

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VINÍCIUS LUIZ DE CARVALHO

EXTRUSÃO REATIVA DA BLENDAS PEAD/PP/PS COM POLÍMEROS PÓS-
CONSUMO COMPATIBILIZADA VIA REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

PONTA GROSSA
2024

VINICIUS LUIZ DE CARVALHO

EXTRUSÃO REATIVA DA BLENDAS PEAD/PP/PS COM POLÍMEROS PÓS-
CONSUMO COMPATIBILIZADA VIA REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

Tese apresentada para obtenção do título
de DOUTOR ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais da Universidade Estadual de
Ponta Grossa, área de Desenvolvimento
e Caracterização de Materiais.

Orientador: Dr. Luís Antonio Pinheiro

PONTA GROSSA
2024

C331 Carvalho, Vinícius Luiz

Extrusão reativa da blenda PEAD/PP/PS com polímeros pós-consumo compatibilizada via reação de Friedel-Cratts
/ Vinícius Luiz Carvalho. Ponta Grossa, 2025.
159 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro.

1. Blenda. 2. Compatibilização. 3. Reologia. 4. Friedel-crafts. 5. Morfologia. I. Pinheiro, Luís Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

VINICIUS LUIZ DE CARVALHO

EXTRUSÃO REATIVA DA BLEND A PEAD/PP/PS COM POLÍMEROS PÓS-
CONSUMO COMPATIBILIZADA VIA REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

Tese apresentada para obtenção do título de DOUTOR ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 10 de setembro de 2024.



Documento assinado digitalmente

LUIS ANTONIO PINHEIRO

Data: 24/03/2025 10:39:17-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Documento assinado digitalmente

SEBASTIAO VICENTE CANEVAROLO JUNIOR

Data: 18/03/2025 11:44:56-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.
Doutor em Tecnologia de Polímeros
Universidade Federal de São Carlos



Documento assinado digitalmente

SONIA FARIA ZAWADZKI

Data: 18/03/2025 16:55:04-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki
Doutora em Química
Universidade Federal do Paraná



Documento assinado digitalmente

JULIANA REGINA KLOSS

Data: 18/03/2025 21:30:49-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Juliana Regina Kloss
Doutora em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Documento assinado digitalmente

ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO

Data: 24/03/2025 09:55:47-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

À minha mãe Neusa e ao meu pai Carlos por acreditarem e suportarem desde sempre esse espírito em constante evolução.

À minha esposa Silmara pelo especial apoio a todos os momentos críticos durante nossa caminhada juntos. E à nossa filha Beatriz, por ainda não compreender, mas auxiliar sempre com sua disposição e energia a minha vontade de crescer.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e esta pelas oportunidades ofertadas em poder fazer o bem sempre.

Ao Professor Luis Antonio Pinheiro pela solicitude, pela paciência e pelo passo firme e amigo que me guiaram por caminhos desconhecidos.

Aos meus pais pela educação primária de formação de caráter e à família, em especial à minha esposa pela contribuição de paciência na elaboração do tempo de trabalho.

Ao Professor Benjamin de Melo Carvalho pela disposição em ajudar sempre quando requisitado às dúvidas do trabalho durante a edificação.

À professora Juliana Regina Kloss pelo espírito jovem e alegre com que nos disponibilizou bens materiais e amparo em todas as nossas incertezas.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o início dessa empreitada científica.

*Experiência não testada é adorno que não
merece confiança. Conhecimento não aplicado
é informação que ignora a finalidade.*

(Joanna de Ângelis/Divaldo Pereira Franco)

RESUMO

Uma reação de compatibilização *in situ* é proposta para a blenda polimérica pós-consumo das poliolefinas polietileno de alta densidade e polipropileno contendo poliestireno, utilizando o processo de extrusão reativa. Nesta abordagem, grupos alquila são enxertados nos anéis aromáticos do poliestireno por meio da reação química de Friedel-Crafts. A síntese do agente compatibilizante gerado durante o processo de mistura dos polímeros foi comprovada em trabalho anterior. Esse trabalho, por conseguinte, apresenta uma rota de compatibilização voltada para a reciclagem dos polímeros, aplicável às frações pós-consumo, especificamente a mistura de polietileno com polipropileno. O estudo apresenta, portanto, duas questões em relação ao problema: a viabilidade de obter misturas poliméricas compatibilizadas a partir de polímeros degradados durante o processo contínuo de extrusão, e a identificação dos pontos críticos para que a rota seja adequada à fração de polímeros pós-consumo. Para o primeiro aspecto, o mecanismo de síntese proposto foi aplicado a polímeros com degradação controlada, induzida pelo próprio equipamento de extrusão. As caracterizações realizadas abrangeram a avaliação do nível de degradação, o estado morfológico resultante da síntese e o comportamento mecânico, ensaios de tração e impacto, com foco nos efeitos associados à presença do agente compatibilizante. As blendas reativas resultantes demonstraram uma melhora na interação interfacial, evidenciada pelo aumento da viscosidade complexa e do módulo de armazenamento, em comparação à blenda física. A morfologia revelou o efeito de emulsificação do agente de compatibilização, além de alterações no padrão de encapsulamento da fase dispersa, indicando mudanças nas afinidades termodinâmicas entre as fases. Em relação ao segundo aspecto, a compatibilização reativa foi aplicada a polímeros pós-consumo provenientes da coleta seletiva urbana. O nível de degradação destes foi avaliado por meio de análises reológicas, correlacionando a massa molar à viscosidade zero de cisalhamento e de índice de fluidez. A blenda resultante foi investigada em relação à natureza dos grupos enxertados via solubilização e calorimetria exploratória diferencial. As modificações morfológicas decorrentes do enxerto também foram exploradas. A presença do agente compatibilizante foi avaliada por alterações no comportamento reológico e nas propriedades mecânicas de tração, correlacionadas com análises mecânicas oscilatórias. A análise reológica dos conjuntos reativos não indicou a presença de agentes de compatibilização. A comparação entre os conjuntos estudados revelou uma maior interação interfacial com o uso de poliestireno de cadeias menores. Houve preferência de enxerto nas cadeias do poliestireno pelos segmentos alquila secundários das cadeias do PEAD demonstrada pela calorimetria exploratória junto ao resultado da solubilização. A morfologia evidenciou degradação dos polímeros resultante da reação de compatibilização. Os ensaios mecânicos revelaram o efeito degradativo do processo de compatibilização, que resultou na perda de massa das fases de polipropileno e poliestireno simultaneamente ao processo de compatibilização.

