PEAD. A técnica DPIM reserva a orientação das cadeias moleculares e a morfologia de anisotropia aumentando as propriedades mecânicas, logo houve uma melhoria na resistência a tração das blendas de PELBD com a adição de PEAD.

Mohammadi et. al. (2012) avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de filmes soprados a partir de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno de baixa densidade (PEBD). As blendas foram preparadas pelo processo de mistura por fusão em uma extrusora de rosca única com temperaturas de 150-210 °C e, em seguida, foram obtidos os filmes. Quanto às composições (100/0; 95/5; 85/15; 75/25 e 50/50) as blendas variaram os teores de PEAD e PEBD. Quanto às caracterizações utilizaram as técnicas de DSC e ensaio mecânico de resistência a tração. A partir dos resultados de DSC, os autores observaram que as existem dois picos referentes à fusão dos dois polietilenos e cristalização distinta com a adição do PEBD as blendas, mas não seguiu a regra da aditividade. As propriedades de tração (resistência e tensão na ruptura) dos filmes com maiores teores de PEBD foram inferiores as propriedades com maiores teores de PEAD.

Chen et. al. (2013) citaram que a miscibilidade de blendas Polietileno-Polietileno tem sido um tema de grande interesse acadêmico e comercial durante a última década, devido sua relevância para a compreensão das propriedades de processamento e desempenho dos diferentes tipos de PE. Os autores utilizaram o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). As blendas PEBD/PEUAPM e PELBD/PEUAPM foram preparadas em reômetro haake a 190 °C durante 10 minutos variando as composições (100/0; 90/10; 80/20; 70/30 e 60/40). Na preparação de todas as blendas, os polímeros foram estabilizados pela adição de 0,5% de antioxidante para prevenir a degradação termooxidativa. As caracterizações foram a partir do estudo reológico em regime oscilatório, análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dos resultados reológicos observou-se que as blendas PEBD/PEUAPM são miscíveis no estado fundido. No entanto, as propriedades térmicas e morfológicas revelaram separação de fases sólido-líquido devido às diferentes taxas de cristalização entre os dois polímeros. Já para as blendas PELBD/PEUAPM, as propriedades reológicas apresentaram um sistema com separação de micro fase parcial e os resultados de DSC e MEV foram de acordo com as propriedades reológicas, onde a separação de fases estava mais pronunciada nas blendas com maior teor de PELBD.

Shen et.al. (2013a) utilizaram o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade ramificado (PELBD) com a distribuição de peso molecular aproximadas, mas diferentes teores de ramificações de cadeia curta (SCB), onde foram misturados por extrusão com dupla-rosca co-rotarional baseado na condição de aplicação prática. Através da análise reologia dinâmica observaram uma boa compatibilidade de todas as blendas em diferentes composições (0/100, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, e 100/0). Através do DSC observou-se que sem levar em conta o efeito do peso molecular e a distribuição de peso molecular, a co-cristalização ocorreu em todas as proporções, mesmo que os dois componentes tivessem uma diferença considerável na distribuição das ramificações de cadeia curta. Em segundo lugar, através do tratamento de auto-nucleação e recozimento (SSA) mostraram um desvio positivo evidente com o aumento do teor de PEAD devido à perfeição cristalina melhorada pela co-cristalização.

Shen et. al. (2013b) combinaram polietilenos de alta densidade com distintas distribuições bimodais de peso molecular através da blenda Alto MW/Baixo MW. As propriedades térmicas e reológicas das blendas de Alto MW/Baixo MW foram investigadas por DSC e medições reológicas dinâmicas. A partir da análise térmica, observaram-se propriedades muito semelhantes a um sistema de componente único, tem-se então uma co-cristalização, indicando que as blendas foram miscíveis no estado cristalino. Através do ensaio reológico para a viscosidade complexa, as blendas foram miscíveis no estado fundido.

Neto et. al. (2014) estudaram os protótipos marítimos regulares confeccionados a partir de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD) foram produzidas para o uso em cilindros para gás natural tipo IV comprimido. A composição da blenda de PELBD/PEAD e os parâmetros do processo (ciclo de temperatura / tempo e velocidade de rotação) foram variados para avaliar o seu efeito sobre a miscibilidade da blenda e as propriedades finais, tais como densidade e comportamento de cristalização. As variadas composições da blenda de PELBD/PEAD foram preparadas com 5, 10, 20, 30 e 50% de PEAD, respectivamente. O comportamento das blendas estudadas foi analisado de modo a definir a composição mais apropriada para o recipiente de pressão para determinada

aplicação. A variação no teor de PEAD da blenda foi responsável pela mudança da temperatura e do tempo de processamento dos forros rotomoldados, produzindo diferentes conteúdos de porosidade para as misturas estudadas. Verificou-se que o grau de cristalinidade e a densidade aumentaram com o conteúdo de PEAD na mistura polimérica depois de rotomoldagem. Comparando os resultados de densidade obtidos por picnometria e DSC, o conteúdo de vazios aumentou com o teor de PEAD na blenda. PEBDL e as misturas com 5 e 10% de PEAD apresentaram a maior taxa de fluxo de fusão, resultando em um melhor desempenho no processamento de rotomoldagem. A determinação do parâmetro de interação de Flory-Huggins usando equações Nishi-Wang indicou que as blendas foram consideradas miscíveis. Um acordo justo entre os dados experimentais e  $T_g$  a partir da equação Fox indicou outro sinal de miscibilidade da fase amorfa. Ao todo, a mistura com 5% de PEAD rendeu a melhor combinação de processabilidade e propriedades, considerando a sua utilização como revestimento polimérico para vasos de pressão.

Chaudhry & Mittal (2014) estudaram as blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno clorado (PEC) estas foram preparadas por mistura em fusão com o PEAD e CPE com diferentes níveis de cloração (25% e 35%), em diferentes proporções em peso (1, 2, 5, 10, 15, 20, e 30%). O polímero PEC com 25% de nível de cloração foi observado como sendo semicristalino, enquanto que o outro com 35% de cloração era amorfo. As propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas foram caracterizadas juntamente com a análise de miscibilidade. Em geral, uma melhor mistura do polímero PEC em PEAD foi observada com menor concentração do PEC e uma mistura reduzida ou imiscibilidade ocorreu em maior concentração de PEC. No entanto, o grau de imiscibilidade ficou diferente para os sistemas PEC25 e PEC35. O ponto de fusão das blendas diminuiu ligeiramente com até 10% de PEC, enquanto que em concentrações mais elevadas, uma diminuição de 68 °C foi observada em comparação com o polímero puro. Em comparação com as blendas PEC25, as blendas com polímeros PEC35 tiveram significativa redução da entalpia de fusão, bem como aumento da cristalinidade. As propriedades mecânicas das blendas PEC25 foram superiores a blenda PEC35 especialmente em concentrações mais

elevadas de PEC em que os efeitos de imiscibilidade bem como plastificação da matriz. A caracterização da morfologia através do MET indicou alterações das características cristalinas do polímero no caso de misturas PEC35. A microscopia óptica também confirmou uma melhor blenda de polímeros em PEC25/PEAD que em PEC35. As blendas PEC25 exibiram uniformemente a fase dispersa do PEC que também foi confirmado pela análise reológica. No entanto, as misturas de PEC35 com 10% de PEC em diante tiveram significativa imiscibilidade de fases.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### **4.1 MATERIAIS**

- Polietileno de alta densidade verde SHA7260 (BioPEAD), I'm Green<sup>®</sup>, fornecido pela Braskem. Este grade apresenta densidade relativa de 0,955 g/cm<sup>3</sup> e IF= 20 g/10min. Este biopolímero foi desenvolvido para o seguimento de injeção, contendo 94% no mínimo de carbono renovável, determinado conforme ASTM D6866. Dados obtidos a partir da ficha técnica, a qual se encontra no Anexo A.
- Polietileno linear de baixa densidade verde SLL318 (BioPELBD), com IF = 2,7 g/10min, fornecido pela Braskem. Este biopolímero foi desenvolvido para aplicação em extrusão de filmes, contendo 87% no mínimo de fonte renovável, determinado conforme ASTM D6866. Dados obtidos a partir da ficha técnica, a qual se encontra no Anexo B.

### **4.2 MÉTODOS**

#### **4.2.1 Obtenção das Blendas**

A mistura do BioPEAD com o BioPELBD foi realizada em várias concentrações (Tabela 1) em uma extrusora dupla-rosca corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. As condições de processamento para todas as blendas, inclusive para os polímeros puros, foram: taxa de alimentação dos materiais na extrusora de 5 kg/h, velocidade das roscas de 250 rpm, perfil de temperatura em todas as zonas da extrusora de 200 °C e rosca configurada para misturas com elementos dispersivos e distributivos, conforme esquema da Figura 5. Este material foi granulado em um picotador acoplado na própria extrusora.



Figura 5- Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.

A composição das blendas encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1- Composições das Blendas BioPEAD/BioPELBD.

Composição	PEAD (%)	PELBD (%)
BioPEAD	100	-----
BioPEAD/BioPELBD (90/10)	90	10
BioPEAD/BioPELBD(80/20)	80	20
BioPEAD/BioPELBD (70/30)	70	30
BioPEAD/BioPELBD (60/40)	60	40
BioPEAD/BioPELBD (50/50)	50	50
BioPEAD/BioPELBD (40/60)	40	60
BioPEAD/BioPELBD (30/70)	30	70
BioPEAD/BioPELBD (20/80)	20	80
BioPEAD/BioPELBD (10/90)	10	90
BioPELBD	-----	100

#### 4.2.2 Moldagem das Amostras

As amostras para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto, foram moldadas por injeção, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. As condições do processamento por injeção foram às seguintes:

- Perfil de temperatura do canhão = 200 °C na zona 1 e 200 °C na zona 2;
- Temperatura do molde =20 °C.

### **4.2.3 Caracterização das Blendas**

#### **4.2.3.1 Estudo Reológico**

##### **I. Comportamento em Regime Permanente e Oscilatório**

O comportamento reológico das blendas em baixas taxas de cisalhamento foi avaliado por meio de ensaios reológicos em regime permanente de cisalhamento em um reômetro oscilatório Physica MCR301 da ANTON PAAR, sob atmosfera de ar. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm, sendo o intervalo de taxa de cisalhamento avaliado foi entre 0,01 e 10 s<sup>-1</sup> e o de frequência de oscilação foi de 0,1 a 650 rad/s, com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear, em que a deformação utilizada para todos os amostras foi de 5%. A temperatura utilizada foi de 200 °C.

##### **II. Comportamento em Reômetro Capilar**

Os ensaios de reometria capilar foram utilizados para avaliar o comportamento reológico das blendas em altas taxas de cisalhamento. Os ensaios foram realizados em um Reômetro Capilar SR20 da CEAST, em temperatura de 200 °C, capilar (L/D=30) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm, e taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000 s<sup>-1</sup>.

#### **4.2.3.2 Ensaio Mecânico de Tração**

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios AG-IS 100kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D638. Uma média de 10 corpos de prova foi utilizada para os ensaios mecânicos e outras análises.

#### **4.2.3.3 Ensaio Mecânico de Impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Uma média de 10 corpos de prova foi utilizada para os ensaios mecânicos e outras análises.

#### 4.2.3.4 Difração de Raios X (DRX)

O efeito da concentração de BioPEAD e/ou BioPELBD na cristalinidade dos biopolímeros puros foi avaliado por meio de Difração de Raios X (DRX). Foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu (radiação Cu K $\alpha$ ) operando na faixa de 2 $\theta$  de 2 a 30 graus.

#### 4.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi feita em microscópio eletrônico de varredura SSX 550 Superscan da SHIMADZU com a voltagem no filamento variando entre 15 e 25kV. Antes das análises por MEV, as superfícies de fratura das amostras submetidas aos ensaios de resistência ao impacto foram recobertas com ouro usando um SPUTTEER COATER SCDO 50 da BAL-TEC.

#### 4.2.3.6 Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para identificar os pontos de fusão e grau de cristalinidade dos biopolímeros e das blendas. Foram conduzidas em aparelho DSC – 50 da SHIMADZU, nas seguintes condições de operação: aquecimento da temperatura ambiente até 300 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.2.3.7 Análise térmica por Termogravimetria (TG/DTG)

As análises térmicas por termogravimetria foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos biopolímeros e das blendas. As análises foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu. Foi utilizada a taxa de aquecimento 10 °C/min com a temperatura variando de 30 a 900 °C, utilizando atmosfera de N<sub>2</sub>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo Reológico

Os ensaios reológicos foram realizados com a finalidade de observar a influência do BioPELBD na processabilidade das blendas com o BioPEAD em baixas e altas taxas de cisalhamento.

A Figura 6 ilustra as curvas de fluxo em baixas taxas de cisalhamento que fornecem informações sobre a natureza do fluido. A partir do comportamento das curvas de fluxo e a linearização entre as grandezas de tensão e taxa de cisalhamento, observou-se tanto para o BioPEAD puro quanto para as blendas BioPEAD/BioPELBD que o comportamento, em baixas taxas de cisalhamento, é de um fluido newtoniano, já para o BioPELBD há o desvio de linearidade da curva de fluxo, ou seja, comporta-se como fluido não-newtoniano.

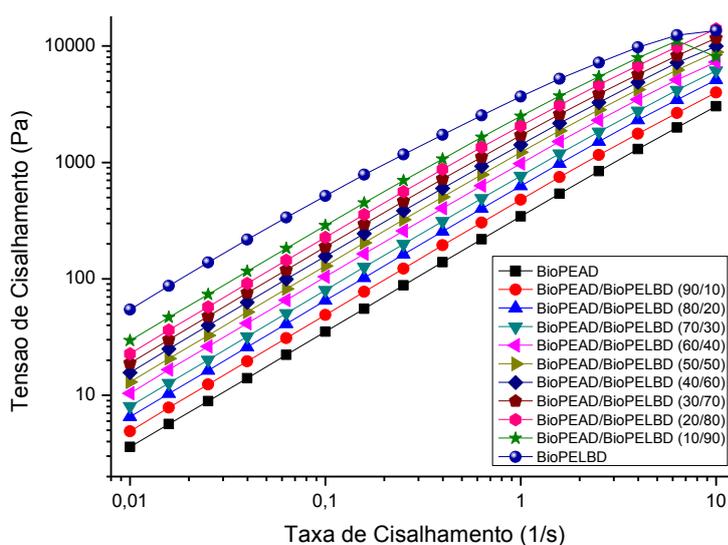


Figura 6- Curvas de fluxos para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

A Figura 7 apresenta os resultados da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ( $0,01$  a  $10 \text{ s}^{-1}$ ) para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD. Pode ser observado na Figura 7 que em baixas taxas de cisalhamento ( $< 10 \text{ s}^{-1}$ ), o BioPEAD apresenta viscosidade abaixo do BioPELBD, o que está de acordo com o índice de fluidez de ambos, 20 e 2,7 g/10min, respectivamente. O comportamento das blendas

seguiu a regra de mistura (utilizada para prever propriedades de misturas a partir de propriedades de componentes puros), apresentando valores de viscosidade intermediários aos dois polímeros puros, observou-se ainda um aumento nas viscosidades das blendas com a adição de BioPELBD. Woods-Adams et. al (2000) verificaram que devido ao aumento da massa molar de polietilenos lineares, tem-se um aumento do valor da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento.

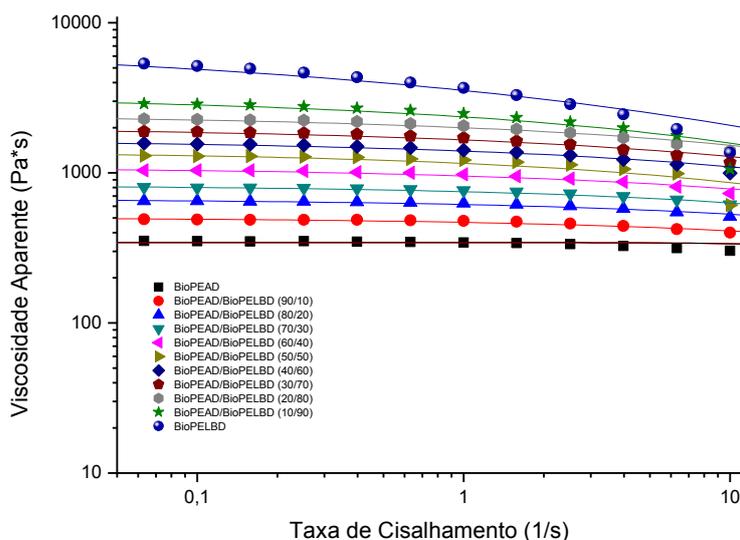


Figura 7- Curvas de viscosidade para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.

A reometria rotacional permite avaliar as propriedades viscoelásticas dos polímeros e correlacioná-las com suas estruturas. A viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o material é submetido a campos deformacionais em regime não permanente. Nesse caso, o polímero, sujeito a uma deformação em cisalhamento oscilatória, apresentará uma viscosidade complexa com duas componentes. Uma devido à contribuição viscosa- Viscosidade Real ( $\eta'$ ); e outra, a contribuição elástica- Viscosidade Imaginária ( $\eta''$ ). Estas propriedades viscoelásticas dependem da temperatura, da massa molar e do teor e tamanho da ramificação da cadeia macromolecular. Para as blendas poliméricas, o seu estudo permite analisar interações entre fases, como tensão interfacial, e mudanças na morfologia, entre outras. Conforme dito em Bretas & Ávila, 2010.

A Figura 8 apresenta o resultado do comportamento reológico em regime viscoelástico linear a 200 °C para os biopolímeros BioPEAD e BioPELBD puros e as blendas BioPEAD/BioPELBD. Para os biopolímeros puros verificou-se que as viscosidades seguem o IF de cada polímero, onde quanto menor o valor do IF, maior será o decaimento da viscosidade complexa com o aumento da frequência. As blendas apresentaram um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências (região de platô) e com valores intermediários aos biopolímeros puros, comportamento semelhante ao obtido em regime permanente, sugerindo a Regra de Cox-Merz pelo menos até  $10\text{s}^{-1}$ , conforme citado em Bretas & Ávila, 2010.

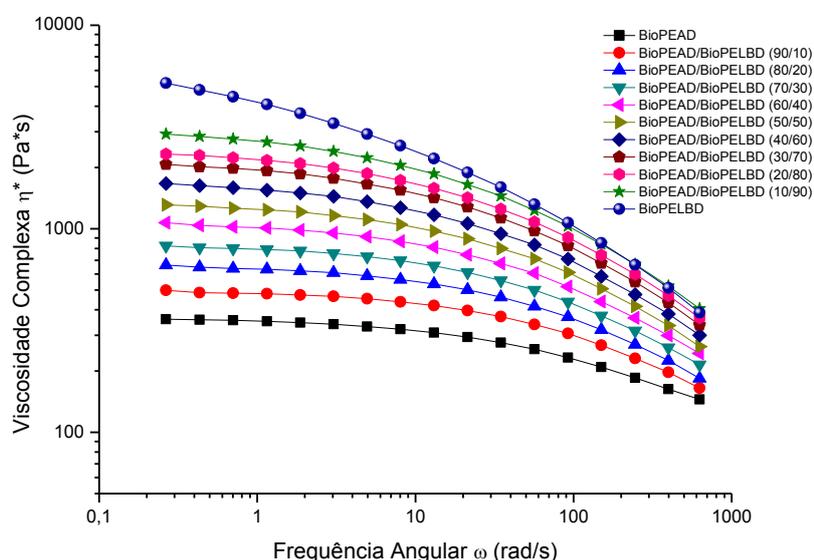
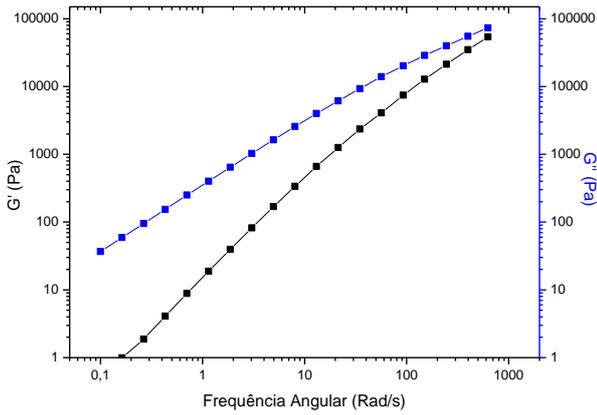


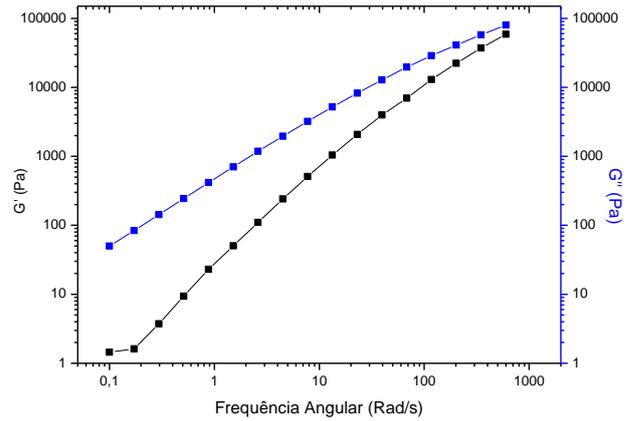
Figura 8- Viscosidade complexa  $\eta^*$  em função da frequência angular para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

As Figuras 9 ilustram individualmente as respostas reológicas de  $G'$  e  $G''$  dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD. Observa-se que os biopolímeros puros e as blendas apresentam o  $G'$  inferior ao  $G''$  em toda a faixa de frequência, o que caracteriza o comportamento de um líquido viscoso. Como dentro da faixa de frequência utilizada não houve o cruzamento entre os dois parâmetros ( $G'$  e  $G''$ ), ou seja, o “*cross-over point*”, neste caso, o comportamento viscoso estende-se em toda faixa de frequência analisada. Aparentemente a inclinação do  $G'$  do BioPEAD

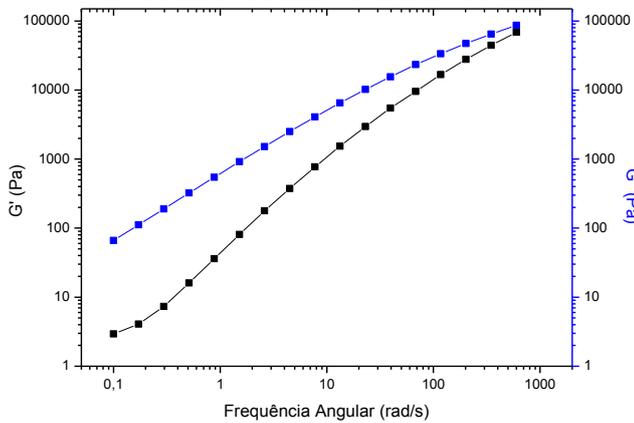
em baixas frequências, ou seja, na região de maior relaxação molecular, é menor que a do BioPELBD e, no caso das blendas, a inclinação fica intermediária, o que pode indicar ocorrência de emaranhamento (enrosco) entre os dois polímeros, sugerindo miscibilidade no estado fundido, provavelmente por ambos serem poliolefinas apolares. O comportamento de  $G''$  seguiu a mesma tendência de  $G'$ .