Palavras-chaves: Compatibilização, Friedel-Crafts, Morfologia, Reativa, Reologia.

ABSTRACT

An in situ compatibilization reaction is proposed for the post-consumer polymer blend of the polyolefins high-density polyethylene and polypropylene containing polystyrene, using the reactive extrusion process. In this approach, alkyl groups are grafted onto the aromatic rings of the polystyrene through the Friedel-Crafts chemical reaction. The synthesis of the compatibilizing agent generated during the polymer mixing process was proven in a previous work prior to this thesis. This work, therefore, presents a compatibilization route aimed at plastic recycling, applicable to post-consumer polymer fractions, specifically the polyethylene and polypropylene blend. The study thus presents two key issues regarding the problem: the feasibility of obtaining compatibilized polymer blends from polymers degraded during the continuous extrusion process, and the identification of critical points that require improvement to make the route suitable for post-consumer polymer fractions. For the first aspect, the proposed synthesis mechanism was applied to polymers with controlled degradation induced by the extrusion equipment itself. The characterizations conducted included the assessment of the degradation level, the morphological state resulting from the synthesis, and the mechanical behavior in tensile and impact tests, focusing on the effects associated with the presence of the compatibilizing agent. The resulting reactive blend demonstrated an improvement in interfacial interaction, evidenced by the increase in complex viscosity and storage modulus compared to the physical blend. The morphology revealed the emulsifying effect of the compatibilizing agent, as well as changes in the encapsulation pattern of the dispersed phase, indicating alterations in the thermodynamic affinities between the phases. Regarding the second aspect, reactive compatibilization was applied to real post-consumer polymers obtained from urban selective collection. The degradation level of these polymers was assessed through rheological analyses, correlating molecular weight with zero-shear viscosity and melt flow index. The resulting blend was investigated regarding the nature of the grafted groups through solubilization and differential scanning calorimetry. The morphological modifications resulting from the grafting were also explored. The presence of the compatibilizing agent was assessed through changes in rheological behavior and tensile mechanical properties, correlated with oscillatory mechanical analyses. Additionally, the thermal properties were examined through analytical and kinetic analysis. The rheological analysis of the reactive sets did not indicate the presence of compatibilizing agents. The comparison between the studied sets revealed greater interfacial interaction with the use of shorter-chain polystyrene. There was a preference for grafting onto the polystyrene chains by the secondary alkyl segments, as demonstrated by differential scanning calorimetry alongside the solubilization results. The morphology evidenced degradation resulting from the compatibilization reaction. The mechanical and thermal tests revealed the degradative effect of the compatibilization process, which resulted in mass loss of the polypropylene and polystyrene phases simultaneously with the compatibilization process.

Key-words: Compatibilization, Friedel-Crafts, Morphology, Reactive, Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito potencial nas propriedades de blendas com variação da composição.	24
Figura 2 - Energia livre de mistura em uma temperatura abaixo da temperatura crítica.	28
Figura 3 - Diagrama de Estruturas de Fase Ternária em Equilíbrio.....	31
Figura 4 - Equilíbrio morfológico para sistemas poliméricos ternários com duas fases majoritárias, B e C, e uma fase dispersa A. Os casos a) a c) descrevem o completo molhamento (encapsulamento), onde a fase A se localiza dentro da respectiva região B, C ou entre B e C. No caso d), observa-se molhamento parcial com linha de contato entre as 3 fases.	32
Figura 5 - Vias catiônicas para a degradação do PS em reação com a espécie protonada derivada do complexo com o catalisador.....	38
Figura 6 - Clivagem beta	38
Figura 7 - Função viscosidade do fundido de polímeros sem cargas e sem ligações cruzadas	44
Figura 8 – Ilustração do comportamento do COP ('crossover point') durante teste de varredura de frequência.....	46
Figura 9 - Representação esquemática do processo de extrusão reativa	52
Figura 10 - Diagrama das interações entre os parâmetros de processo da extrusão reativa	54
Figura 11 – Resumo das reações: (a) substituição eletrofílica comum e (b) substituição eletrofílica de Friedel-Crafts.....	56
Figura 12 – Mecanismo da reação de Friedel-Crafts.....	58
Figura 13 - Reação geral da síntese dos copolímeros enxertados com segmentos de PEAD e de PP	64
Figura 14 - Mecanismo detalhado para a síntese dos copolímeros enxertados.....	65
Figura 15 - Fluxograma de processamento para as blendas contendo polímeros com degradação controlada	73
Figura 16 - Fluxograma de processamento para as blendas contendo polímeros pós-consumo	74
Figura 17 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros virgens.	80