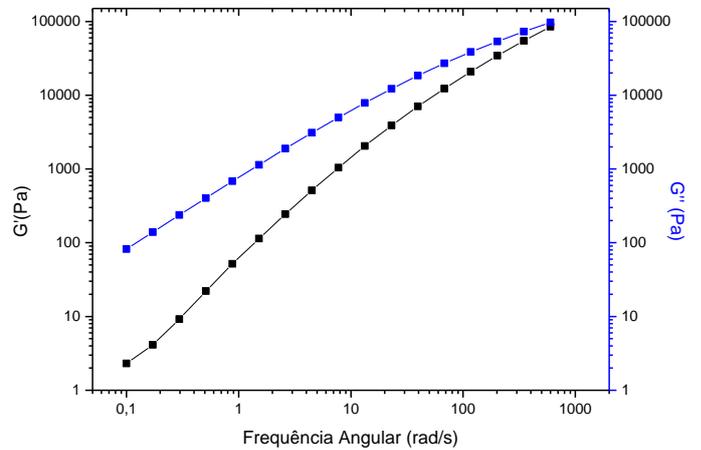
(a)



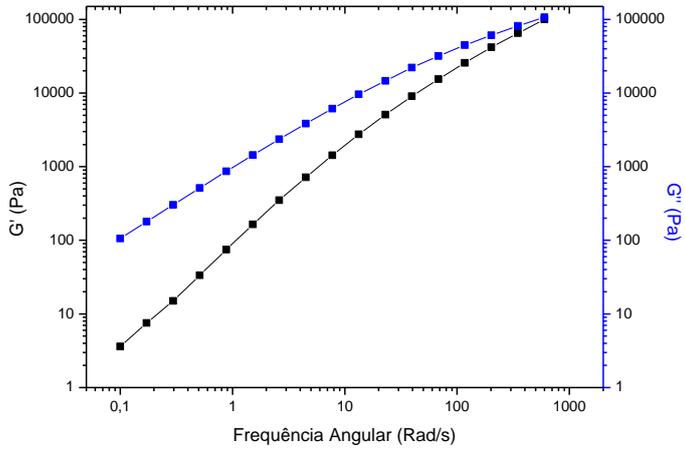
(b)



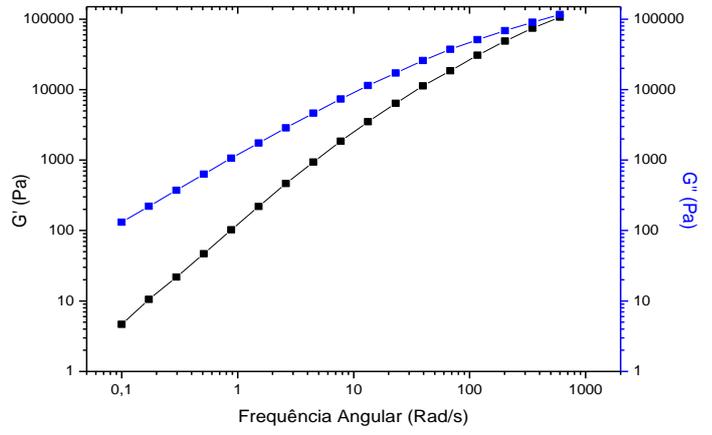
(c)



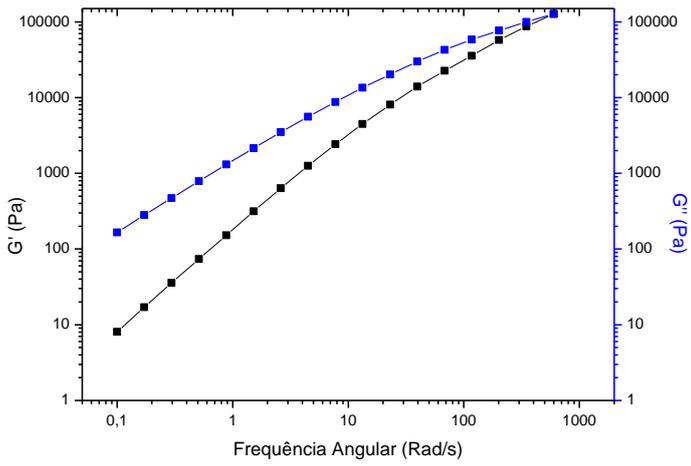
(d)



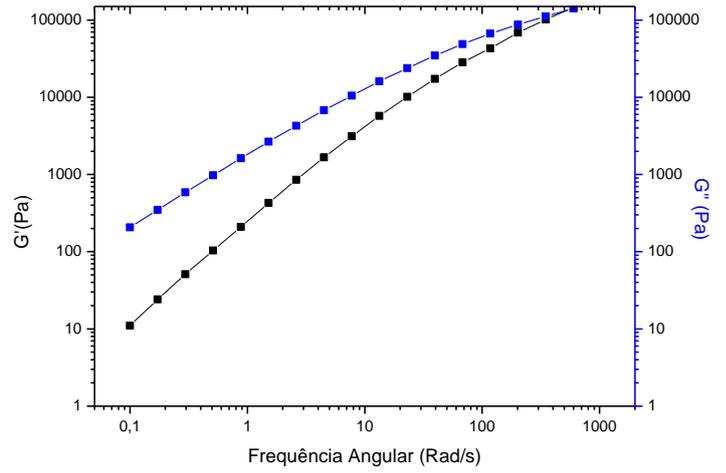
(e)



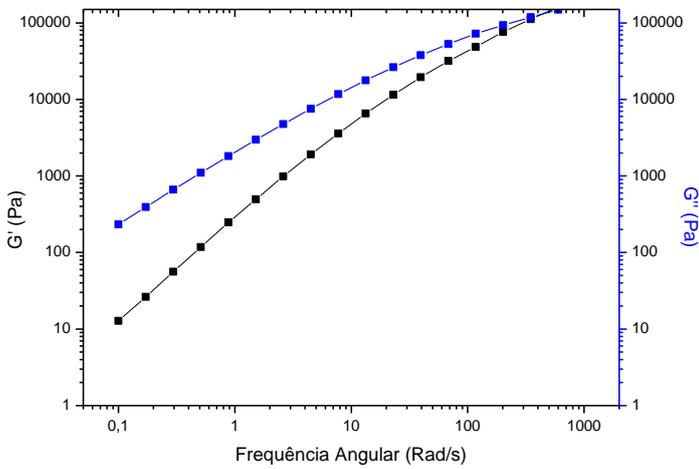
(f)



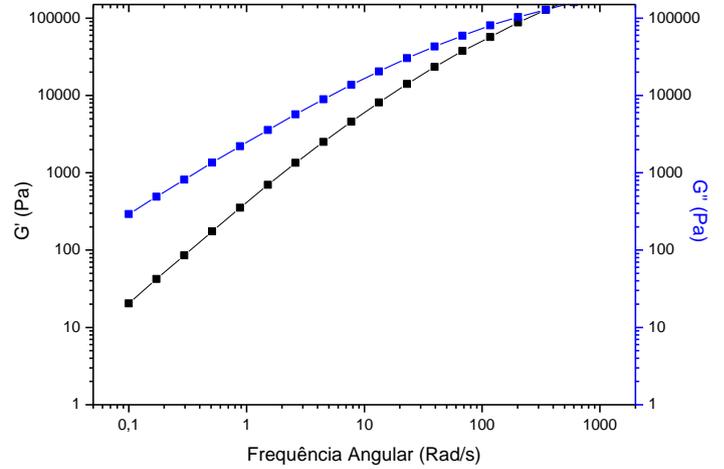
(g)



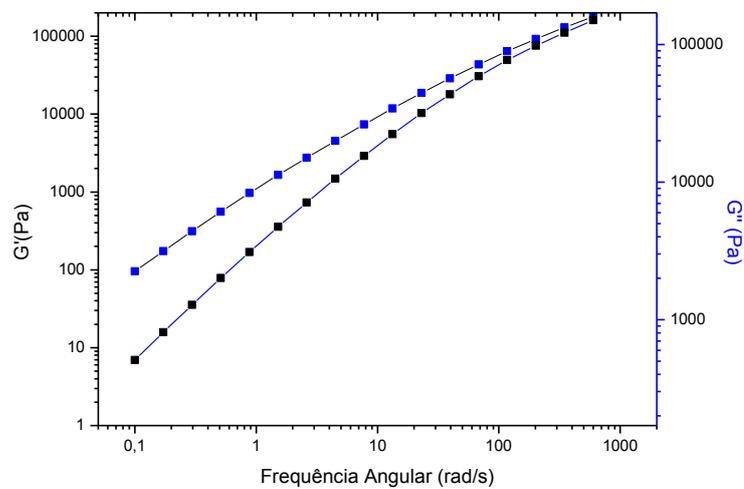
(h)



(i)



(j)



(k)

Figura 9- Respostas reológicas de  $G'$  e  $G''$  dos Biopolímeros puros BioPEAD (a) e BioPELBD (k) e das blendas BioPEAD/BioPELBD (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) (60/40), (f) 50/50, (g) (40/60), (h) (30/70), (i) (20/80), (j) (10/90).

Na Figura 10 está ilustrado diagrama Cole-Cole, onde observa-se que o comportamento das blendas apresentou um único arco (círculo), reologicamente isto indica do que os polímeros são miscíveis no estado fundido o que corrobora com os dados apresentados de  $G'$  e  $G''$  na Figura 9 anterior e Cho et. al (1998).

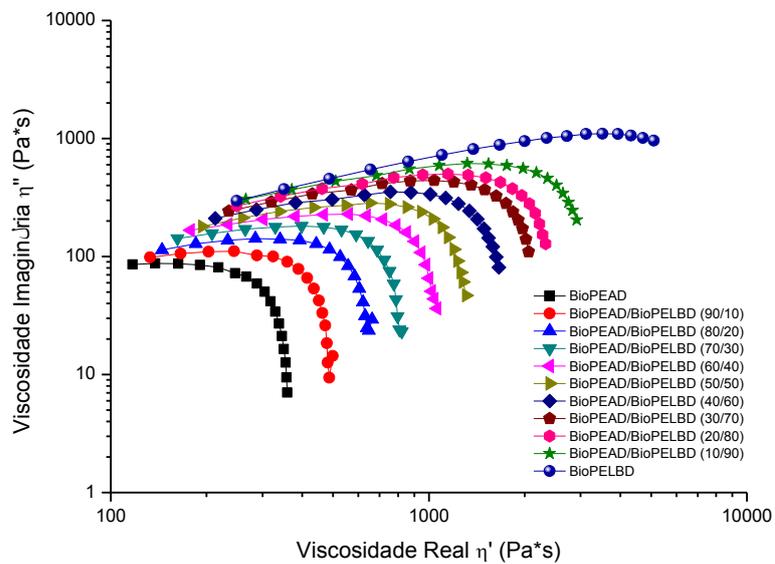


Figura 10- Viscosidade Real ( $\eta'$ ) em função da viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) para os Bioplímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Para avaliar o comportamento das blendas em taxas de cisalhamento similares às condições típicas de processos por extrusão e moldagem por injeção, ou seja, variando de 100 a 10000 s<sup>-1</sup>, foram construídos os gráficos das Figuras 11 e 12. Nestas figuras e na Tabela 2, estão apresentados os resultados obtidos por meio de reometria capilar para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD. A partir das curvas de fluxo da Figura 11, pode-se observar que os biopolímeros e as blendas apresentaram não linearidade sob ação de elevadas taxas de cisalhamento, apresentando assim comportamento de fluidos não-newtonianos com característica pseudoplástica.

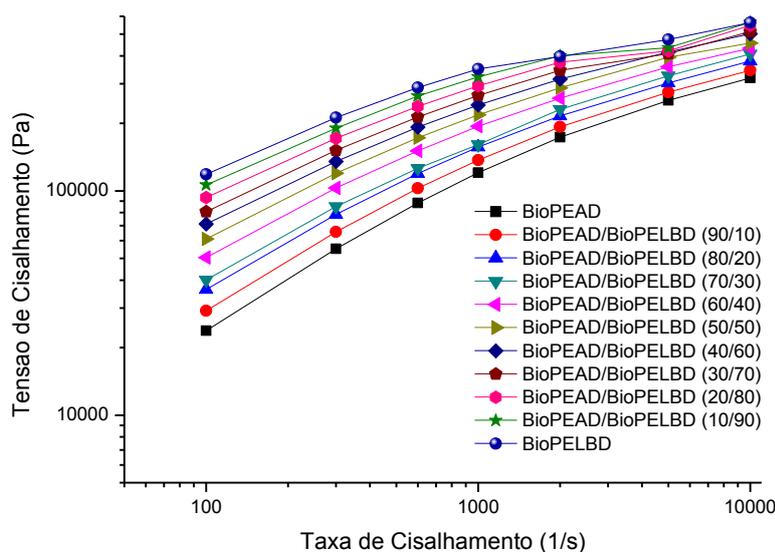


Figura 11- Curvas de fluxo para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Para analisar o comportamento pseudoplástico dos biopolímeros puros e das blendas, foi utilizado o modelo da potência de *Ostwald-de Waele* (Equação 1), para ajustar os dados obtidos na Figura 9. Este modelo é um dos mais indicados para ajustar os dados em elevadas taxas de cisalhamento.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Onde:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $k$  é o índice consistência,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e o  $n$  é o índice da lei das potências. O valor de  $n$  é uma medida do grau de pseudoplasticidade do polímero. Quando  $n=1$ , a equação 1 fica equivalente à do fluido Newtoniano. Quando  $n<1$ , a tensão diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico; Quanto mais  $n \rightarrow 0$  maior a pseudoplasticidade do polímero. Se  $n>1$ , a tensão aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante, conforme citado em Bretas & Ávila, 2005.

Nos dados obtidos pelo ajuste do modelo da potência na Figura 11 (Tabela 2), observa-se que o índice de consistência ( $K$ ) aumenta com a adição de BioPELBD nas blendas, indicando aumento na consistência, ou seja, na viscosidade, o que corrobora com os valores de viscosidade obtidos sob baixas taxas de cisalhamento, visto na Figura 7. Com o aumento da concentração de BioPELBD ocorreu uma redução do índice da potência ( $n$ ), ou seja, um aumento do grau de pseudoplasticidade das blendas. Isto significa que o BioPELBD aumentou a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. O coeficiente de correlação  $R^2$  apresentou valores relativamente próximos da unidade, demonstrando que o ajuste com o modelo da potencia, após a linearização, foi considerável.

Tabela 2- Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Amostras	$k(\text{Pa.s}^n)$	$n$	$R^2$
<b>BioPEAD</b>	5036,77525	0,45419	0,98311
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	6518,16318	0,43468	0,9837
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	8357,07047	0,41755	0,98496
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	8521,57088	0,42335	0,98709
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	12772,57043	0,38655	0,98235
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	17077,17454	0,36198	0,97448
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	19582,46986	0,35584	0,98207
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	25896,33272	0,32662	0,97073
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	31643,21846	0,31047	0,9627
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	40031,40703	0,28795	0,94952
<b>BioPELBD</b>	48935,05275	0,26824	0,95637

Na Figura 12 estão ilustradas as curvas de viscosidade para os biopolímeros puros e para as blendas. Observa-se que para elevadas taxas de cisalhamento ( $>100s^{-1}$ ) o comportamento da viscosidade das blendas obedeceu à regra das misturas e, tendem a se aproximar em taxas mais elevadas, o que pode estar relacionado à maior orientação no sentido do fluxo e/ou ao aumento da temperatura devido à dissipação viscosa devido ao atrito entre os polímeros e a parede do capilar. Segundo Becker & Forte (2002) a semelhança nas curvas de viscosidade para amostras com diferentes índices de fluidez e massa molar pode ser atribuída a influencia que cada parâmetro estrutural exerce na viscosidade do fundido para que na média estas apresentem comportamento semelhante.

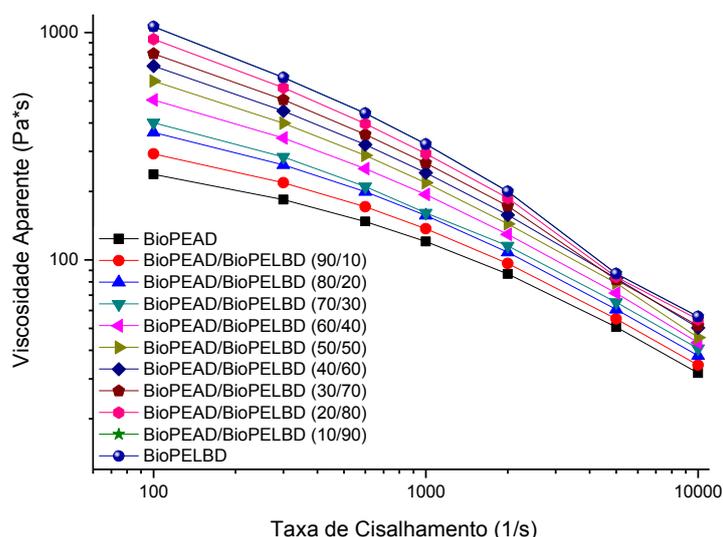


Figura 12- Curvas de viscosidade para os biopolímeros puros BioPEAD, BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Para analisar o comportamento da viscosidade em função de todo o espectro da taxa de cisalhamento medida em baixas e elevadas taxas, foram construídas as curvas de viscosidade com os dados medidos nos reômetros rotacional e capilar, conforme ilustrado na Figura 13. Observa-se nesta figura que houve boa concordância entre os dados medidos nos dois equipamentos em todo o espectro de cisalhamento.

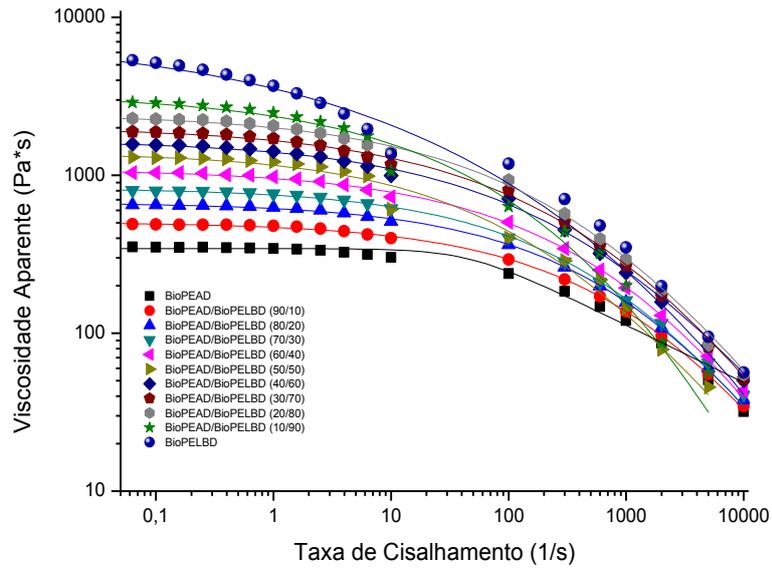


Figura 13- Curvas de viscosidade em função de baixas e elevadas taxas de cisalhamento para os biopolímeros puros BioPEAD, BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD

## **5.1.2 Propriedades Mecânicas**

### **5.1.2.1 Ensaio Mecânico de Tração e Impacto**

As Figuras de 14 a 16 e a Tabela 3, apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração e resistência ao impacto para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD. A partir dos resultados obtidos na Tabela 3, observou-se que o módulo elástico e a resistência à tração para o BioPEAD puro foram mais elevados. A adição de BioPELBD influenciou nas propriedades mecânicas das blendas, reduzindo a resistência à tração e o módulo de elasticidade, isso pode ocorrer devido a redução da cristalinidade das blendas (ver item 5.1.3) e a presença das ramificações do BioPELBD. Como pode ser observado, a partir da blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50), a resistência a tração permanece praticamente constante e com valores aproximados ao BioPELBD puro. Coutinho et. al. (2003) explicam que comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração mais baixa, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto. Afirmam ainda que materiais fabricados com PEAD altamente orientado sejam aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero, determinando assim um módulo de elasticidade mais elevado. A Figura 16 apresenta os valores do alongamento final para o biopolímero puro BioPEAD e as blendas BioPEAD/BioPELBD (90/10, 80/20 e 70/30) onde pode-se observar que a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) apresentou um alongamento final de praticamente o dobro em relação ao BioPEAD, isso pode ter ocorrido devido a presença de 30% do BioPELBD que apresenta ramificações, permitindo um maior alongamento final, devido aos pontos de emaranhamento formado por tais ramificações. As demais blendas atingiram o valor máximo da máquina de tração e não foi possível determinar o alongamento final das mesmas.

A Figura 17 apresenta o resultado da resistência ao impacto IZOD onde foi utilizado o pêndulo de 2,75J e apenas os corpos de prova do BioPEAD e das blendas BioPEAD/BioPELBD 90/10, 80/20 e 70/30 foram rompidos, as demais blendas e o BioPELBD puro não romperam. Observa-se ainda um

significativo aumento da resistência ao impacto para a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30), chegando a quase triplicar o valor desta propriedade em relação ao BioPEAD puro. Este aumento pode estar relacionado à morfologia desenvolvida nos sistemas com maiores concentrações de BioPELBD (ver item 5.1.4) que apresentaram “fibrilas ou fitas” possivelmente proveniente da formação de co-continuidade de fases. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a adição do BioPELBD nas blendas elevou a resistência ao impacto, visto que o BioPEAD é um polímero mais rígido.

Tabela 3- Valores das propriedades mecânicas para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD. (Onde NR significa não rompido.)

Materiais	Módulo Elástico (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento Final (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
<b>BioPEAD</b>	921,9± 42,2	19,7± 0,01	171,3±67,7	27,3±2,3
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	792,4± 66,7	18,7± 0,007	174,1±77,2	32,9±2,9
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	638,1± 41,0	16,8± 0,12	181,5±45,8	40,0±3,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	534,7± 38,5	15,0± 0,01	319,6±112,8	71,4±2,8
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	479,7± 23,0	14,6± 0,2	-	NR
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	431,3± 20,6	13,7± 0,22	-	NR
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	340,2± 4,9	12,55± 0,3	-	NR
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	286,0± 7,4	12,6± 0,32	-	NR
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	235,6± 5,7	12,5± 0,2	-	NR
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	217,2± 12,8	12,9± 0,1	-	NR
<b>BioPELBD</b>	172,3± 6,0	12,3± 0,5	-	NR

NR- Não rompido

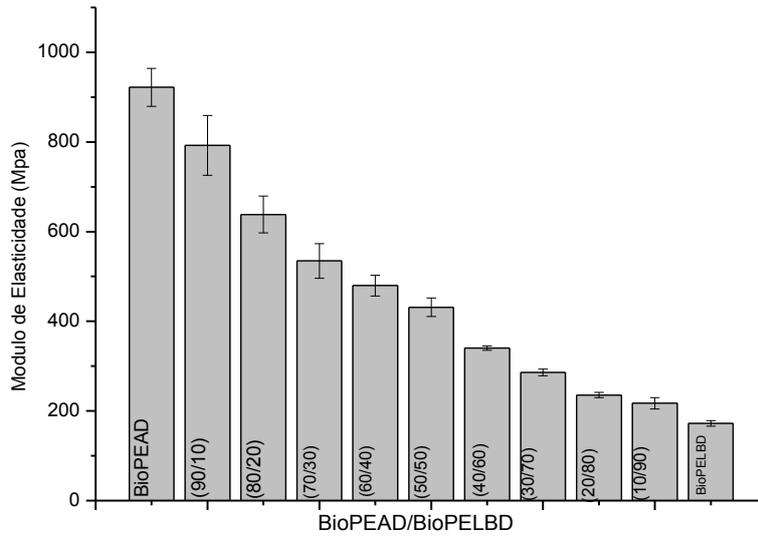


Figura 14- Módulo de elasticidade para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

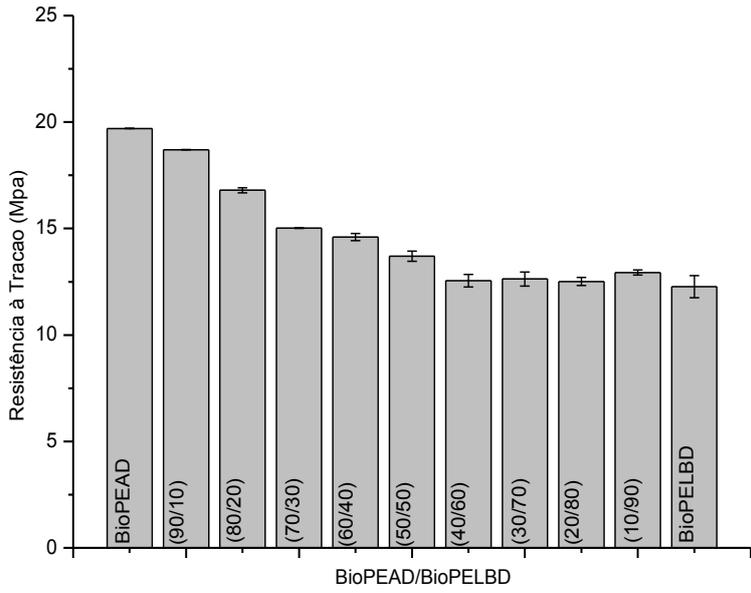


Figura 15- Resistência à Tração dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD

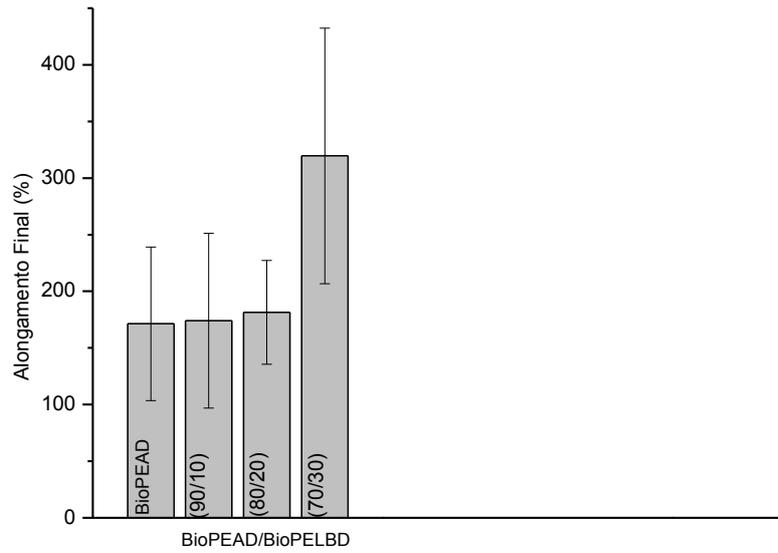


Figura 16- Alongamento final para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

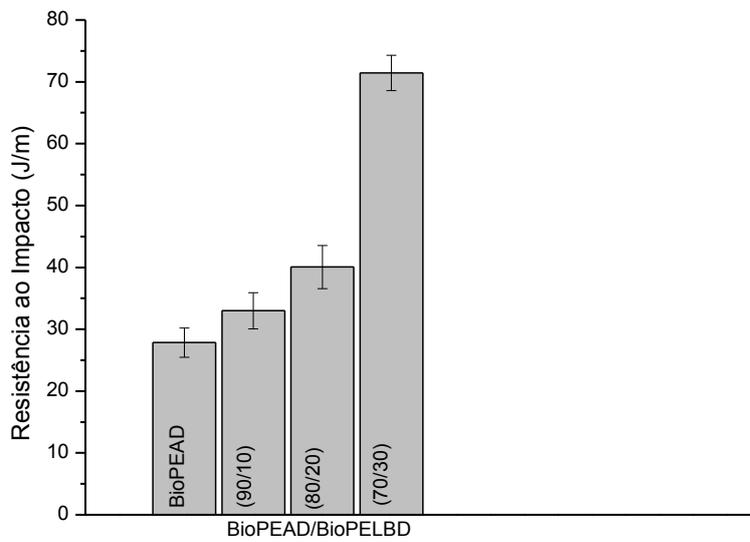


Figura 17- Resistência ao Impacto para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

### 5.1.3 Difração de Raios-X

A Figura 18 ilustra os padrões de DRX das amostras dos biopolímeros BioPEAD e BioPELBD puros e das blendas BioPEAD/BioPELBD. De acordo com os dados apresentados é possível observar a presença de picos cristalinos na região de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $25^\circ$  associados as reflexões (110) e (200) da célula unitária ortorrômbica do Polietileno descritos por (Lahor et. al., 2004). Percebe-se que as posições dos picos correspondentes as blendas PEAD/PELBD mantiveram ângulos semelhantes, indicando que a células unitárias foram mantidas mesmo com o aumento do teor de BioPELBD no estado fundido, tais resultados reforçam a teoria de ocorrência de co-cristalização das blendas poliméricas. Entretanto, para algumas blendas houve a redução da intensidade dos picos com o adição de BioPELBD, indicando uma redução da cristalinidade.

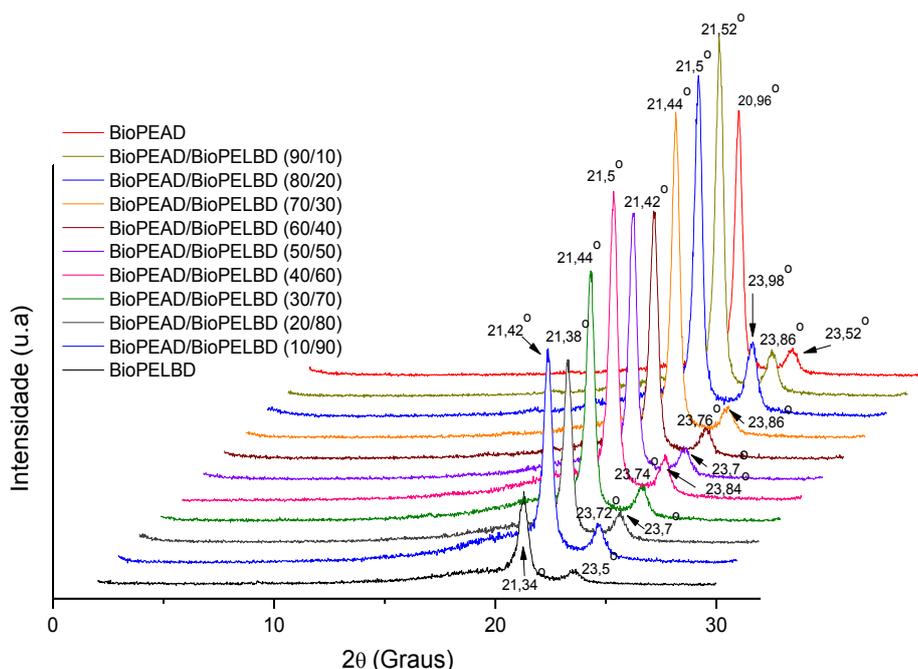


Figura 18- DRX para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

É possível verificar a influência da adição do BioPELBD na cristalinidade do BioPEAD. Canevarolo (2004) propôs a integração dos picos principais no difratograma de Raios-x ( $2\theta$  entre  $2$  e  $30^\circ$ ), usando a Equação de Ruland (Equação 2) e os valores são apresentados na Tabela 4.

$$W_c = I_c / (I_c + KI_a) \quad (2)$$

Onde:

$I_c$ - Integração dos picos de difração

K-Constante característica de cada polímero. Sendo 1,23 para o Polietileno.

$I_a$ - Integração do halo amorfo

De acordo com os dados de cristalinidade ilustrados na Tabela 5, observa-se que à medida que o BioPELBD vai sendo adicionado ao BioPEAD, há uma diminuição no valor da cristalinidade, atingindo valores próximos ao do BioPELBD puro.

Tabela 4- Valores da cristalinidade a partir do DRX para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

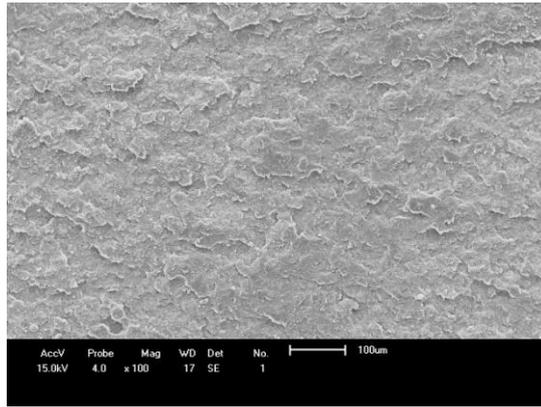
Amostras	Cristalinidade (%)
BioPEAD	77,9
BioPEAD/BioPELBD (90/10)	75,8
BioPEAD/BioPELBD(80/20)	73,5
BioPEAD/BioPELBD (70/30)	71,9
BioPEAD/BioPELBD (60/40)	73
BioPEAD/BioPELBD (50/50)	68,8
BioPEAD/BioPELBD (40/60)	65
BioPEAD/BioPELBD (30/70)	68,5
BioPEAD/BioPELBD (20/80)	65
BioPEAD/BioPELBD (10/90)	61
BioPELBD	56,6

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

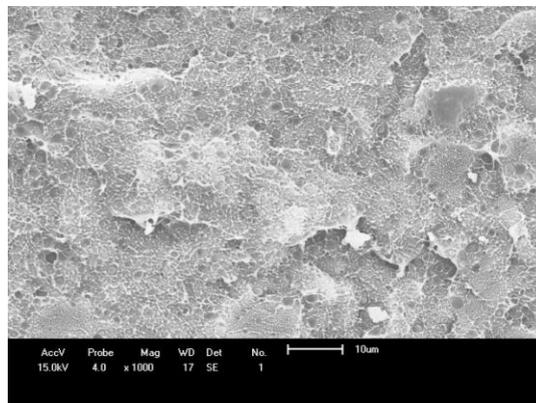
As Figuras 19 a 22 apresentam as fotomicrografias dos biopolietilenos puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies fraturadas dos corpos de prova após a realização do ensaio de impacto. Na Figura 19 (a), (b) e (c), observa-se na superfície do biopolímero puro BioPEAD o aspecto regular de fratura dúctil que evidencia a deformação plástica.

Nas Figuras 20 e 21 (a), (b) e (c) são apresentadas as micrografias das blendas BioPEAD/BioPELBD (90/10) e (80/20), respectivamente. As blendas apresentam partículas dispersas de BioPELBD com tamanhos semelhantes. A partir da blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) (Figura 22) observa-se que há uma diminuição na quantidade e no diâmetro médio dessas partículas, observa-se ainda a presença de “fibrilas ou fitas” ligando a partícula dispersa na matriz polimérica. Estas estruturas “fibrilares” podem ser responsáveis pelo aumento na resistência ao impacto dessa blenda, visto que a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) atingiu uma resistência ao impacto no valor de 71,4 J/m, sendo então um valor relativamente superior ao BioPEAD puro, como foi observado anteriormente na Tabela 4. Na Figura 23, têm-se a blenda BioPEAD/BioPELBD (60/40) e observa-se que o aumento no teor de BioPELBD reduz significativamente a quantidade de partículas da fase dispersa sendo até imperceptível visualizá-las, como pode ser observado na blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50) (Figura 24). Segundo Utracki (1991), as blendas cujos componentes apresentam valores muito distintos para a viscosidade no estado fundido, prevalecem dois comportamentos em função da fração volumétrica. Para as composições próximas à região de inversão de fases (intervalo de co-continuidade), prevalece a tendência do componente de menor viscosidade encapsular o componente mais viscoso. Esta morfologia evidencia a miscibilidade existente entre os polímeros, caracterizada por uma forte adesão entre as fases, como pode ser observado na blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50). Willemse (1999) afirmou que o tipo específico de padrão morfológico obtido em um dado sistema polimérico está diretamente relacionado às condições de processamento, composição e principalmente às propriedades reológicas dos componentes.

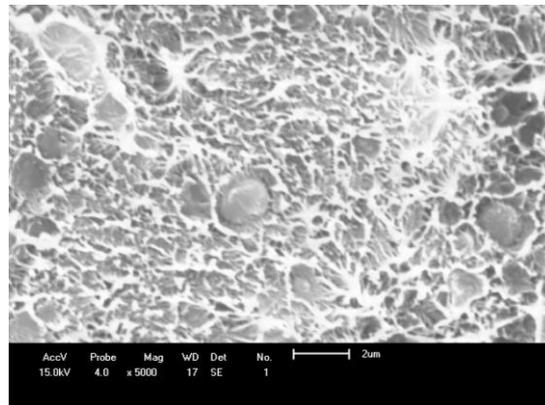
Outras micrografias com aumentos de 200, 500 e 5000 vezes para as blendas BioPEAD/BioPELBD estão apresentadas no Apêndice C.



(a)

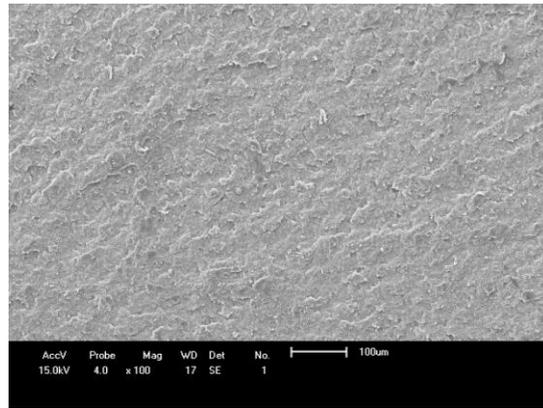


(b)

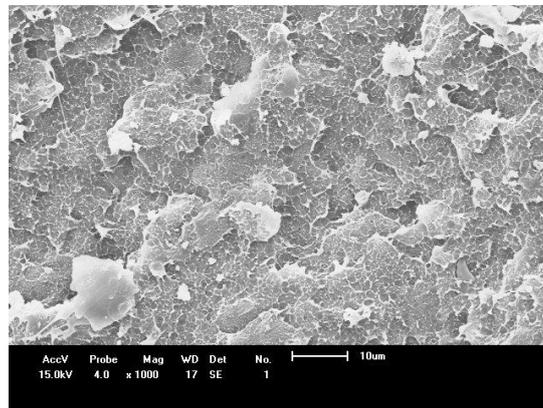


(c)

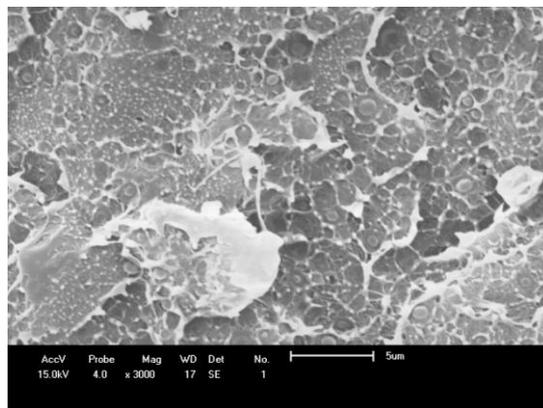
Figura 19- Fotomicrografias obtidas por MEV para o biopolímero puro BioPEAD com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 5000x.



(a)

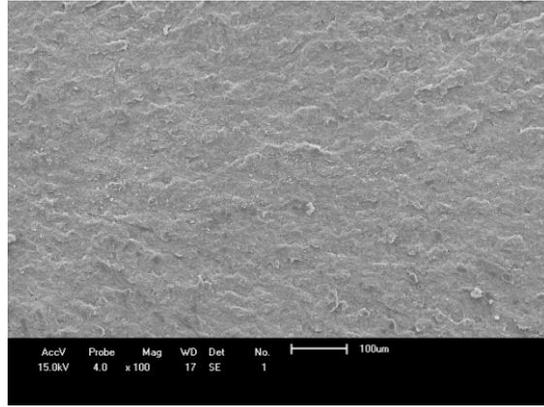


(b)

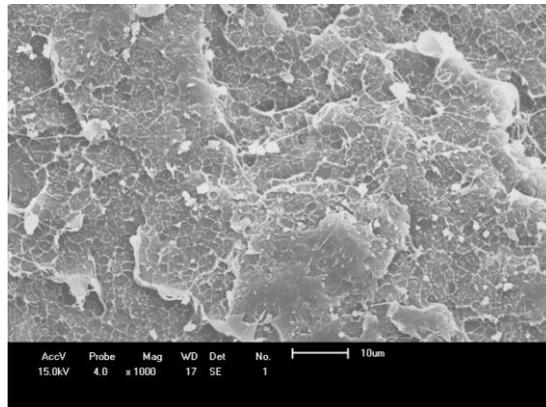


(c)

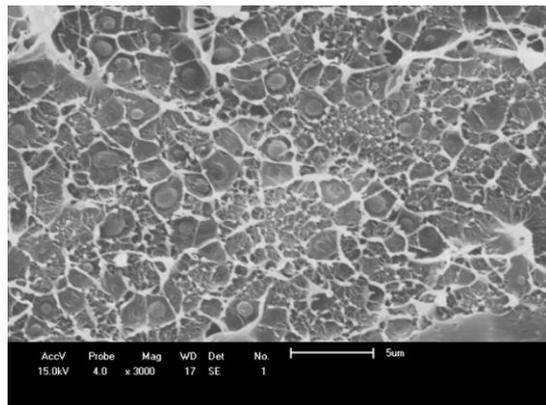
Figura 20- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (90/10) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.