Figura 18 - Viscosidade complexa das poliolefinas virgens processadas em monorroscas.....	81
Figura 19 - Viscosidade complexa do PS virgem processado em monorroscas	82
Figura 20 - Comparativo do comportamento viscoso dos polímeros com degradação controlada	82
Figura 21 - Viscosidade complexa no ensaio dinâmico oscilatório do conjunto SET 1 (40/40/20).	83
Figura 22 - Módulo de armazenamento, G' , do conjunto SET 1 (40/40/20).....	84
Figura 23 - Comportamento morfológico para o conjunto SET 1 (40/40/20) com polímeros com degradação controlada.....	86
Figura 24 - Energia absorvida no impacto para o conjunto SET 1 (40/40/20).	89
Figura 25 – Comportamento da viscosidade das poliolefinas pós-consumo.	92
Figura 26 - Correlação do ponto de cruzamento dos módulos (de armazenamento e perda) para as poliolefinas de origem pós-consumo com os polímeros virgens.	95
Figura 27 - Espectros de infravermelho de poliestireno proveniente de flake e isopor	96
Figura 28 - Destaque das curvas DSC no aquecimento para os poliestirenos oriundos do flake e do isopor.....	97
Figura 29 - Comportamento viscoso dos poliestirenos de origem pós-consumo e virgem.....	98
Figura 30 - Correlação do 'crossover point' para os poliestirenos	99
Figura 31 - Comparação do comportamento viscoso dos polímeros pós-consumo	99
Figura 32 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD pós-consumo no conjunto SET 2 (80/00/20).	104
Figura 33 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD e PP pós-consumo no conjunto SET 3 (00/80/20).	106
Figura 34 - Espectro de infravermelho do polipropileno (PP) pós-consumo com a presença de PEAD como contaminante.	107
Figura 35 - Curvas DSC para os picos de cristalização das fases PEAD e PP presente na amostra PP pós-consumo.....	108
Figura 36 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD e PP no conjunto SET 5 (45/45/10).	109

Figura 37 - Curva DSC para o pico de cristalização para as fases PEAD presente no terpolímero.....	111
Figura 38 – Ensaio de varredura de frequência para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5), SET 5 (45/45/10) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).....	112
Figura 39 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).	114
Figura 40 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade complexa para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10) na análise do efeito da quantidade de catalisador.....	115
Figura 41 – Comportamento da viscosidade complexa para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10) indicando a ausência de alteração na viscosidade devido ao aumento da fase PS.	116
Figura 42 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade para os conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2}).	117
Figura 43 – Compilação para o módulo de armazenamento, G', dos conjuntos contendo 0,3% de catalisador.....	118
Figura 44 - Estrutura morfológica do PEAD e PP pós-consumo.	119
Figura 45 – Comportamento morfológico para o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).....	120
Figura 46 - Comportamento morfológico para o conjunto SET 5 (45/45/10).	123
Figura 47 - Análise morfológica detalhada dos conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10), com ênfase nas interfaces entre fases.....	124
Figura 48 – Comportamento morfológico para o conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).	126
Figura 49 - Comportamento morfológico do conjunto SET 7 (85,5/9,5/5).....	127
Figura 50 – Comportamento morfológico do conjunto SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2}).	128
Figura 51 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).	130
Figura 52 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 5 (45/45/10).	132
Figura 53 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos homopolímeros (polímeros virgens) obtidas via fichas técnicas dos fabricantes, Braskem e Innova.....	69
Tabela 2 - Composição experimental das blendas físicas e reativas	71
Tabela 3 - Amostras caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura	77
Tabela 4 - Resultado do ensaio de impacto para as composições do conjunto SET 1 (40/40/20).	88
Tabela 5 – Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 1 (40/40/20).	91
Tabela 6 - Valores para viscosidade zero de cisalhamento e massa molar aproximada	93
Tabela 7 - Índice de fluidez das poliolefinas virgens (referência para extrusão e injeção) e material reciclado	95
Tabela 8 - Índice de fluidez para as blendas reativas pós-consumo.	101
Tabela 9 - Resultados quantitativos da solubilização dos conjuntos SET 2 (80/00/20), SET 3 (00/80/20) e SET 5 (45/45/10).	103
Tabela 10 - Temperatura de fusão, <i>T_{fusão}</i> e entalpia de fusão, <i>ΔH_{fusão}</i> , do conjunto SET 2 (80/00/20) e do respectivo copolímero extraído.	105
Tabela 11 - Temperatura do(s) pico(s) de fusão, <i>T_{fusão}</i> e entalpias de fusão, <i>ΔH_{fusão}</i> do conjunto SET 3 (00/80/20) e do respectivo terpolímero extraído.....	106
Tabela 12 - Temperatura do(s) pico(s) de fusão, <i>T_{fusão}</i> e entalpias de fusão, <i>ΔH_{fusão}</i> , do conjunto SET 5 (45/45/10) e do terpolímero extraído	110
Tabela 13 - Resumo das variáveis para o cálculo da fração em peso dos segmentos poliolefínicos no compatibilizante presente na blenda BR5-03.....	111
Tabela 14 - Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).	130
Tabela 15 - Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 5 (45/45/10).	133
Tabela 16 - Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).....	134
Tabela 17 - Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).	136