(a)

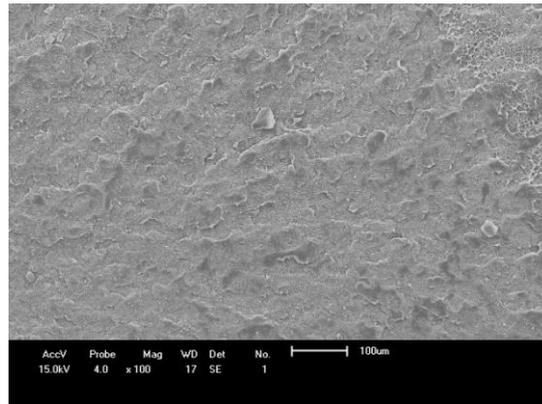


(b)

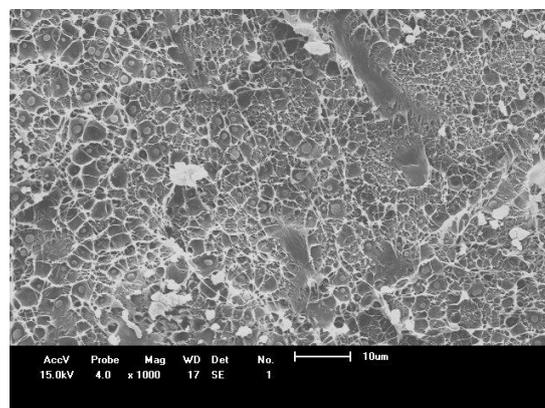


(c)

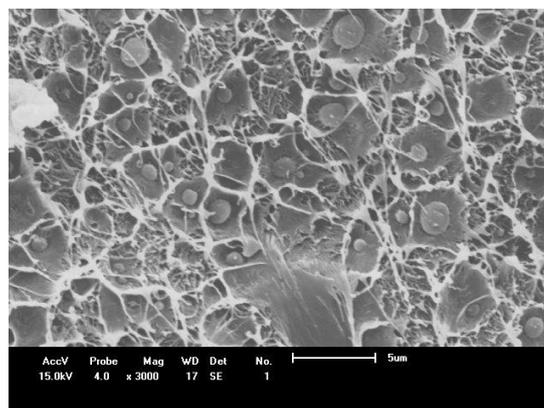
Figura 21- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (80/20) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.



(a)

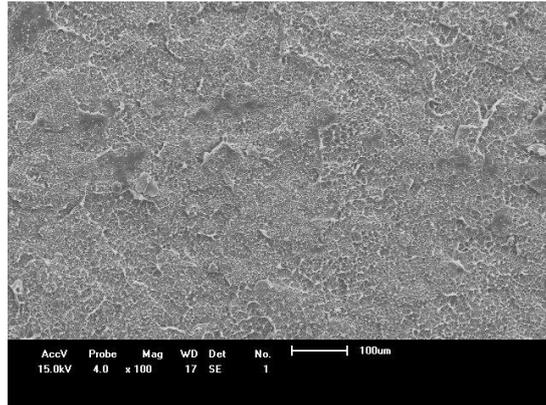


(b)

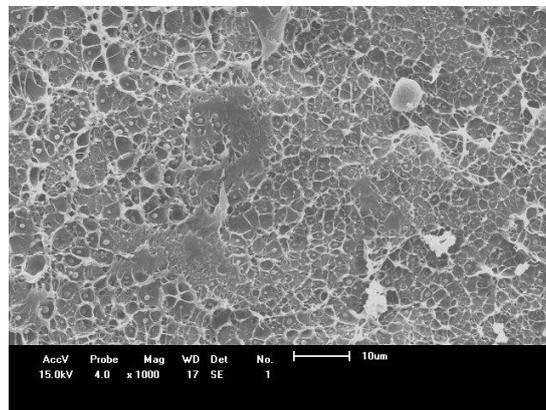


(c)

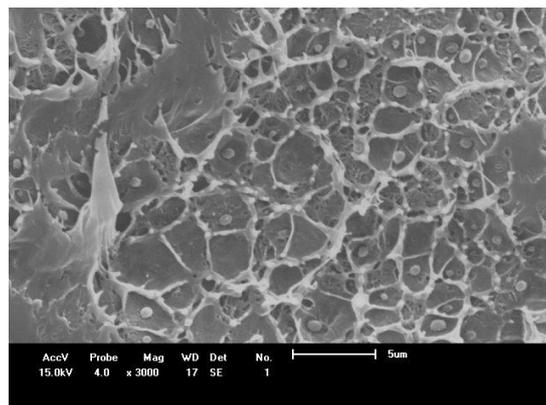
Figura 22- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.



(a)

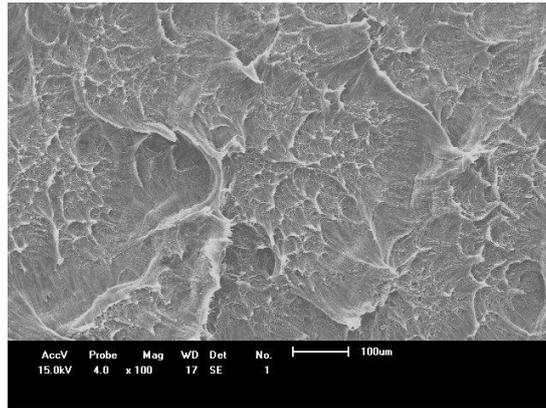


(b)

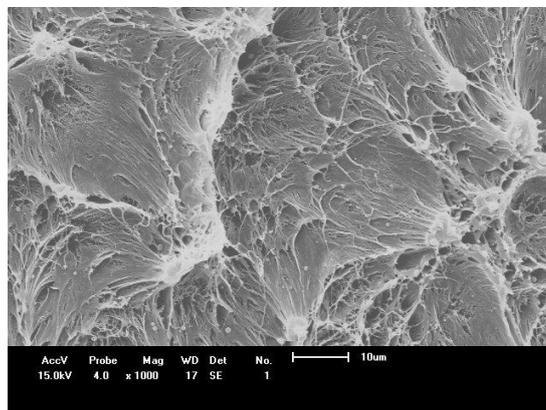


(c)

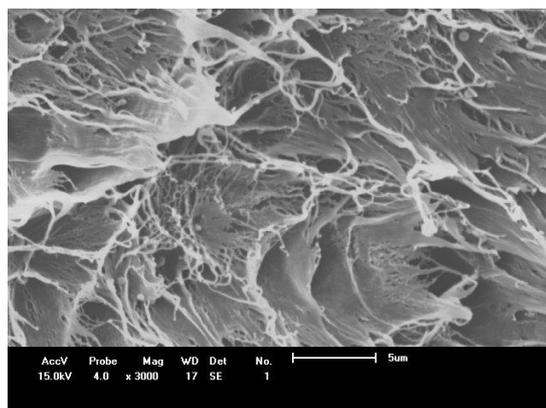
Figura 23- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (60/40) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.



(a)



(b)



(c)

Figura 24- Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50) com (a) 100X, (b) 1000x e (c) 3000x.

### 5.1.5 Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 25 estão apresentadas as curvas de DSC para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD. Pode-se observar um pico endotérmico correspondente à fusão ( $T_m$ ) do BioPELBD em aproximadamente 125 °C ( $\Delta H_{f_a}=97,4$  J/g) e para o BioPEAD em aproximadamente 133 °C ( $\Delta H_{f_a}=168,2$ J/g). Galante et. al. (1998), estudaram a Blenda PELBD/PEAD de composição 20/80, onde observaram temperaturas de fusão do PELBD a 124°C e a 131-132 °C para o PEAD. A partir da Figura 25, observou-se para todas as blendas BioPEAD/BioPELBD estudadas a presença de um único pico endotérmico, indicando uma possível miscibilidade dos elementos constituintes no estado fundido onde, de acordo com a literatura (Arnal, 2001; Wu et. al., 2005; Passador et. al. 2012) comentaram que as blendas de PEAD/PELBD podem apresentar co-cristalização onde os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito.

Observa-se ainda que nas blendas com maiores teores de BioPEAD, os picos referentes a fusão deslocam-se para valores próximos do BioPEAD puro. O mesmo comportamento pode ser observado nas blendas com maiores teores de BioPELBD, que deslocam os picos para valores próximos ao BioPELBD puro.

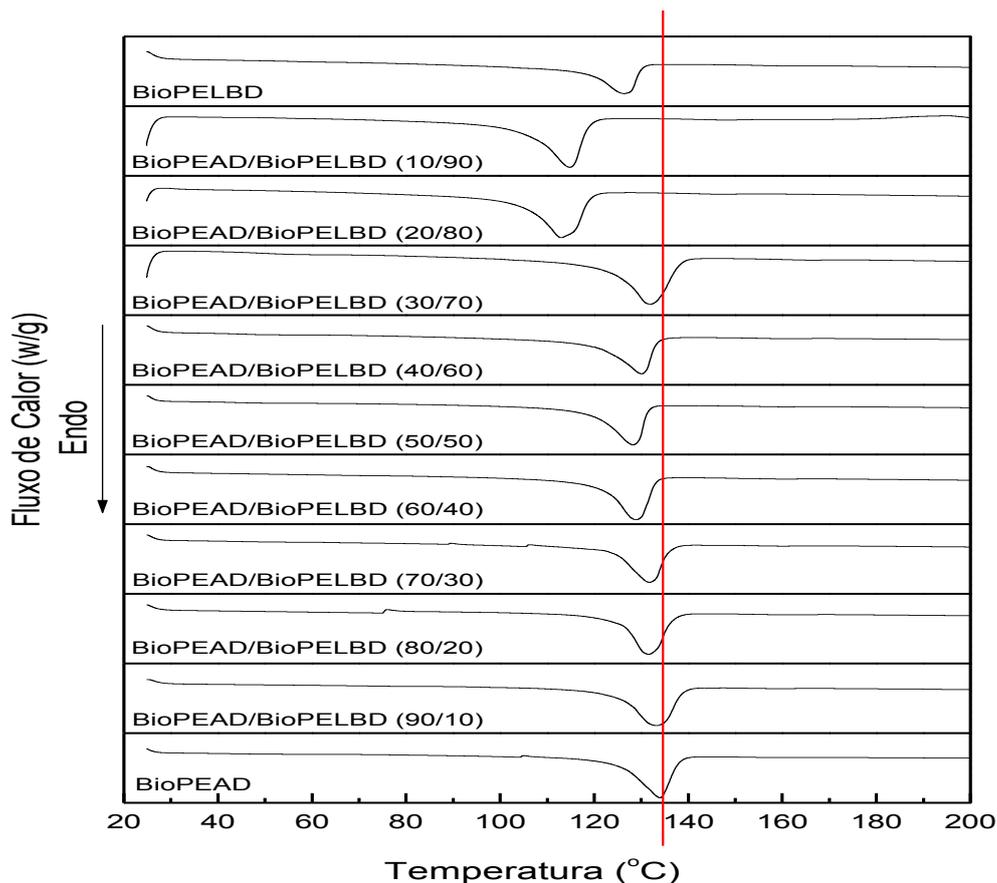


Figura 6- Curvas de DSC para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Para o cálculo do percentual de cristalinidade utilizou-se a razão entre as variações de entalpias de fusão da amostra ( $\Delta H_{f_a}$ ) e da substância 100% cristalina ( $\Delta H_{f_{100\%}}$ ). Nesse cálculo, considera-se que  $\Delta H^{\circ}f_a$  é o mesmo para o PE e para o BioPE, pois a diferença entre os dois polímeros consiste somente na rota usada na preparação do monômero (etileno).

Segundo Allen & Bevugton (1989), o valor da variação de entalpia para o Polietileno 100% cristalino é de  $293 \text{ J}^{\circ}\text{g}^{-1}$ . A partir desse valor foi possível estimar o grau de cristalinidade (%C) dos biopolímeros puros e das blendas pela equação (Equação 3) que segue:

$$\%C = \left[ \frac{\Delta H_{f_a}}{\Delta H_{f_{100\%}}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

%C= Percentual de Cristalinidade obtido por DSC.

$\Delta H_{f_a}$  = Variação de entalpia de fusão medido pelo DSC.

$\Delta H_{f100\%}$  = Variação de entalpia de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino.

Logo, a variação de entalpia de fusão das amostras foi calculada a partir da integração da área dos picos de fusão, utilizando-se o programa específico. Na Tabela 5, têm-se os resultados obtidos a partir das análises dos gráficos em anexo. Observa-se em geral que a cristalinidade das blendas BioPEAD/BioPELBD diminuem com a adição de BioPELBD as mesmas. Segundo Guitián (1995), a linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no PELBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta.

Tabela 5- DSC para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Amostras	Picos Endotérmicos		Grau de Cristalinidade (%)
	°C	$\Delta H$ (J/g)	
<b>BioPEAD</b>	133,92	168,2	57,4
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	133,45	170,3	58,1
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	131,75	130,3	44,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	132,04	117,3	40,0
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	128,93	121,4	41,4
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	128,15	131,2	44,8
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	130,13	124,2	42,4
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	128,40	95,1	32,4
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	127,50	84,1	28,7
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	129,30	70,1	23,9
<b>BioPELBD</b>	126,53	97,4	33,2

### 5.1.6 Análise térmica por Termogravimetria (TG/DTG)

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de termogravimetria dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD. Observa-se que as amostras apresentaram perfis termogravimétricos distintos, ou seja, curvas de perda de massa em faixas de temperaturas específicas. A degradação do BioPEAD teve início em aproximadamente 274 °C. A partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada de sua massa inicial, até por volta de 484 °C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 96,1% de sua massa inicial, devido à decomposição/degradação do biopolímero. Para o BioPELBD, a degradação teve início em aproximadamente 325 °C, a partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada da massa inicial, até por volta de 500 °C. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 96,1% de sua massa inicial, devido à decomposição/degradação do biopolímero. Sendo assim, o BioPELBD termicamente mais estável que o BioPEAD. A blenda BioPEAD/BioPELBD (30/70) foi a que apresentou o maior valor de temperatura inicial de decomposição (368,9 °C) dentre todas as blendas estudadas, o que reflete uma melhoria de 94,1 °C na temperatura inicial de decomposição em relação à matriz polimérica. Entre 510 °C e 600 °C, as curvas de TG exibem um patamar, onde não há perda significativa de massa.

A Tabela 6 apresenta as temperaturas de perda de massa medidas no pico das curvas TG (Apêndice E). A partir dos resultados obtidos observou-se que as blendas apresentaram valores de início de degradação superiores aos biopolímeros puros, indicando uma melhoria na estabilidade térmica. Isso pode ter sido motivado pelo efeito sinérgico ocorrido nas blendas, onde as propriedades obtidas foram superiores as dos biopolímeros puros.

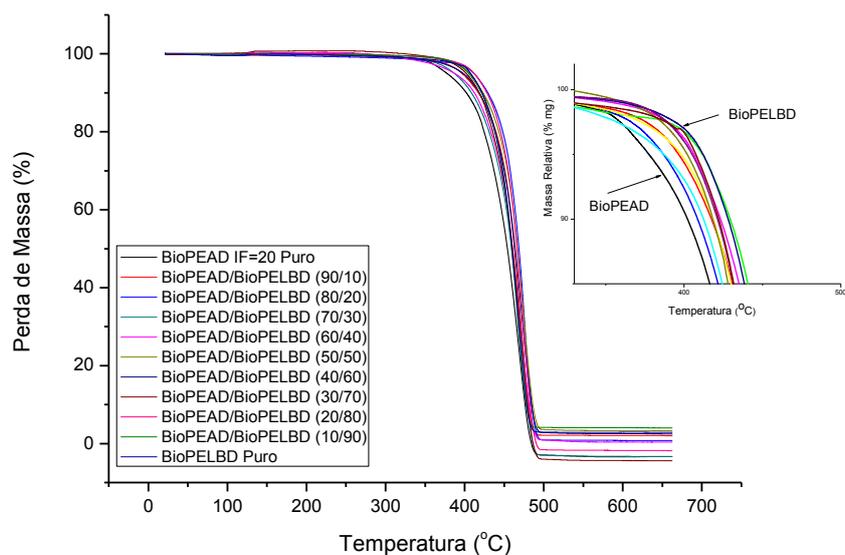


Figura 26-Curvas de termogravimetria para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Tabela 6- Temperaturas de perda de massa a partir das curvas de TG (em anexo) dos biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.

Amostras	T <sub>início</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de Massa (%)
<b>BioPEAD</b>	274,8	484,3	99,9
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	351,0	500,3	96,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	354,9	508,9	97,2
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	341,0	493,0	101,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	316,5	495,7	98,0
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	342,3	499,6	95,6
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	351,0	497,6	95,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	368,9	493,0	102,2
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	360,3	493,0	100,5
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	345,0	500,9	95,2
<b>BioPELBD</b>	325,7	499,6	96,1

## 6. CONCLUSÕES

---

- Dos resultados obtidos quanto ao comportamento reológico, verificou-se que a viscosidade aparente obedeceu à regra da aditividade e, a viscosidade e o grau de pseudoplasticidade, variaram proporcionalmente com a concentração. O resultado do comportamento reológico em regime viscoelástico linear mostrou que as blendas apresentaram um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências (região de platô) e com valores intermediários aos biopolímeros puros, comportamento semelhante ao obtido em regime permanente, sugerindo a Regra de Cox-Merz. A partir do “cross-over point”, observou-se que o comportamento viscoso estende-se em toda faixa de frequência analisada. Onde, aparentemente a inclinação do  $G'$  do BioPEAD em baixas frequências, é menor que a do BioPELBD e, no caso das blendas, a inclinação fica intermediária, o que pode indicar ocorrência de emaranhamento (enroscos) entre os dois polímeros, sugerindo miscibilidade no estado fundido.

- Quanto as propriedades mecânicas analisadas pode-se concluir que o aumento da concentração de BioPELBD nas blendas promoveu uma redução na resistência à tração e no módulo de elasticidade, já o alongamento final e, por conseguinte a tenacidade, e a resistência ao impacto tiveram aumentos significativos.

- Os resultados obtidos por DRX apresentaram os picos cristalinos característicos na região de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $25^\circ$  associados as reflexões (110) e (200) da célula unitária ortorrômbica do Polietileno. Entretanto, para algumas blendas houve uma diminuição na intensidade dos picos com o adição de BioPELBD, indicando uma redução da cristalinidade.

- A partir das fotomicrografias obtidas por MEV, concluiu-se que o aumento do teor de BioPELBD nas blendas, reduz significativamente a quantidade de partículas da fase dispersa sendo até imperceptível visualizá-las.

- Através da análise térmica por DSC concluiu-se que houve uma redução no valor do pico da temperatura de fusão à medida que se aumentou o teor de BioPELBD, indicando uma diminuição do tamanho

dos cristalitos e conseqüentemente uma redução na cristalinidade das blendas.

- Nos resultados obtidos por TG observou-se que as blendas apresentaram valores de início de degradação superiores aos biopolímeros puros, indicando uma melhoria na estabilidade térmica das blendas, e que pode ter sido motivado pelo efeito sinérgico ocorrido nas blendas, onde as propriedades obtidas foram superiores as dos biopolímeros puros.

## ***7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS***

---

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de dissertação, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

- Investigar a morfologia por MET e confrontar com as propriedades em geral;
- Utilizar polietileno de alta densidade verde, com índices de fluidez diferentes e fazer um estudo comparativo;
- Realizar um estudo reológico mais detalhado.

## **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

ALLEN, G.; BEVINGTON J. C., **Comprehensive Polymer Science**. Oxford: Pergamon Press, v. 2, 1989.

ARNAL, M. L.; SÁNCHEZ, J. J.; MULLER, A. J.; Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. **Polymer**. v. 42, p. 6877-6890, 2001.

BEAUVALET, M. S. **Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in situ**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010.

BECKER, M. R.; FORTE, M. M de C.; Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de misturas PEBD/PELBD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 12, n. 2, p. 85-95, 2002.

BRASKEM. Plástico verde. São Paulo. 2007. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/>>. Acesso em: 18 de janeiro de 2014.

BRETAS, R. E. S.; ÁVILA, M. A. D., **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: EduFScar, 2010.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p.127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Polylactide/Biopolyethylene Bioblends. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 22, n.5, p. 427-429, 2012.

CANEVAROLO, S. V. Jr., Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Ed.Artiliber ABPOL, 2004.

CASTRO, D. O.; RUVOLLO-FILHO, A. e FROLLINI, E. Biocomposites from biopolyethylene and curaua fibers. **Proceedings of the 2010 Polymer processing society**, Banff-Canada, 2010.

CHAUDHRY, A. U.; MITTAL, V. Blends of High-Density Polyethylene With Chlorinated Polyethylene: Morphology, Thermal, Rheological, and Mechanical Properties. **Polymer Engineering and science**, p. 85-95, 2014.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; LIU, P. Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 3, p. 945–953, 2013.