Tabela 18 - Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 5 (45/45/10).....	137
Tabela 19 - Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDP – Blendas com desvio positivo
BDN – Blendas com desvio negativo
BDNP – Blendas com desvios não positivos (mistos)
COP – *Crossover point*
DMAEMA - Dimetilaminoetil metacrilato
F-C – Friedel-Crafts
FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy
G' – Módulo de armazenamento
G'' – Módulo de perda
 G_c – Módulo no COP
LCST – *Low Critical Solution Temperature*
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PET - Politereftalato de etileno
PMMA – Poli (metacrilato de metila)
PS – Poliestireno
PSAI – Poliestireno de alto impacto
PVC - Policloreto de vinila
TMS - Tetrametilsilano
UCST – *Upper Critical Solution Temperature*
GPC – Cromatografia de permeação em gel

LISTA DE SÍMBOLOS

A_i – área interfacial
 E – energia de ativação
 K – constante de viscosidade
 m – consistência
 N – nº de interfaces
 p – índice de pseudoplasticidade
 P – função reológica
 T_g - temperatura de transição vítrea
 V_i - volume das fases homogêneas i
 w – frequência senoidal de cisalhamento
 w_c – frequência no COP
 α – fração de composta
 ΔG_{mix} - energia livre de Gibbs de mistura
 $\Delta H_{fusão/cristalização}$ - entalpia de fusão ou cristalização
 ΔH_{mix} – variação de entalpia de mistura
 ΔS_{mix} - variação de entropia de mistura
 γ_{ij} – tensão interfacial entre i e j
 η – viscosidade de cisalhamento
 n – nº de componentes da blenda
 η_i – nº partículas da fase homogênea
 η^* – viscosidade complexa
 η_0 – viscosidade zero de cisalhamento
 $\eta(\dot{\gamma})$ – viscosidade em função da taxa de cisalhamento
 $|\eta^*(w)|$ – magnitude da viscosidade complexa
 ϕ_l – concentração de inversão de fase (ponto de percolação)
 ϕ_i – fração em peso de constituinte semi-cristalino
 $X_{c,i}$ – grau de cristalinidade do componente i
 λ_i – coeficientes de tensão interfacial
 μ_i – potencial químico
 ν_i – nº de moles
 Λ_{ij} – coeficiente de espalhamento

ϕ_i - fração volumétrica do componente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	DESCRIÇÃO DO PROBLEMA DE ESTUDO	18
1.2	OBJETIVO DO PROJETO DE PESQUISA	21
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	BLENDA POLIMÉRICA	23
2.1.1	Termodinâmica de blendas	26
2.1.2	Morfologia em blendas ternárias	29
2.2	DEGRADAÇÃO	33
2.3	REOLOGIA DE BLENDA IMISCÍVEIS	38
2.3.1	Reologia na avaliação da degradação	43
2.4	COMPATIBILIZAÇÃO	47
2.4.1	Compatibilização reativa	49
2.5	EXTRUSÃO REATIVA	51
2.6	A REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS	56
2.7	BLENDA POLIMÉRICA VIA REAÇÃO FRIEDEL-CRAFTS	58
2.8	REAÇÃO DE SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS ENXERTADOS	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	69
3.2	COMPOSIÇÕES DAS BLENDA POLIMÉRICAS	70
3.3	PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS	71
3.3.1	Degradação Controlada	71
3.3.2	Processamento das blendas contendo polímeros com degradação controlada	72
3.3.3	Processamento das blendas contendo polímeros pós-consumo	73
3.3.4	Processamento das blendas binárias contendo polímeros pós-consumo	74
3.4	CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA PREPARADAS	74
3.4.1	Análise reológica	74
3.4.2	Análise morfológica	75
3.4.3	Solubilização	76
3.4.3.1	<i>Análise do material extraído por calorimetria exploratória diferencial e Infravermelho por transformada de Fourier</i>	<i>77</i>
3.4.4	Análises mecânicas	78
3.4.4.1	<i>Ensaio de tração</i>	<i>78</i>
3.4.4.2	<i>Ensaio de impacto</i>	<i>79</i>
3.4.4.3	<i>DMA – Análise dinâmico mecânica</i>	<i>79</i>
3.4.5	Índice de Fluidez	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	BLENDA TERNÁRIA A PARTIR DOS POLÍMEROS COM DEGRADAÇÃO CONTROLADA	80
4.1.1	Caracterização dos polímeros com degradação controlada	80