CHO, K.; LEE, B. H.; HWANG, K.; LEE, H.; CHOE, S. Rheological and Mechanical Properties in Polyethylene Blends. **Polymer engineering and science**, v. 38, n. 12, p. 1969-1975, 1998.

CIVIERO, E. **Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Reclicadas**. 2006. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CLARINVAL, A. M.; HALLEUX, J. Classification of biodegradable polymers. In: SMITH, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 3-31, 2005.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

FECHINE, G. J. M. "A Era dos Polímeros Biodegradáveis". **Plástico Moderno**. n. 423, 2010.

FERREIRA, R. L. R. **Estudo da influência da razão de sopro na estrutura e propriedade de filmes de polietilenos produzidos pelo processo de extrusão tubular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GALANTE, M. J.; MANDELKERN, L.; ALAMO, R. G.; The crystallization of blends of different types of polyethylene: The role of crystallization conditions. **Polymer**. v. 39. n. 21. p. 5105-5119. 1998.

GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. Structure morphologique des polymères. **Techniques de l'Ingénieur**. Referência, AM3038, 2009. Disponível em: <<http://www.techniques-ingenieur.fr>>. Acesso em: 21 de Janeiro de 2014.

GUERRINI, L. M.; PAULIN F<sup>o</sup>, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros**. v. 14, n. 1, p. 38-45, 2004.

HILL, M. J.; BARHAM, P.J.; KELLER, A. Phase segregation in blends of linear with branched polyethylene: the effect of varying the molecular weight of the linear polymer. **Polymer**, v.33, n.12, p. 2530-2541, 1992.

INOUE, I. **Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial**. 1999. (Boletim Técnico OPP n<sup>o</sup>1).

JUNIOR, E. H.; PESSAN, L. A. **Apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos. Blendas poliméricas-Módulo 8**. São Carlos-SP, 2002.

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

LIANG, S.; YANG, H.; WANG, K.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights. **Science Direct**, Área de materiais 58, p.50-59, 2007.

MANZINI, EZIO; VEZZOLI, CARLO. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis**: os requisitos ambientais dos produtos industriais. São Paulo: EDUSP, 2008.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Polímeros Biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 29, n.4, p. 811-816, 2006.

MOHAMMADI, M., YOUSEFI, A. A., EHSANI, M. Study of thermal and mechanical properties of blown films of High- and Low-Density polyethylene Blends. **Journal of applied polymer science**. V.125, p.755-767, 2012.

MORES, G. de V. **Inovação e sustentabilidade na cadeia produtiva do plástico verde**. 2013. Dissertação (Mestrado em Agronegócios). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas depolietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Setor de Tecnologia- Universidade Federal do Paraná.

NASCIMENTO, W. A. **Efeito da poliamida 6 e de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de polipropileno**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

NETO, E. S. B.; COELHO, L. A. F.; FORTE, M. M. C.; AMICOA, S. C.; FERREIRA, C. A. Processing of a LLDPE/HDPE Pressure Vessel Liner by Rotomolding. **Materials Research**. v. 17, p. 236-241, 2014.

PASSADOR, F. R.; RUVOLLO-FILHO A.C.; PESSAN, L. A. Caracterização estrutural de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT obtidos por diferentes sequências de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V.22, n.4, p.357-363, 2012a.

PASSADOR, F.R.; RUVOLLO-FILHO A.C.; PESSAN, L. A. Effects of Different Compatibilizers on the Rheological, Thermomechanical, and Morphological Properties of HDPE/LLDPE Blend-Based Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.130, n.3, p. 1726–1735, 2013b.

PRADELLA, J. G.; Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. São Paulo, 2006. 396-205p.(Relatório Técnico, n. 84)

ROCHA, P. M. F. de. **Estudo das propriedades dos filmes stretch produzido com polietileno linear de baixa densidade**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SALLES, A. C. N. (2008) **Plástico Verde**. Disponível em <[http://www.oeco.com.br/ana-claudia-nioac/18308-oeco\\_27218](http://www.oeco.com.br/ana-claudia-nioac/18308-oeco_27218)>. Acessado em: 25 de Janeiro de 2014.

SÁNCHEZ-SOTO, M.; ROSSA, A.; SÁNCHEZ, A.J.; GÁMEZ-PÉREZ, J. Blends of HDPE wastes: Study of the properties. **Science Direct**, v. 28, p. 2565-2573, 2008.

SANTANA, M. C.; **Impacto ambiental causado pelo descarte de embalagens plásticas - Gerenciamentos e riscos**. 2009, 90p, Monografia (Tecnólogo). Faculdade de Tecnologia da Zona Leste.

SELLIN, N., **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. 2002. p. 189 (Tese de doutorado). Universidade estadual de campinas, Campinas.

SHEN, G.; SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; YANG, M. Crystallization and Fracture behaviors of high-density polyethylene/Linear low-density polyethylene blend: The influence of short-Chain Branching. **Journal of Applied Polymer Science**. n. 129, p. 2103–2111, 2013a.

SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; Yang, M. Thermal and Rheological Properties of Polyethylene Blends with Bimodal Molecular Weight Distribution. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 129, n. 4 p. 2145–2151, 2013b.

SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co- 1-octeno)**. 1999. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVEIRA, M. R. S. de. **Funcionalização do Polietileno Linear de Baixa Densidade para promover adesão**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais-PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

UTRACKI, L. A. On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. **Journal of Rheology**. V. 35, n. 8, p. 1615, 1991.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook, Volume 1**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2014.. p. 12-14.

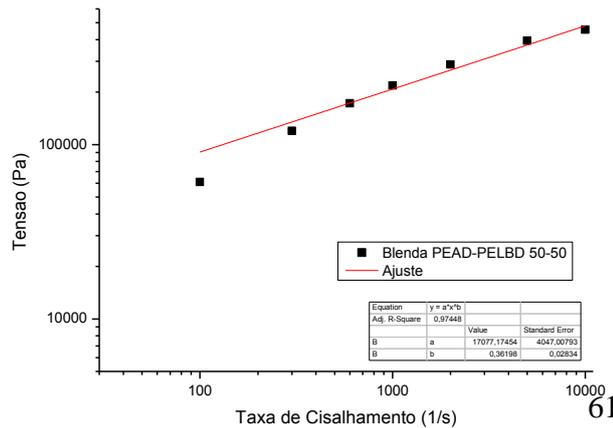
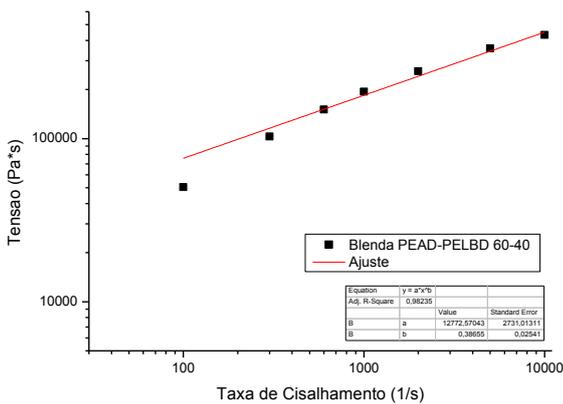
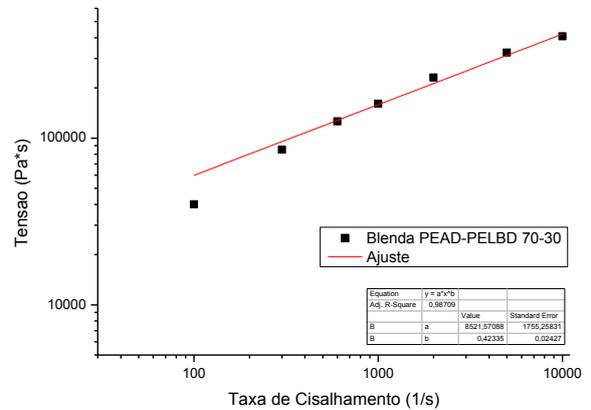
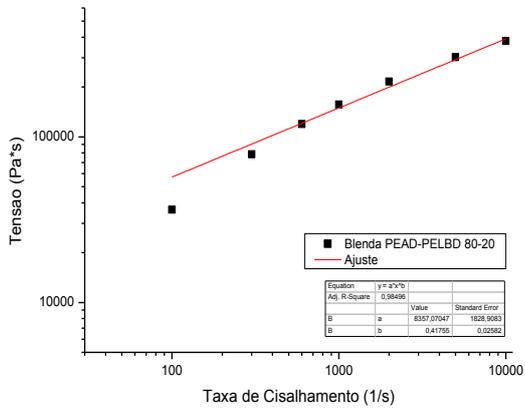
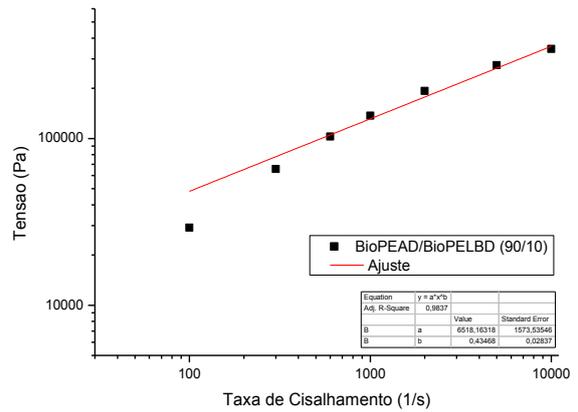
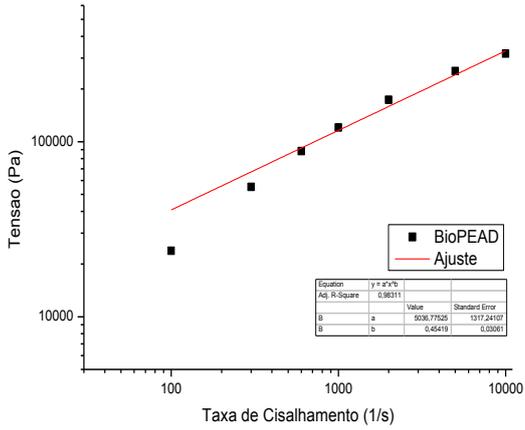
WILLEMSE, R. C; Co-continuous morphologies in polymer blends: stability. **Polymer**. v. 40, n. 8, p. 2175-2178, 1999.

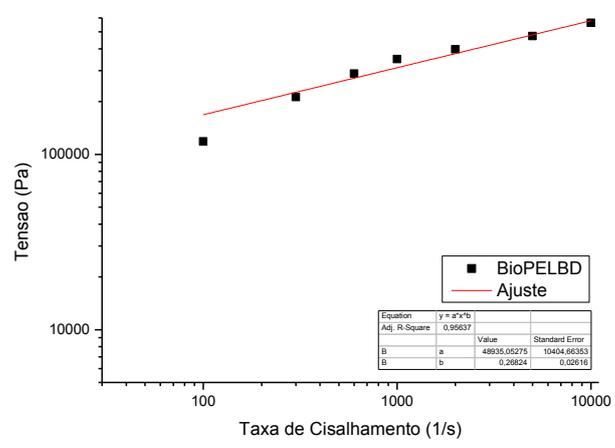
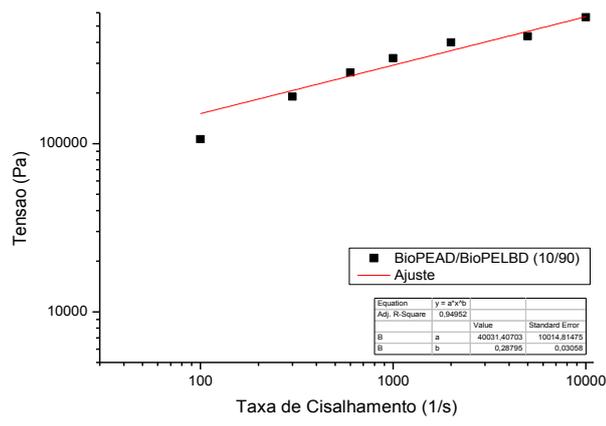
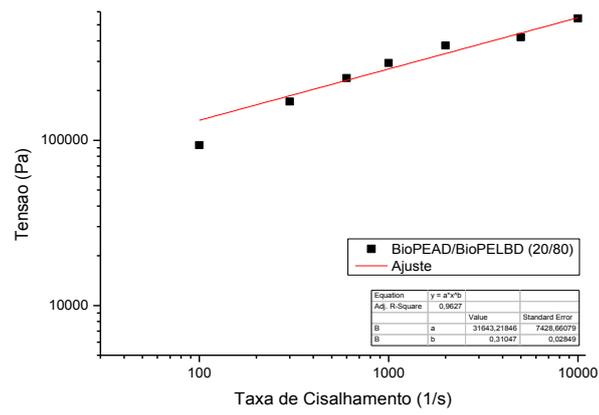
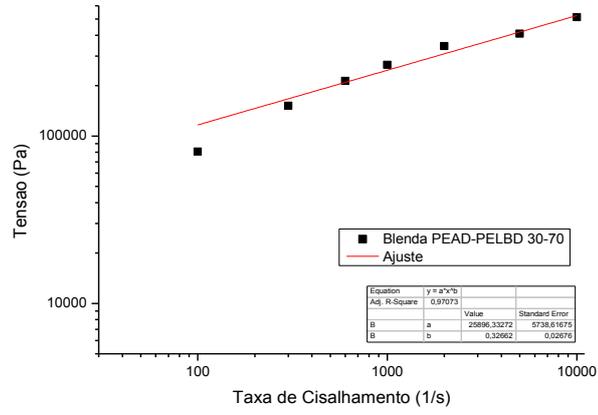
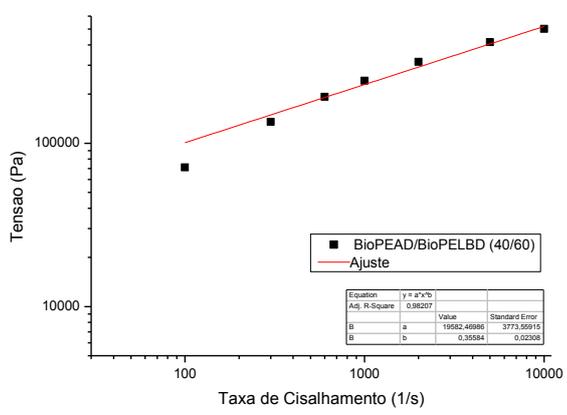
WOODS-ADAMS, P. Effect of Molecular Structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. **Macromolecules**, v. 33, p. 7489-7499, 2000.

WU, T.; LI, Y.; WU, G.; Crystalline structure and phase structure of mLLDPE/LDPE blends. **Polymer**. v.46, p. 3472-3480, 2005.

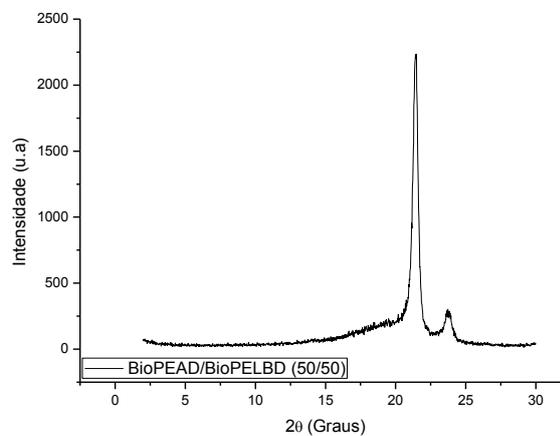
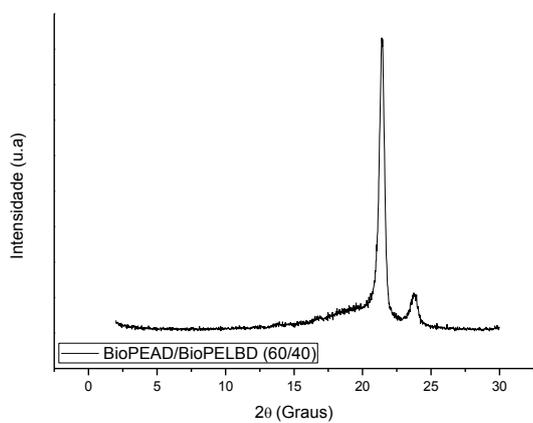
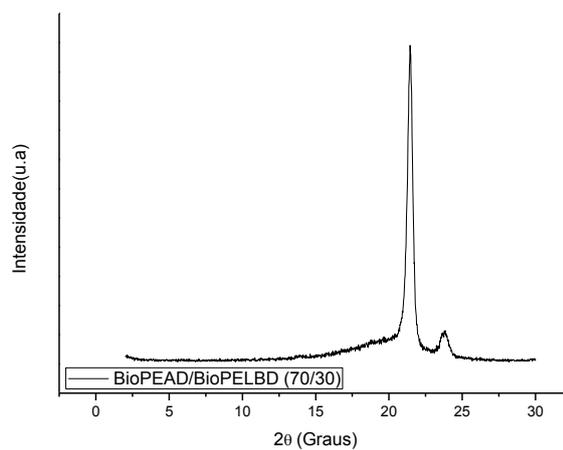
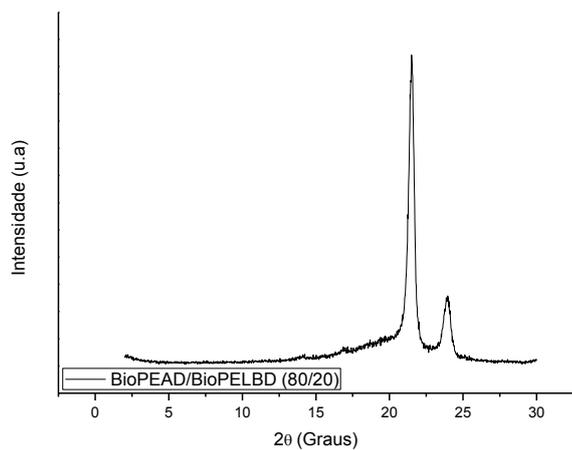
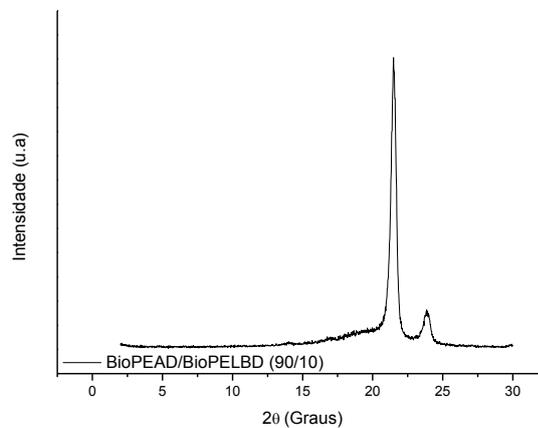
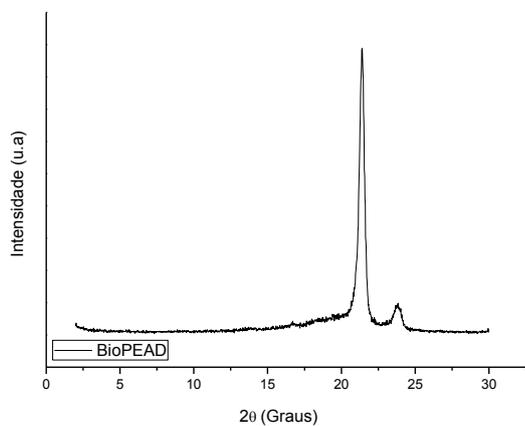
## 9. APÊNDICES

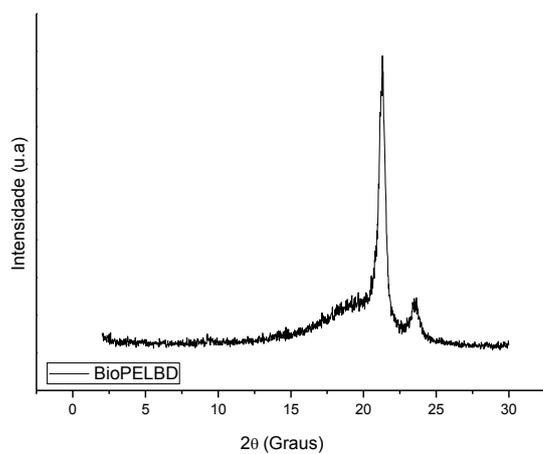
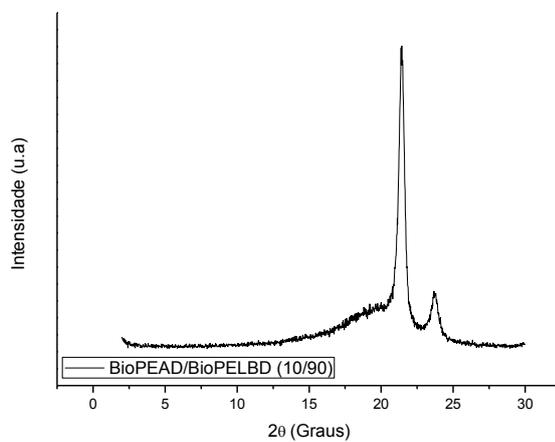
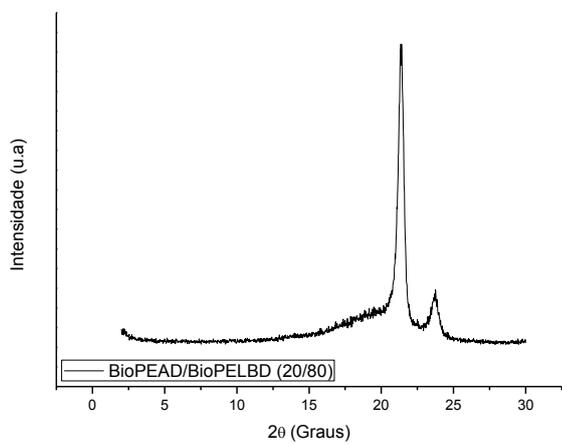
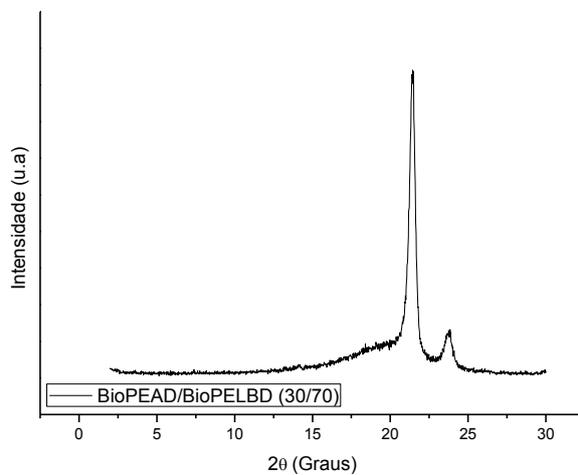
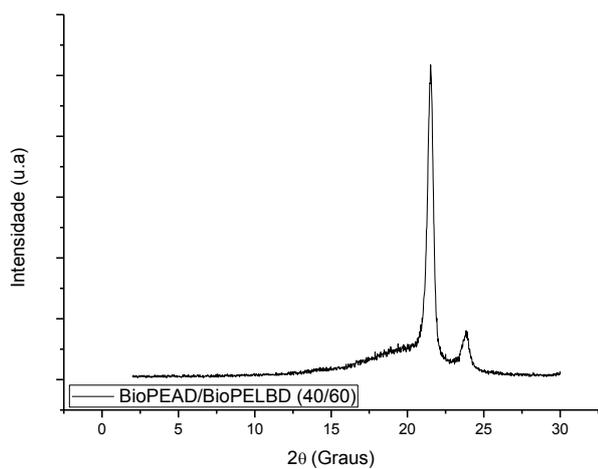
**APÊNDICE A-** Curvas de fluxo em função de elevadas taxas de cisalhamento para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blends BioPEAD/BioPELBD.



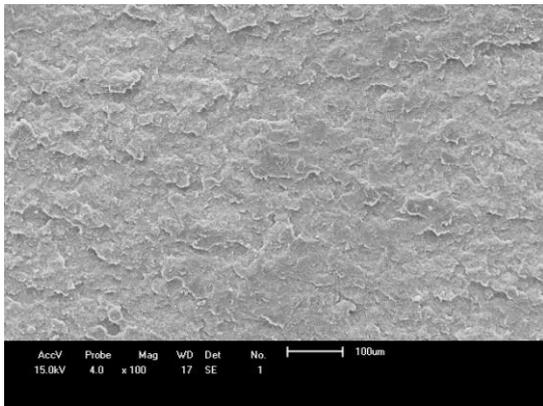


**APÊNDICE B- DRX para os biopolímeros puros BioPEAD e BioPELBD e as blendas BioPEAD/BioPELBD.**

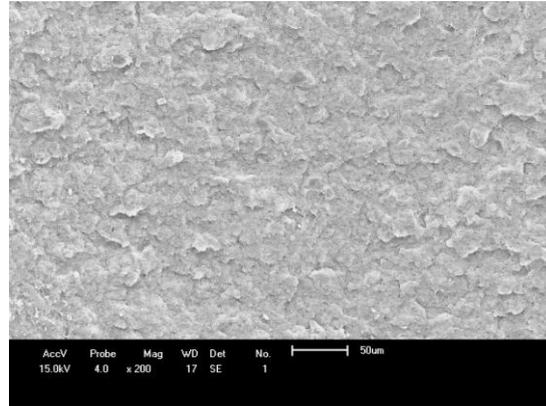




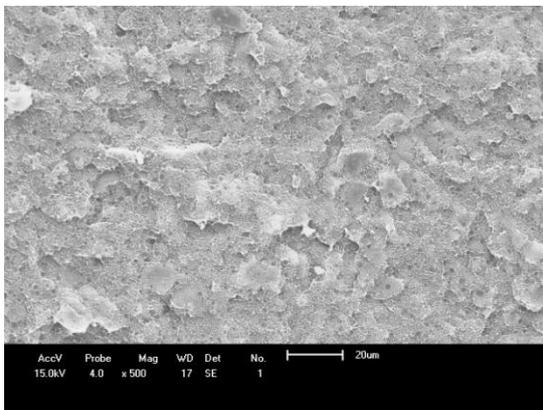
**APÊNDICE C-** Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



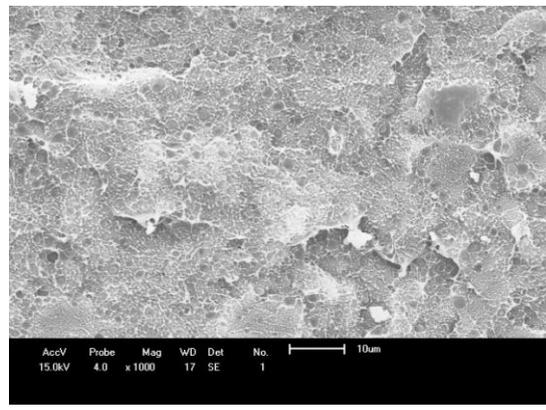
**(a)**



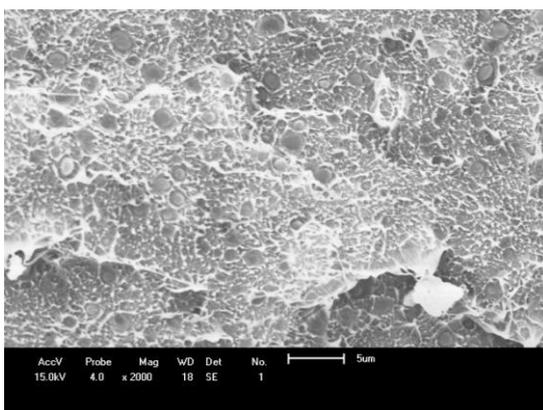
**(b)**



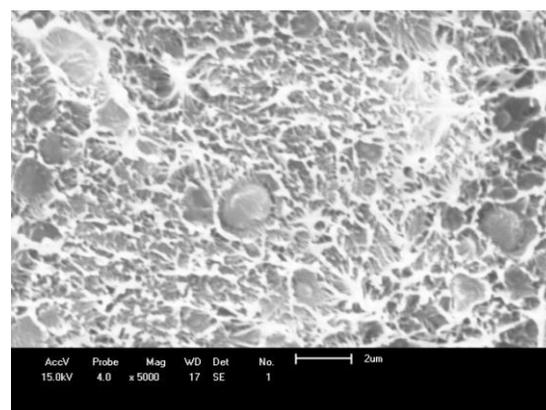
**(c)**



**(d)**

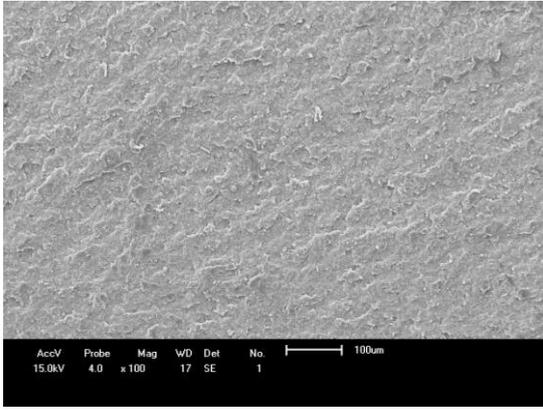


**(e)**

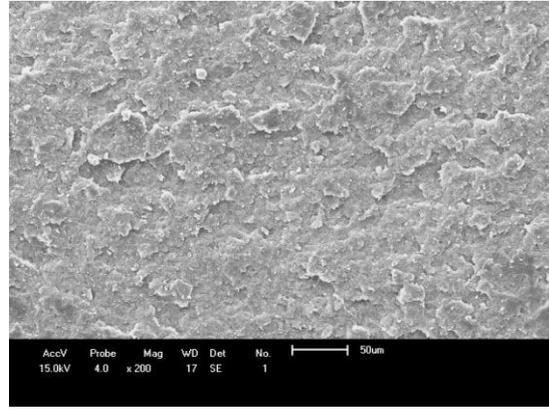


**(f)**

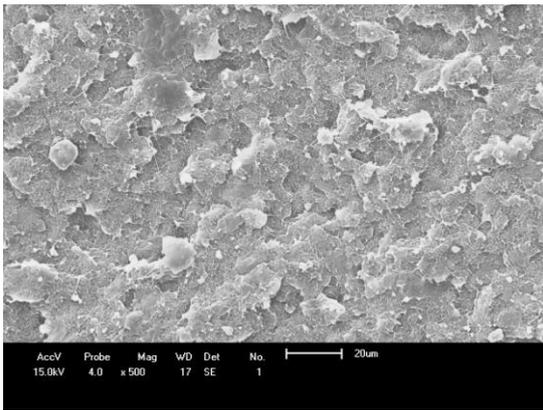
Fotomicrografias obtidas por MEV para o biopolímero puro BiPEAD com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 5000x.



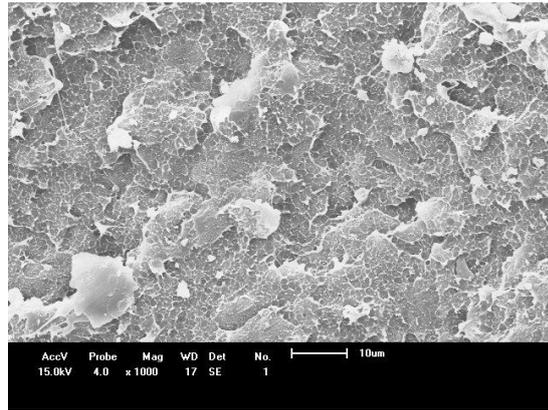
(a)



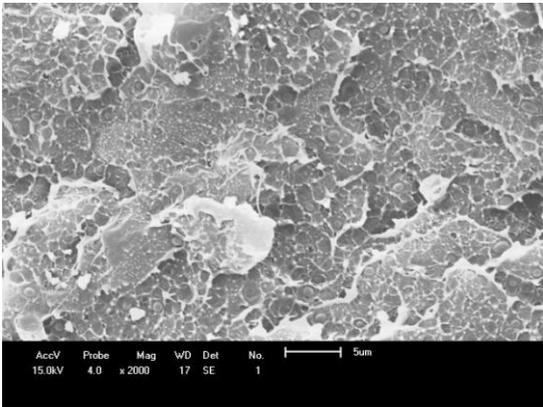
(b)



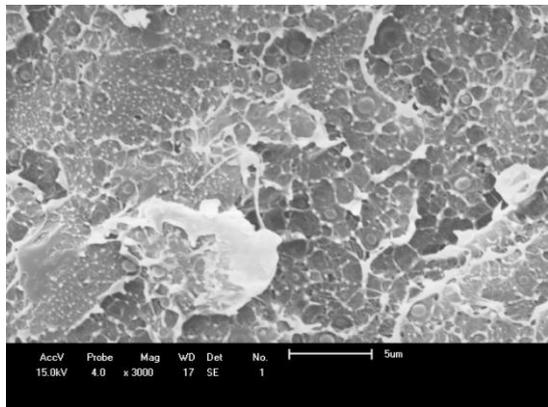
(c)



(d)

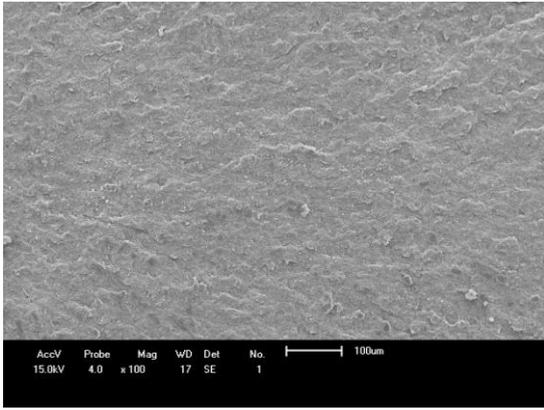


(e)

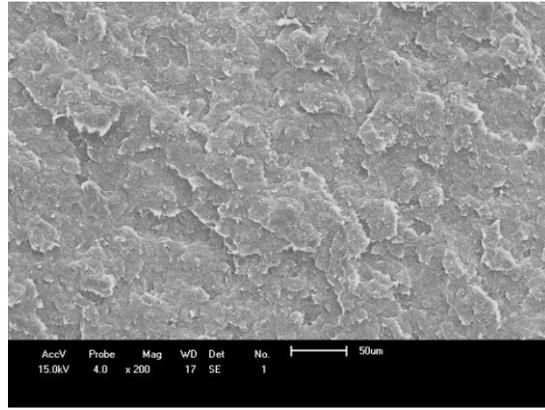


(f)

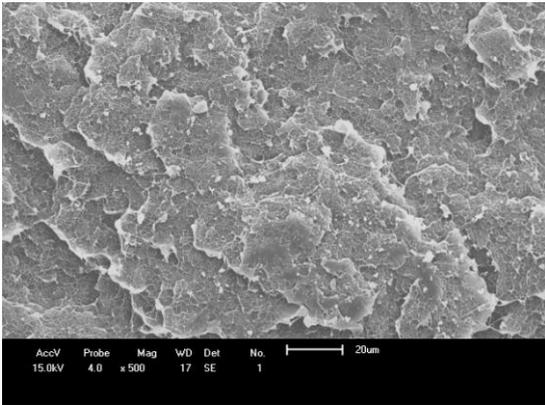
Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (90/10) com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 3000x.



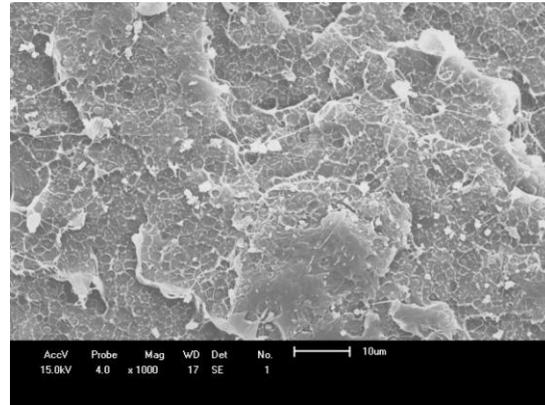
(a)



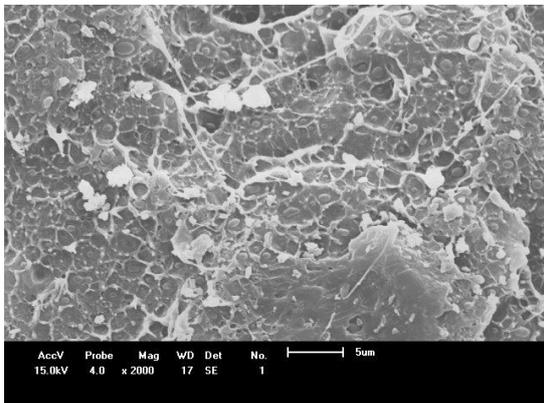
(b)



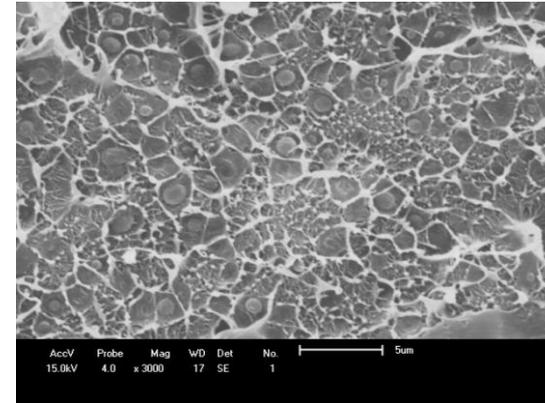
(c)



(d)

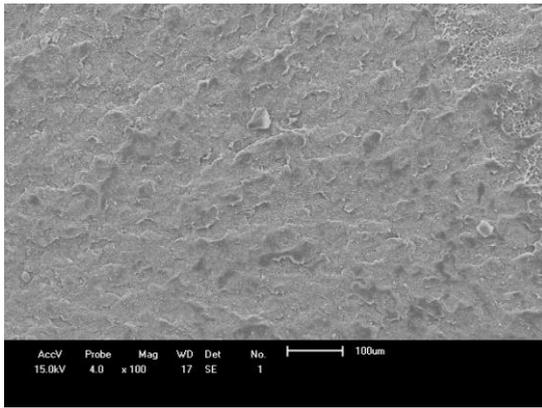


(e)

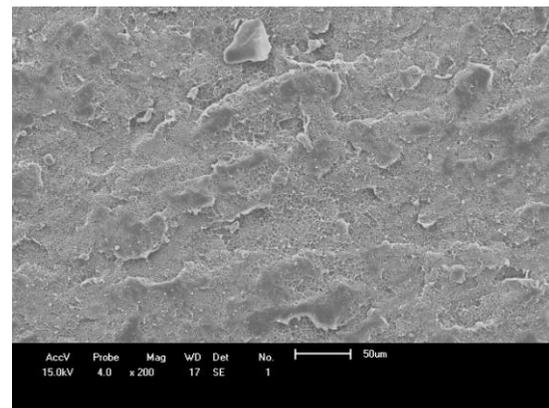


(f)

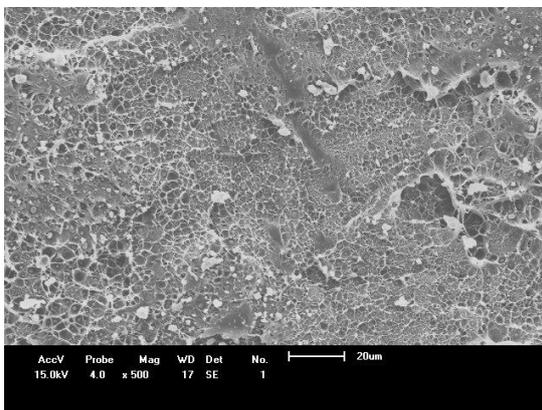
Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (80/20) com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 3000x.



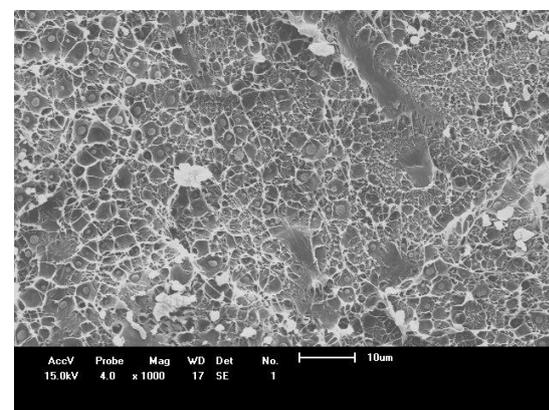
(a)



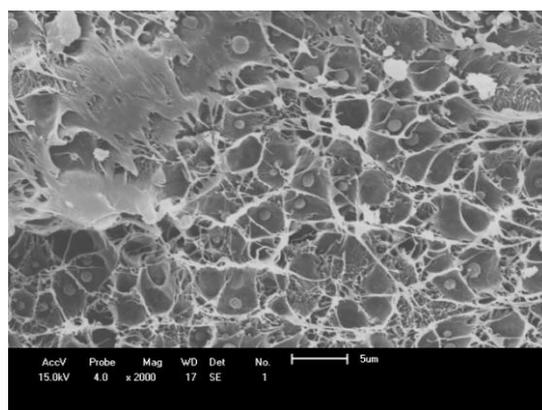
(b)



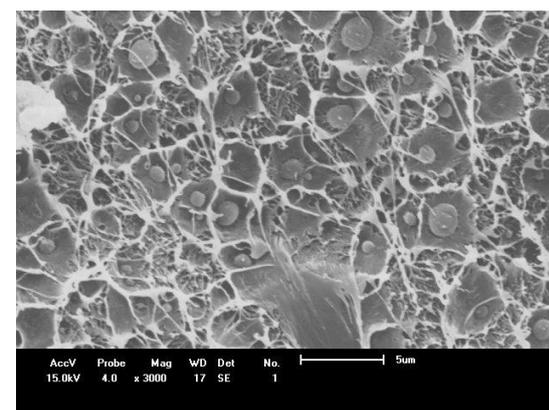
(c)



(d)

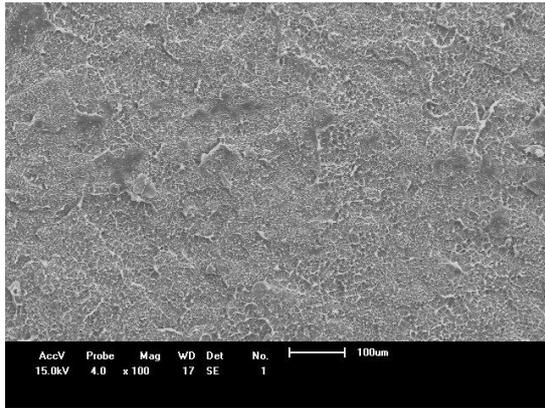


(e)

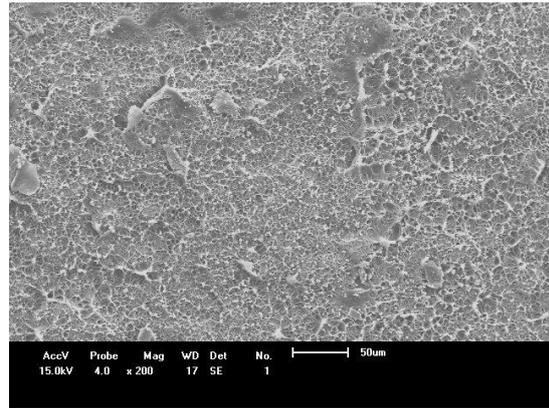


(f)

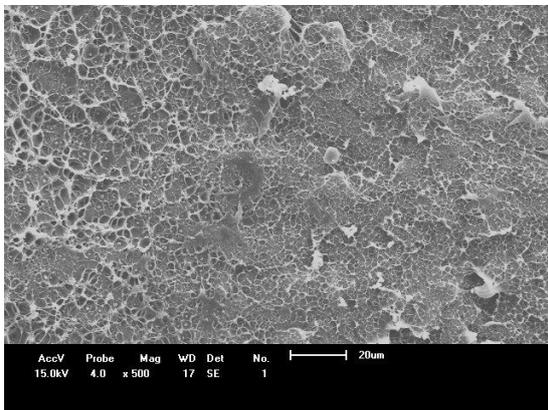
Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (70/30) com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 3000x.