4.1.2	Avaliação do comportamento reológico	83
4.1.3	Aspecto morfológico	85
4.1.4	Comportamento mecânico – Impacto	87
4.1.5	Comportamento mecânico – Tração	89
4.2	BLENDAS TERNÁRIAS A PARTIR DOS POLÍMEROS PÓS-CONSUMO	91
4.2.1	Caracterização dos polímeros pós-consumo	91
4.2.2	Característica de processo – Índice de fluidez.....	100
4.2.3	Avaliação nos segmentos alquila enxertados	102
4.2.4	Comportamento reológico.....	112
4.2.5	Comportamento morfológico.....	118
4.2.6	Comportamento mecânico – Tração	129
4.2.7	Comportamento dinâmico-mecânico – DMA.....	135
5	CONCLUSÃO	141
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	142
	REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA DE ESTUDO

A produção mundial de polímeros subiu de 1,5 milhões de toneladas, em 1950, para 400 milhões de toneladas em 2022, sendo que 8,9% desse montante atualmente tem origem em material pós-consumo ¹. A América Latina é responsável por 4% desse volume ². As poliolefinas, polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), representaram, em 2021, 43% da fração consumida de polímeros ³.

A crescente produção de polímeros é também uma fonte significativa de geração de resíduos, causando danos ambientais quando esses materiais são dispostos de maneira inadequada ⁴. A reutilização de materiais plásticos é, atualmente, um fator importante para a sustentabilidade tecnológica, pois promove a redução do desperdício, alinha-se ao conceito de economia circular e diminui a demanda por plásticos virgens. A inovação tecnológica, impulsionada pela pesquisa, abre novas oportunidades e aumenta a viabilidade do uso de plásticos pós-consumo.

Dentre os resíduos sólidos poliméricos, 80% são constituídos por termoplásticos, principalmente as poliolefinas, com consequente potencial para uma reciclagem tecnológica ⁵. A tecnologia atualmente empregada na reciclagem dos termoplásticos é ineficiente, com a recuperação de apenas 5% do valor material reciclado, resultando em um passivo econômico de 95% (US\$ 100 bilhões) do valor material a cada 50 milhões de toneladas consumidas anualmente ⁶.

Os polímeros pós-consumo, assim como os resíduos poliméricos, são considerados commodities e são objeto de diversos estudos que abrangem desde a degradação até a produção de blendas e compósitos. Esses estudos visam à reutilização e reintegração desses materiais na cadeia produtiva dos plásticos. Os motivos para a multiplicidade de estudos vão desde os custos de obtenção da matéria-prima polimérica para fabricação de novos materiais até políticas de sustentabilidade e os diversos benefícios sociais que impactam os trabalhadores da cadeia produtiva de materiais reciclados ^{7; 8; 9}.

Uma das melhores opções para o gerenciamento dos resíduos sólidos poliméricos é a reciclagem, que reduz o volume e os problemas causados ^{10; 11}. A reciclagem mecânica dos polímeros, por si só, não é suficiente para torna-los

competitivos em nível de eficiência comercial em comparação com os polímeros virgens ¹². Outros impedimentos estão relacionados aos custos do processo de separação de resíduos pós-consumo, às correções necessárias devido à degradação e à redução dos contaminantes. O principal motivo pelo qual a maioria dos polímeros reciclados não pode ser utilizada para a aplicação original para a qual foram desenvolvidos é que eles frequentemente estão na forma de mistura de diferentes materiais, o que explica a baixa taxa de reciclagem ¹¹.

Dentre os motivos para as propriedades mecânicas da mistura de resíduos poliméricos serem inadequadas é a incompatibilidade entre as fases dos componentes constituintes ¹³. As poliolefinas, em especial, apresentam baixa miscibilidade e alta tensão interfacial, apesar da similaridade entre as cadeias carbônicas e da proximidade dos parâmetros de solubilidades. Além disso, tanto o reprocessamento mecânico – que envolve degradação termo-oxidativa – quanto os problemas causados pelo processo logístico dos materiais poliméricos pós-consumo – relacionados ao intemperismo – contribuem para o baixo desempenho estrutural.

14; 15

Para resolver essas deficiências, são realizados esforços no sentido de obter resultados eficientes na forma de blendas poliméricas. Estas se estabilizam pela reformulação da morfologia por uma adequada adesão interfacial durante o processo de compatibilização.

A compatibilização é o processo responsável por modificar as características interfaciais de polímeros imiscíveis com o objetivo de formar blendas poliméricas. Essas blendas apresentam certo grau de interação interfacial entre os constituintes, resultante em propriedades mecânicas otimizadas. O processo pode ser realizado de duas maneiras: pela adição de agentes compatibilizantes, produzidos em uma etapa isolada, ou pela produção desses agentes durante o processamento da mistura, *in-situ*. A segunda abordagem é a rota de compatibilização escolhida neste trabalho, pois oferece agilidade operacional na indústria e maior viabilidade econômica para o possível beneficiamento polimérico em larga escala. Com esses aspectos por perspectiva, adota-se o processo de extrusão monorroscas para a compatibilização *in situ*, uma vez que a grande maioria dos reprocessamentos das poliolefinas, PEAD e PP, pós-consumo utiliza sistemas simples de extrusão.

A reação de Friedel-Crafts (F-C) quando aplicada junto às poliolefinas, por meio de um processo de compatibilização reativa com a participação do poliestireno

(PS), é uma rota pouco explorada na literatura para suprir deficiências na mistura desses polímeros. As estruturas químicas dos polímeros não possuem grupos funcionais que permitam a interação direta para a formação de agentes de compatibilização. A reação de reação de Friedel-Crafts utiliza os anéis aromáticos do PS para, por meio de alquilação, introduzir segmentos alquila nesses e produzir agentes de compatibilização enxertados.

Existem trabalhos científicos que relatam a mistura de poliolefinas com poliestireno por meio da compatibilização reativa utilizando a reação de F-C ^{16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24}. Esses estudos têm em comum o uso de uma única poliolefina em combinação com o poliestireno, formando uma blenda binária, e método de compatibilização empregado. Os estudos forneceram a base para o desenvolvimento de uma blenda ternária, na qual poliolefinas – PEAD e PP – foram misturadas com o poliestireno através da compatibilização reativa de F-C, utilizando um equipamento de mistura (Haake). ²⁵.

As características finais de uma blenda, como a morfologia e as propriedades mecânicas, dependem da compatibilidade, que, por sua vez, determina a adesão e a condição interfacial da mistura ²⁶. A morfologia, em particular, ganha destaque, pois as propriedades mecânicas e o comportamento reológico no estado fundido são influenciados pelo arranjo morfológico. Esses fatores, sofrerão alterações conforme o grau de compatibilização muda.

A morfologia, influenciada pela natureza química das interfaces, controlará as propriedades físico-químicas de um sistema polimérico multicomponentes ^{27; 28; 29}. Portanto, conhecer e controlar esses parâmetros são importantes para prever a morfologia da blenda. Modelos fenomenológicos que descrevem a morfologia de blendas ternárias com base nas tensões interfaciais são examinados como uma abordagem qualitativa na análise das estruturas morfológicas resultantes do processo de compatibilização.

Há arranjos morfológicos típicos nos quais as fases de PEAD e PP formam uma matriz cocontínua com o PS atuando como domínios dispersos. Esses arranjos podem ser classificados em duas morfologias principais: encapsulada e com fases separadas. Na morfologia encapsulada, o domínio disperso é envolvido por uma das fases cocontínuas. Com a redução das tensões interfaciais, provocada pela presença de um compatibilizante, surge a morfologia com fases separadas, onde as fases se formam distintamente, mas com algum tipo de interação. O equilíbrio entre

essas fases depende do comportamento dos agentes copolimerizados formados durante a compatibilização reativa e localizados preferencialmente nas interfaces^{30; 31}.

As propriedades reológicas da blenda, assim como o comportamento mecânico, desempenham um papel fundamental em sua análise. Em estudos que correlacionam a adesão interfacial adequada e as estruturas morfológicas, o comportamento reológico é utilizado para estudar o processo de compatibilização^{32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42}.

Embora a literatura apresente um número limitado de estudos sobre essa metodologia, os trabalhos existentes evidenciam a capacidade da reação de F-C em gerar agentes de compatibilização. Essa possibilidade, pouco explorada, para a compatibilização dos pares poliolefinas/PS *in situ*, consiste em utilizar o anel aromático do PS como sítio ativo para reação. A substituição eletrofílica de um hidrogênio do anel aromático por uma olefina pode ser realizada na presença de um ácido de Lewis forte, seguindo o caminho da alquilação de F-C^{16; 43}. Outro indício apresentado pelos estudos é a possibilidade de utilização dessa rota a materiais poliméricos pós-consumo.

A aplicação da rota de compatibilização via reação de Friedel-Crafts em um processo de extrusão envolvendo duas poliolefinas e o poliestireno representa uma abordagem inovadora e potencialmente eficaz para mitigar as deficiências de mistura desses polímeros.

1.2 OBJETIVO DO PROJETO DE PESQUISA

O objetivo do trabalho foi compatibilizar por extrusão reativa, sistema monorroscas, a blenda ternária PEAD/PP/PS via reação de Friedel-Crafts utilizando polímeros pós-consumo.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar por propriedades reológicas o comportamento de matérias-primas degradadas na síntese reativa com objetivo de validar polímeros pós-consumo para a rota F-C.

- Considerar a influência da viscosidade dos polímeros virgens/pós-consumo no processo de compatibilização via Friedel-Crafts.
- Desenvolver meios para a compatibilização reativa da blenda em extrusora monorroscas.
- Determinar propriedades mecânicas da blenda e correlacioná-las ao processo reativo.
- Compreender o papel do co-catalisador no processo reativo mediante a avaliação da presença do agente na compatibilização da blenda ternária via extrusão.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BLENDA POLIMERICA

Uma das áreas que mais avançou dentro da indústria plástica foi a de blendas poliméricas. Esta consumiu cerca de 30% de todo o material polimérico produzido na última década, com uma taxa anual de crescimento em torno de 9,3%, mantida nos últimos 10 anos anteriores a este período ⁴⁴.

Misturas poliméricas são importantes porque permitem o desenvolvimento de materiais com propriedades superiores às dos polímeros originais e possibilitam o reuso de materiais poliméricos pós-consumo. Além disso, a combinação desses polímeros pode preencher lacunas tecnológicas sustentáveis nos termoplásticos, fornecendo materiais com propriedades inovadoras a custos acessíveis ⁴⁵. O processo de produção das blendas possibilita a combinação das características individuais dos polímeros em um único produto, melhorando as propriedades deficientes de um determinado componente ¹⁴.