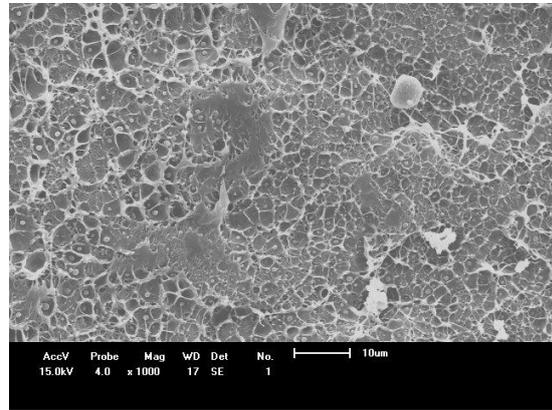
(a)



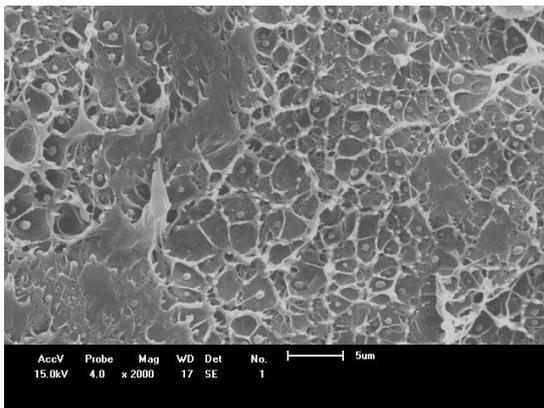
(b)



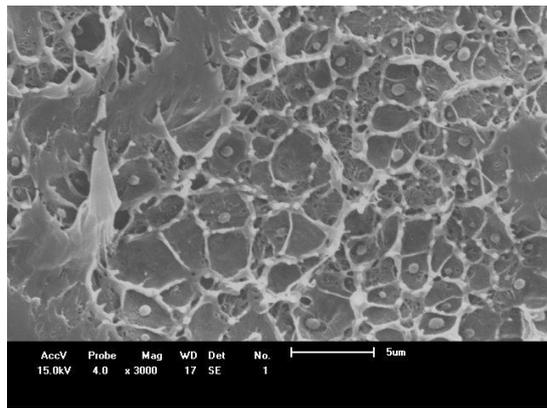
(c)



(d)

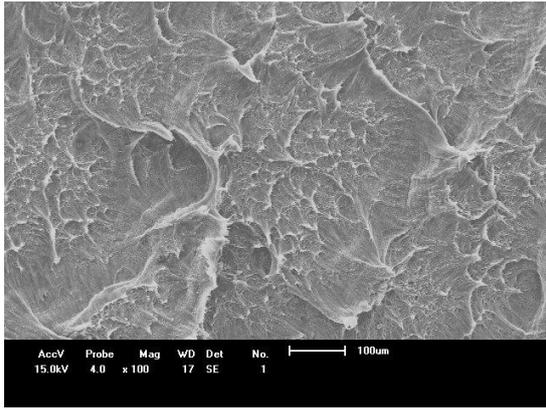


(e)

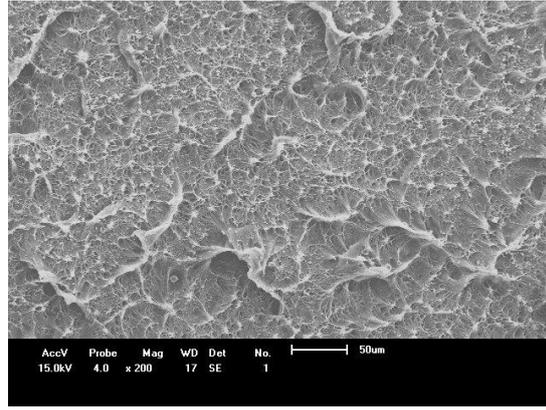


(f)

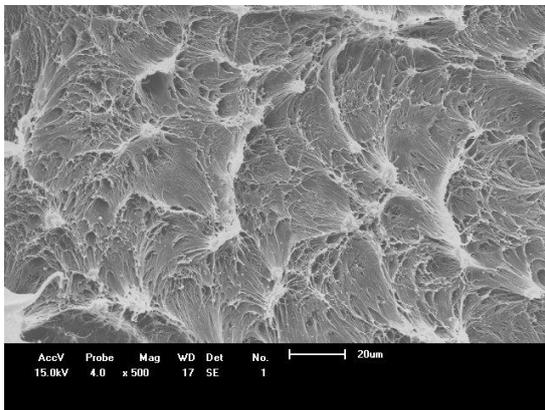
Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (60/40) com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 3000x.



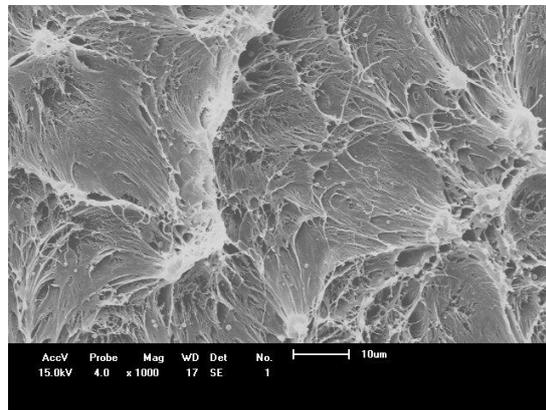
(a)



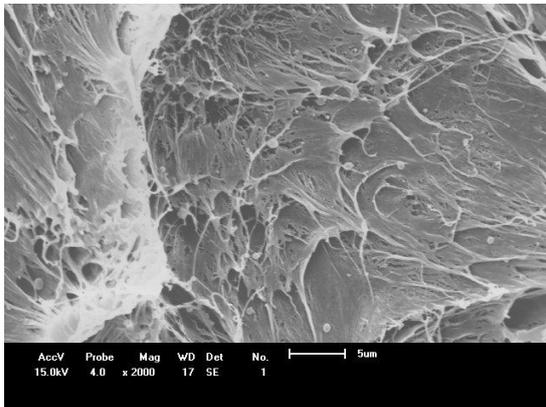
(b)



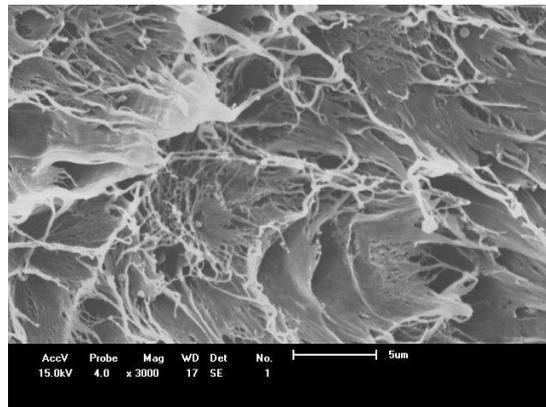
(c)



(d)



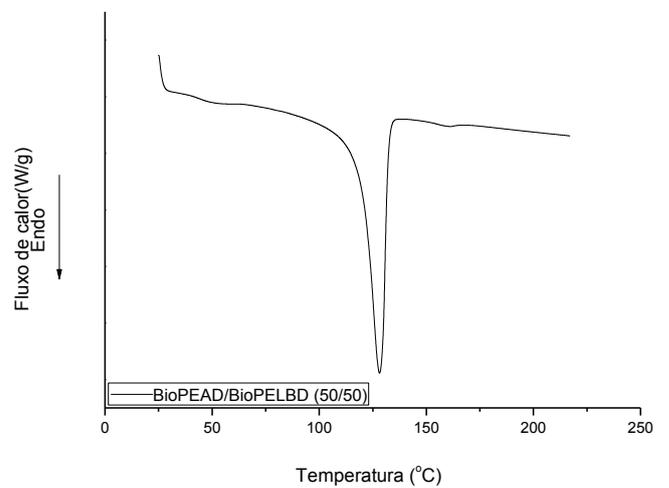
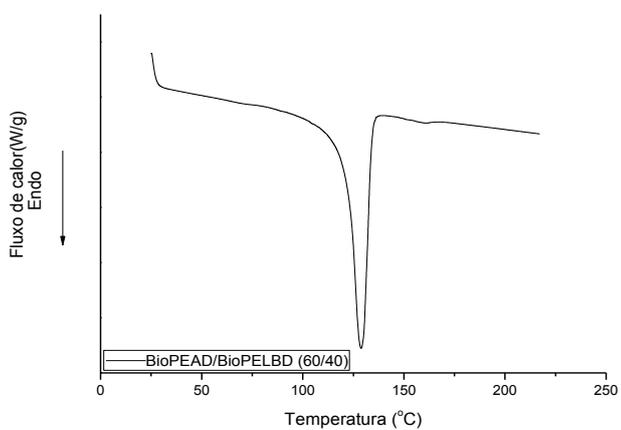
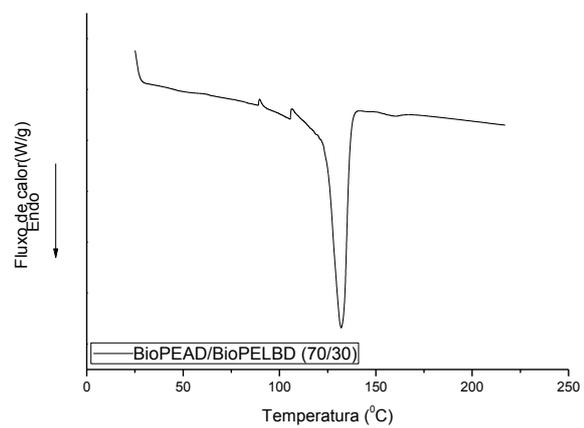
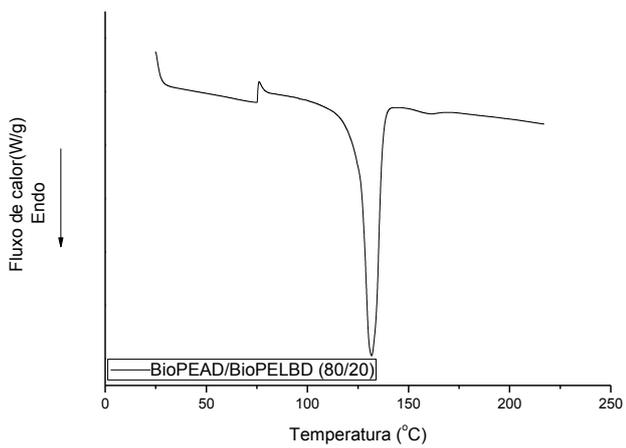
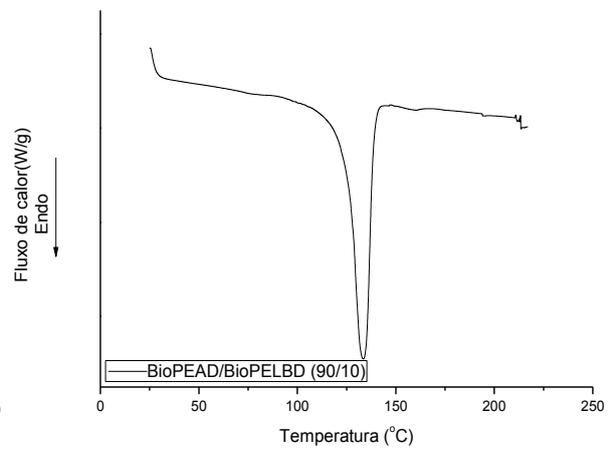
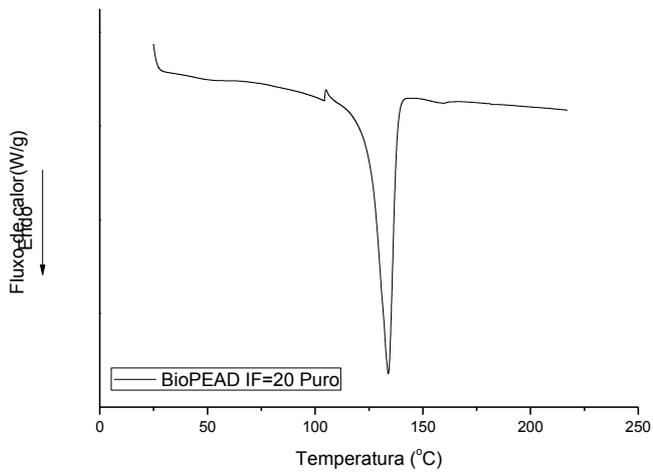
(e)

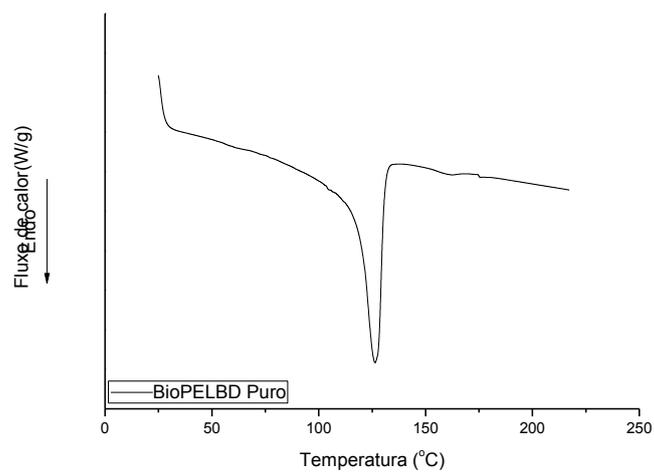
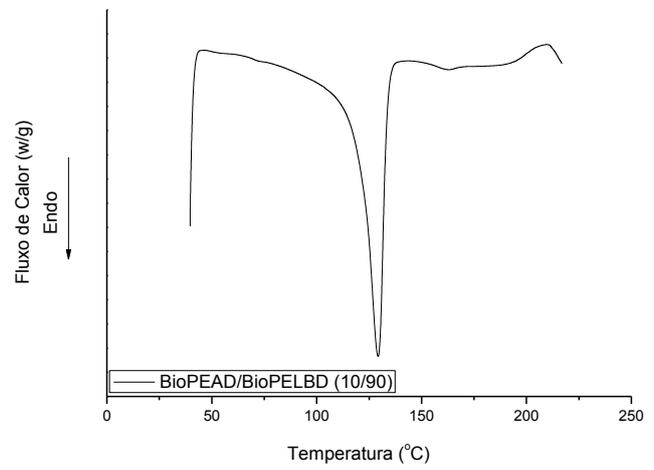
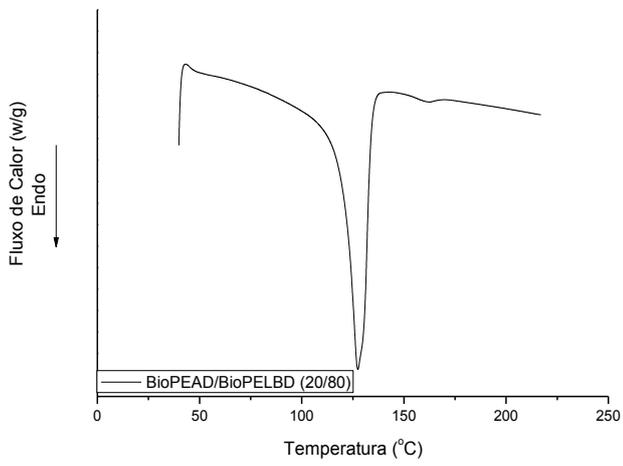
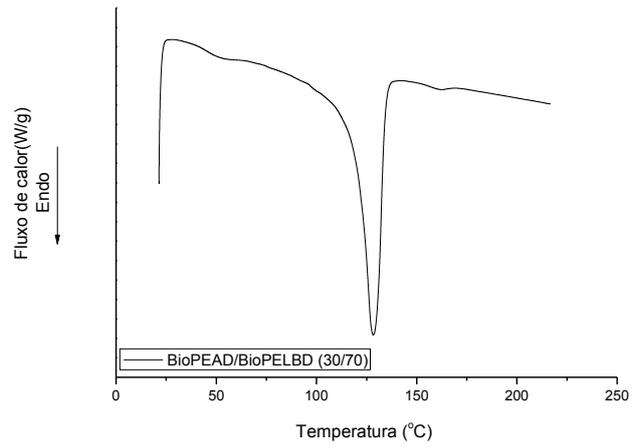
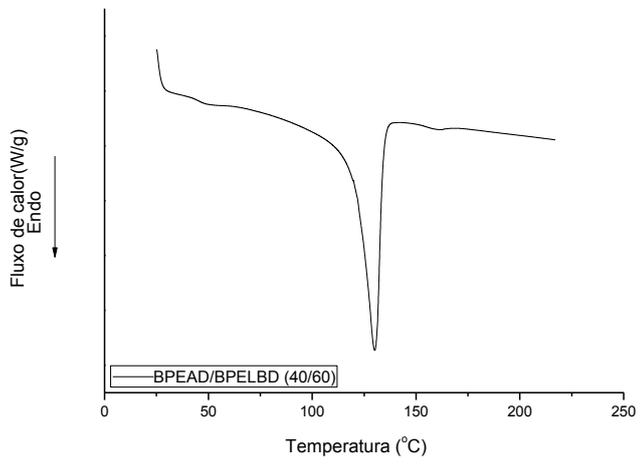


(f)

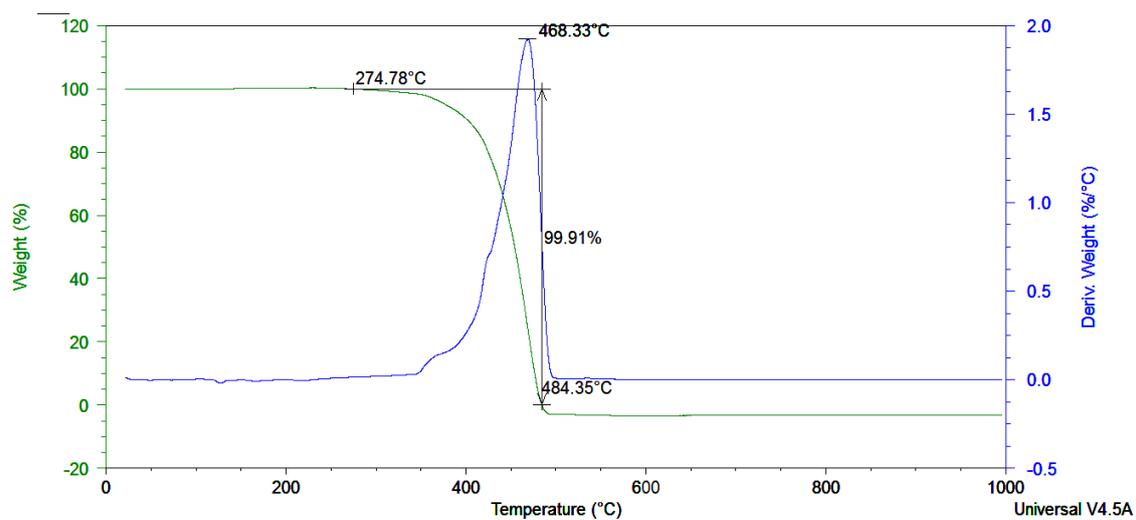
Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda BioPEAD/BioPELBD (50/50) com (a) 100X, (b) 200X, (c) 500x, (d) 1000x, (e) 2000x e (f) 3000x.