Utracki e Kamal consideram que blendas poliméricas são misturas de, no mínimo, duas substâncias macromoleculares, sejam polímeros ou copolímeros, e que a quantidade destes deve ser de pelo menos 2% em peso. Os autores, ainda definem o conceito de 'ligas poliméricas' como sendo blendas poliméricas imiscíveis que foram compatibilizadas, apresentando morfologia e interface modificadas ⁴⁴.

A compatibilização é um processo que modifica as propriedades interfaciais das blendas imiscíveis, resultando na redução do coeficiente de tensão interfacial e estabilização morfológica. Uma blenda polimérica é caracterizada por um baixo grau de interação química entre seus componentes, suficiente apenas para estabilização morfológica. Já uma 'liga polimérica' se define por uma maior interação química, que leva ao surgimento de uma nova fase na região interfacial ⁴⁵.

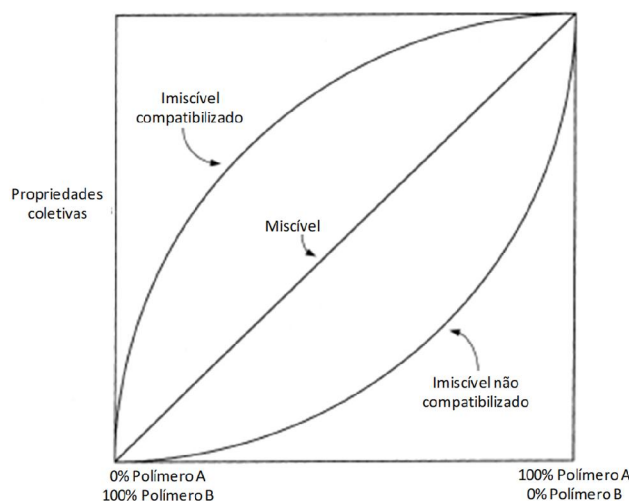
A miscibilidade pode ser entendida como o nível de interação entre os componentes de uma blenda, ou seja, o grau em que os polímeros se misturam e são aceitos uns pelos outros. Ao misturar diferentes polímeros podem ocorrer dois extremos: uma separação grosseira de fases ou uma homogeneidade em nível molecular. O intervalo entre esses extremos é complexo, com situações intermediárias, como: separações apenas em nível molecular, formação de

morfologias cocontínuas e morfologias de fases heterogêneas com diferentes graus de dispersão ⁴⁶.

Blendas poliméricas abrangem também misturas homogêneas (formadas por homopolímeros) e misturas de copolímeros (bloco e/ou de enxertos), que podem ser homogêneas ou não, além de misturas heterogêneas físicas e químicas. Entre estas últimas, as físicas são compostas por misturas mecânicas, processos de látex ou solventes endurecidos; as químicas, envolvem polímeros enxertados e redes interpenetrantes. Nesses sistemas, observa-se um aumento no grau de separação entre as fases constituintes. Nas blendas homogêneas, há miscibilidade em nível molecular. Nos copolímeros (principalmente os de interesse comercial), ocorre uma microseparação, onde o processo de copolimerização determina o grau e a forma da separação, bem como o tamanho e o formato dos domínios segregados. Nas misturas de polímeros quimicamente diferentes, a morfologia dependerá das propriedades dos componentes, de sua concentração, do fluxo (processo de produção) e da presença ou ausência de agentes compatibilizantes. ⁴⁴

A combinação de polímeros tem como objetivo obter, na blenda resultante, as propriedades favoráveis de cada um dos componentes. A Figura 1 ilustra as propriedades idealizadas da combinação de dois polímeros. A linha central representa a completa miscibilidade entre os constituintes, enquanto as linhas curvas adjacentes indicam diferentes graus de imiscibilidade: a linha superior refere-se à compatibilidade e a linha inferior à incompatibilidade.

Figura 1 - Efeito potencial nas propriedades de blendas com variação da composição.



Fonte: Adaptado de Brown ⁴⁷.

Para polímeros miscíveis em todas as proporções, esperar-se que a mistura resulte em uma média das propriedades físicas, variando conforme a proporção de cada componente. Por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g) de uma blenda irá variar linearmente, partindo da T_g mais baixa até a mais alta entre os polímeros constituintes.

Quando dois polímeros imiscíveis e incompatíveis são misturados, geralmente se obtêm uma mistura com propriedades inferiores às dos polímeros individuais. Essa blenda apresentará integridade estrutural limitada e baixa estabilidade térmica, já que não haverá mecanismos de estabilizar a morfologia resultante. Em escala macroscópica, a blenda se mostra heterogênea e, em casos extremos, pode se apresentar 'delaminada', separada em camadas.

No caso de polímeros misturados na presença de mecanismos de compatibilização, espera-se uma combinação sinérgica das propriedades de cada componente. Um exemplo comum é a mistura de termoplásticos, que fornecem boa estabilidade térmica, com adição de modificadores de impacto elástico, como o copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que conferem resistência ao impacto ⁴⁷.