## APÊNDICE D- Curvas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

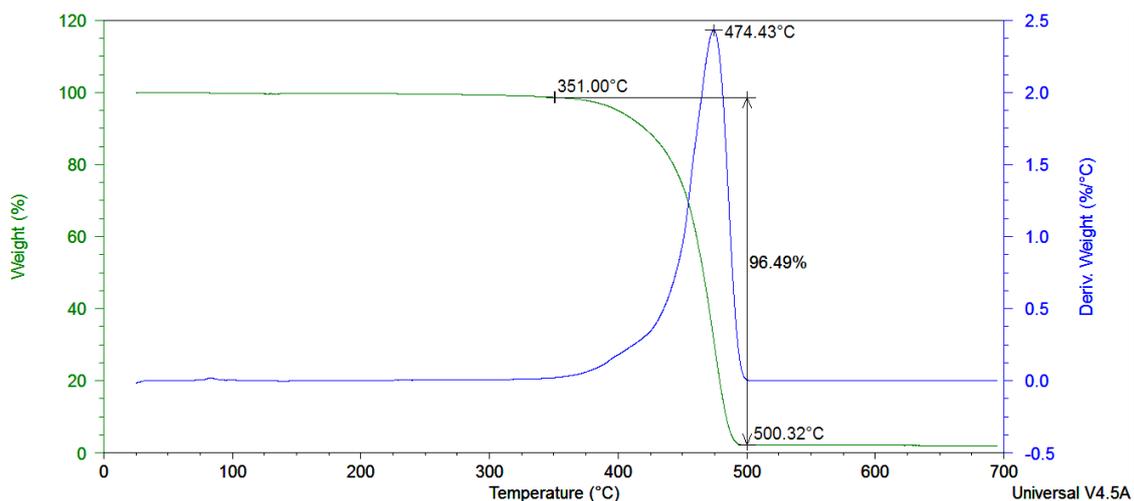




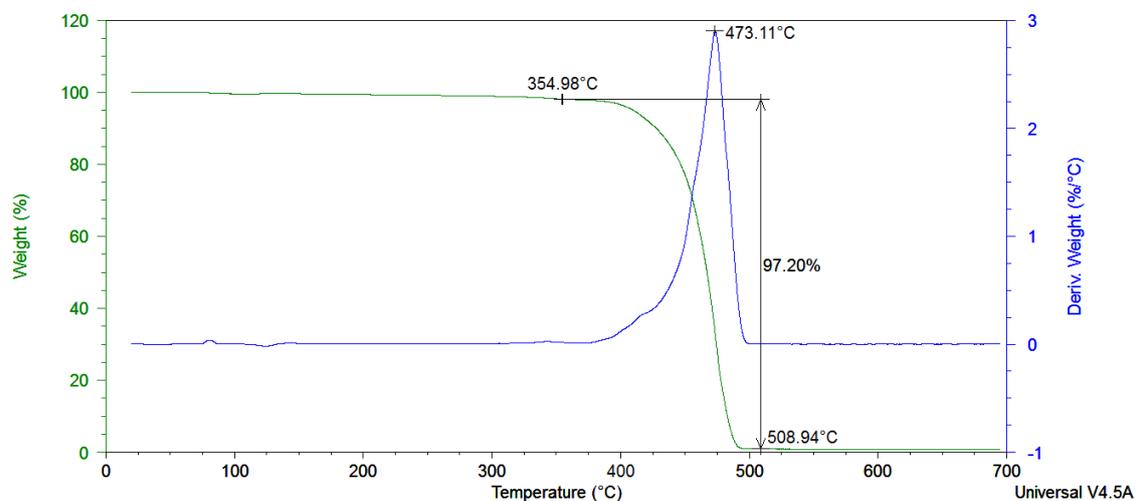
## APÊNDICE E- Análise térmica por Termogravimetria (TG/DTG)



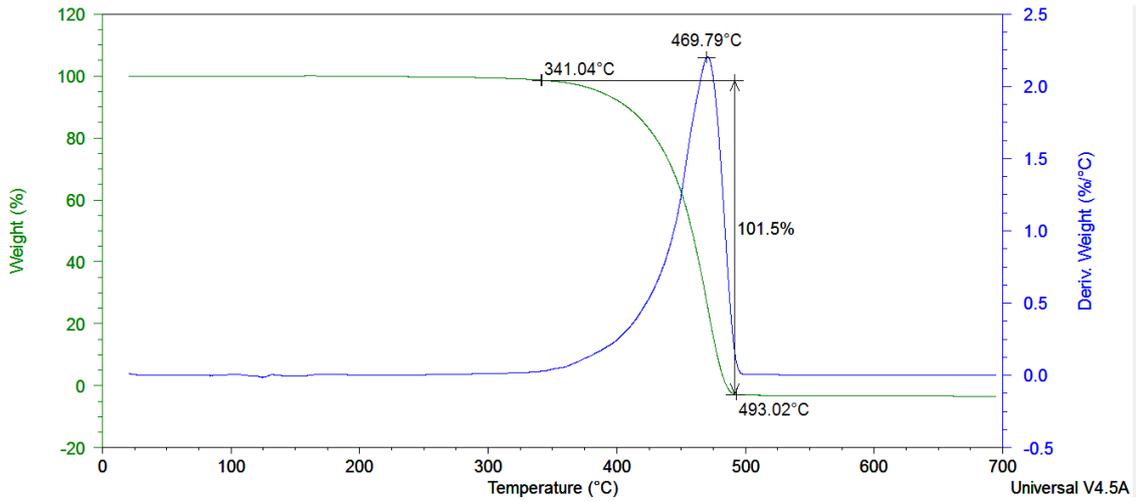
BioPEAD



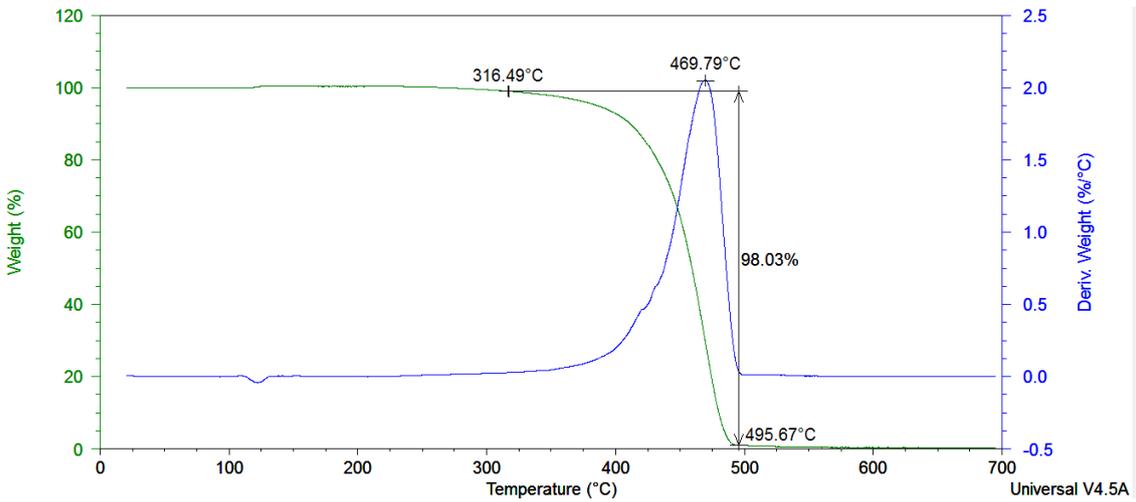
BioPEAD/BioPELBD (90/10)



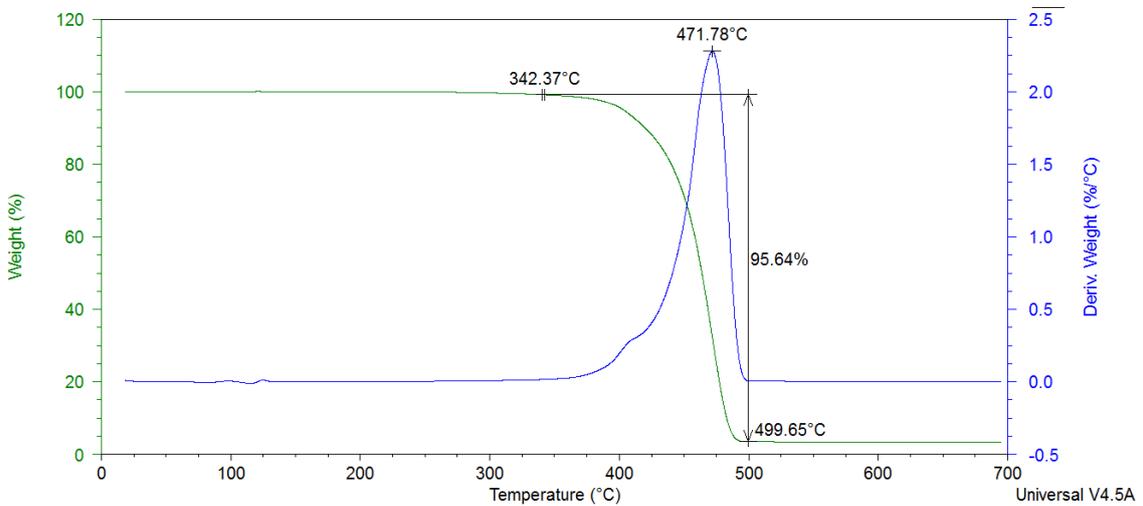
BioPEAD/BioPELBD (80/20)



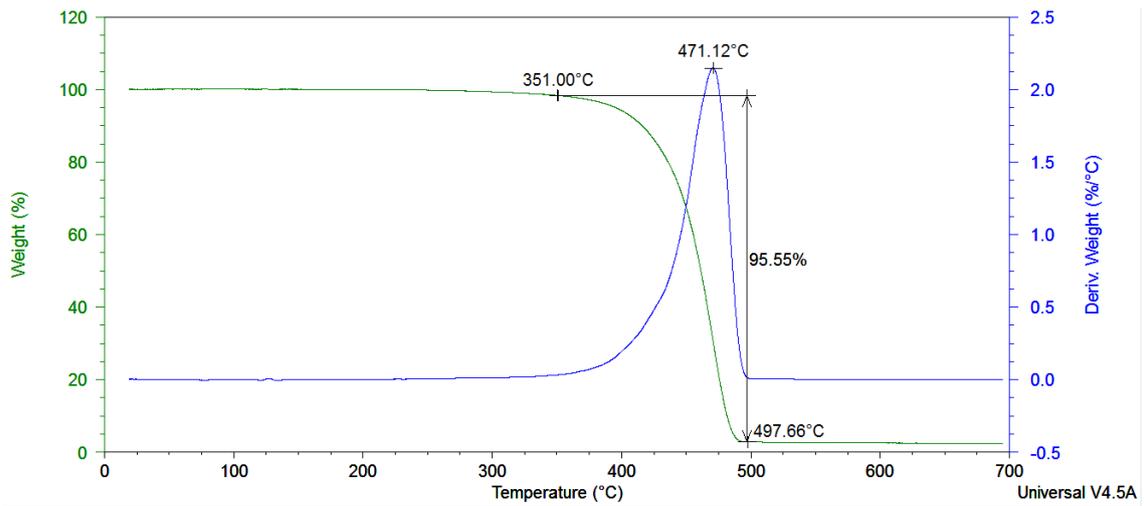
BioPEAD/BioPELBD (70/30)



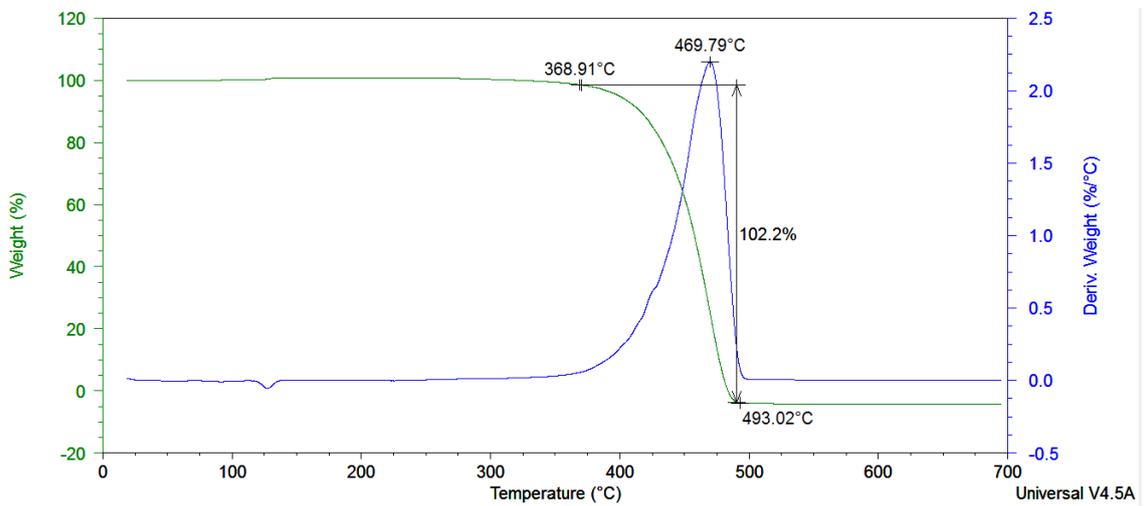
BioPEAD/BioPELBD (60/40)



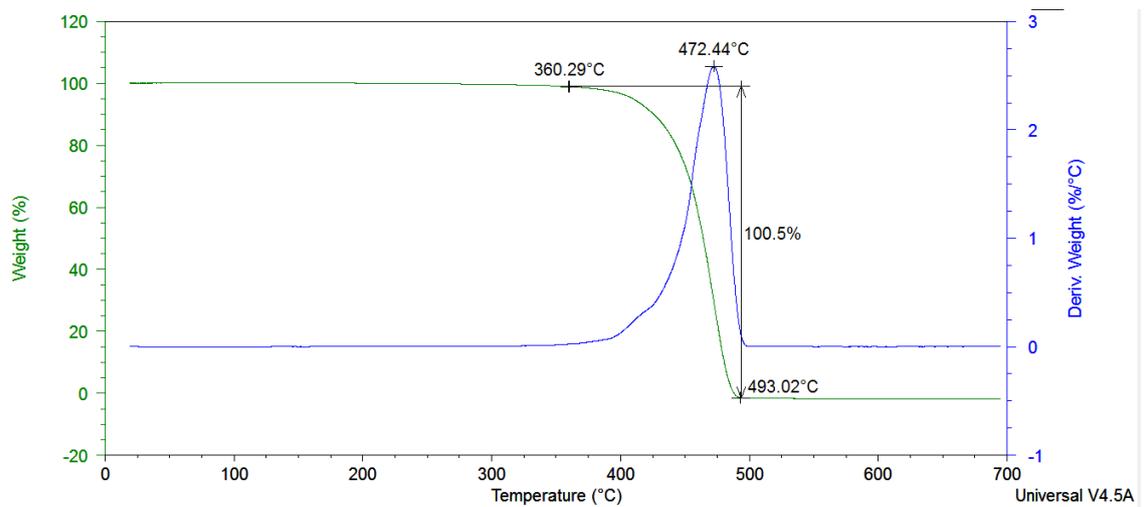
BioPEAD/BioPELBD (50/50)



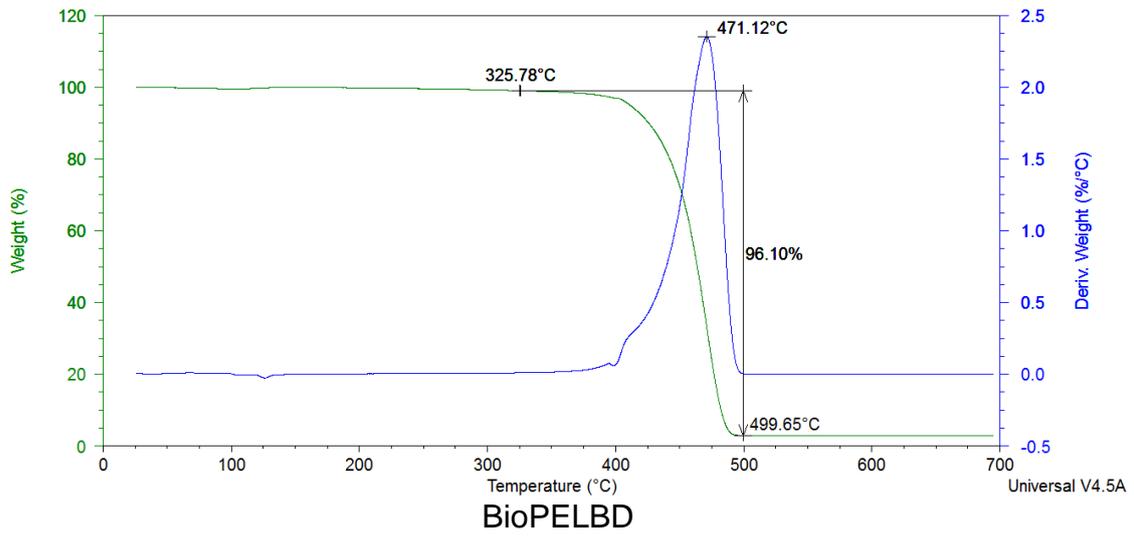
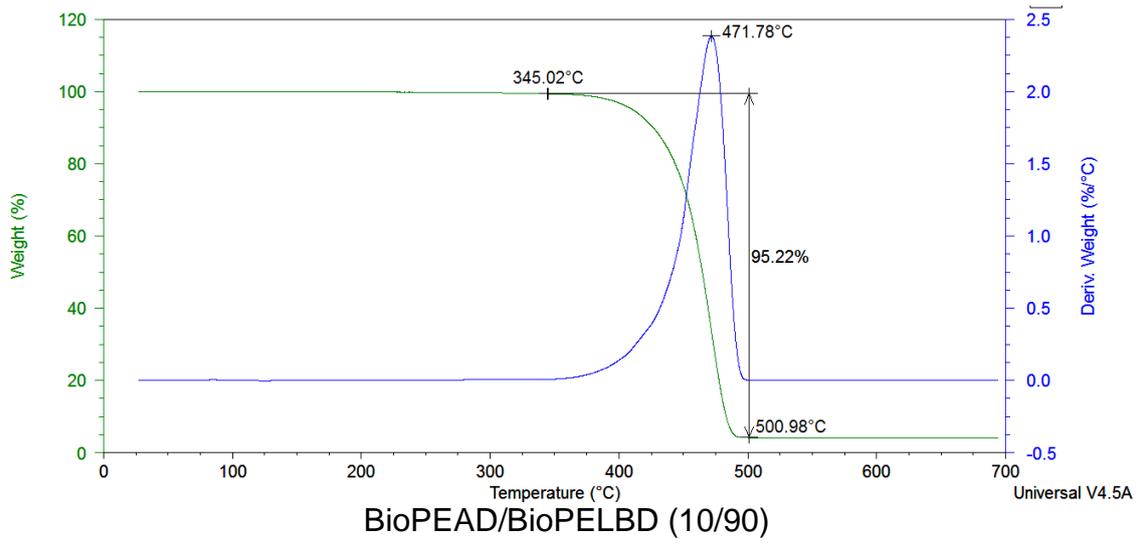
BioPEAD/BioPELBD (40/60)



BioPEAD/BioPELBD (30/70)



BioPEAD/BioPELBD (20/80)



## 10. ANEXOS

### ANEXO A- Ficha Técnica do BioPolietileno de Alta Densidade (BioPEAD)



Folha de Dados  
Revisão 4 (Ago/2012)

#### Polietileno de Alta Densidade SHA7260

##### Descrição:

A resina SHA7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Por ter boa fluidez, apresenta fácil processabilidade e alta produtividade, combinada com elevada rigidez e dureza. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência ao empenamento.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

##### Aplicações:

Baldes e bacias, Brinquedos, Peças de paredes finas, Tampas e Utilidades domésticas.

##### Processo:

Moldagem por Injeção

##### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	20
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,955

##### Propriedades Típicas:

###### Propriedades de Referência de Placa<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	29
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,2
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	25
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental <sup>b</sup>	D 1693 B	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	124
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	74

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

##### Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25087-34-7.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A menos que especificamente indicado, a Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto destinado a aplicações médicas/ farmacêuticas.
8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
9. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

## ANEXO B- Ficha Técnica do BioPolietileno Linear de Baixa Densidade (BioPELBD)



Folha de Dados  
Revisão 2 (Abr/2011)

### Polietileno Linear de Baixa Densidade SLL318

#### Descrição:

A resina SLL318 é um Polietileno Linear de Baixa Densidade, copolímero de **buteno-1**, produzida pelo processo Spherilene. Aplicado para extrusão de filmes por matriz plana com bom balanço de propriedades óticas, mecânicas e ótima processabilidade, além de um baixíssimo nível de gel. Aditivada com antioxidante.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 87%, determinado conforme ASTM D6866.

#### Aplicações:

Filmes esticáveis (stretch); liners; misturas com PEBD e PEAD e embalagens de uso geral.

Outras aplicações: Preparação de blendas para tubos de irrigação; isolamento de fios e cabos XLPE de baixa e média tensão.

#### Processo:

A resina SLL318 deve ser processada em extrusoras adequadas a esse polímero. As condições ótimas de processamento variam de acordo com o tipo de equipamento utilizado, mas os melhores resultados são obtidos com uma temperatura de massa na faixa de 170 a 210 °C.

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	2,7
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,918

#### Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência do Filme<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	30/30
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	1220/1440
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	180/200
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	90
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	120/340
Opacidade	D 1003	%	61
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	19

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão)

ND = Não determinado.

#### Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25087-34-7.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A menos que especificamente indicado, a Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto destinado a aplicações médicas/ farmacêuticas.
8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
9. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
10. Esta resina não contém a substância Bifenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.