Kallel *et. al.* ¹³ ao estudarem blendas binárias de poliolefinas (PE e PP) com poliestireno, relataram que a redução nas propriedades, causada pela incompatibilidade de componentes, é um dos principais desafios no processamento de misturas de resíduos poliméricos. Para favorecer as interações, foram utilizados agentes compatibilizantes (elastômeros), e a eficiência foi avaliada por meio das alterações morfológicas. Essa compatibilização resultou em uma estabilização que, por fim, proporcionou aumento das propriedades mecânicas quando comparada as blendas sem os agentes.

A morfologia e o grau de adesão entre as fases (compatibilidade) definem e controlam o desempenho mecânico de blendas. No caso de blendas imiscíveis, em que os polímeros formam fases distintas, características como a natureza química dos componentes, a fração de composição, a morfologia de fases (tamanho e forma) e o grau de cristalização afetam as propriedades de resistência. Com o aumento na interação interfacial, as características morfológicas sofrem modificações, passando a ser influenciadas pelas condições de processamento do material e pela afinidade termodinâmica dos componentes ^{27; 46}.

2.1.1 Termodinâmica de blendas

O arranjo espacial de uma blenda, que é determinante para sua performance, é controlado pela termodinâmica e pela morfologia imposta durante o fluxo de processamento. A termodinâmica prevê a miscibilidade dos componentes na mistura polimérica. Independentemente da rota pelo qual a blenda será preparada, seja por solubilização em solvente comum ou por mistura mecânica, uma questão fundamental deve ser levantada sobre o sistema de interesse: os componentes são miscíveis ou não? Uma mistura de polímeros quimicamente diferentes pode ser classificada em termos de miscibilidade como imiscível, parcialmente miscível ou totalmente miscível ^{14; 27}.

Polímeros dificilmente se misturam entre si devido à baixa contribuição entrópica na mistura. A miscibilidade depende das interações entre os polímeros, e, em alguns casos, pequenas diferenças na conformação das cadeias podem afetar esse processo ⁴⁸. O conceito-chave para a miscibilidade está na escolha de polímeros com estruturas químicas que possam formar interações específicas, resultando em calores de mistura exotérmicos ²⁷.

Feldman ⁴⁶, concordando com Utracki ¹⁴, define a miscibilidade como a solubilidade termodinâmica, ou seja, polímeros são miscíveis entre si se a energia livre de mistura ($\Delta G_{mix} \leq 0$) for negativa. Esse conceito é complexo e traz implicações para o estado de equilíbrio das fases formadas na combinação de diferentes espécies químicas. Smith, Van Ness e Abbott ⁴⁹ afirmam que, em relação ao equilíbrio de fases, “o estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele no qual a energia de Gibbs total é mínima em relação a todas as possíveis mudanças na temperatura e pressão especificadas”.

De acordo com o critério de miscibilidade, blendas miscíveis que atendem ao conceito termodinâmico ($\Delta G_{mix} \leq 0$), geralmente devido à presença de interações específicas entre os componentes da mistura, apresentam homogeneidade, pelo menos em escala nanométrica, senão em nível molecular. A formação de blendas poliméricas miscíveis requer, portanto, uma energia livre de mistura negativa (Equação (1)), onde ΔH_{mix} e ΔS_{mix} representam a variação de entalpia e variação de entropia, respectivamente. Como o segundo termo é baixo para polímeros, a variação de entalpia determinará o critério termodinâmico de miscibilidade.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1)$$

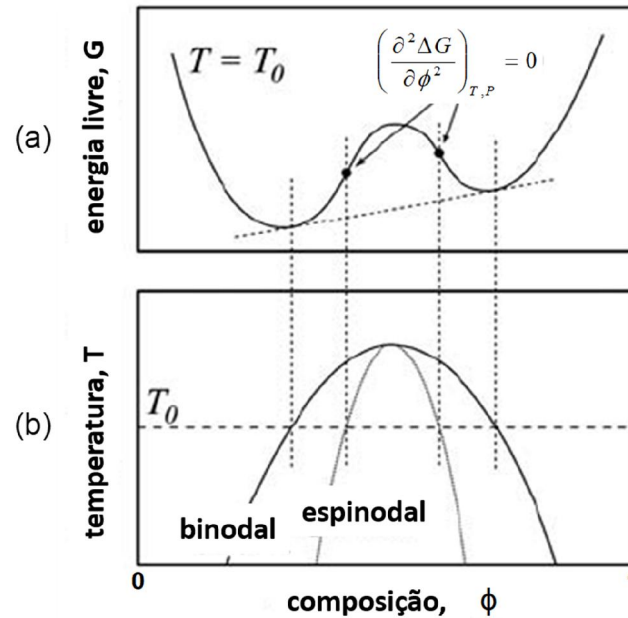
No entanto, é importante considerar a estabilidade do sistema homogêneo incompressível formado, ou seja, avaliar a menor energia livre disponível (Equação (2)), onde ϕ representa a fração volumétrica dos componentes. A condição de equilíbrio estabelece que o potencial químico para um determinado componente deve ser o mesmo em todas as fases presentes. Dessa forma, o sistema permanece estável contra flutuações de concentração, e a janela de miscibilidade é maior em relação à concentração quando ⁵⁰:

$$\frac{\delta^2 \Delta G_{mix}}{\delta \phi_i^2} > 0 \quad (2)$$

A miscibilidade possui uma definição precisa e pode ser mensurada por meio da determinação de um diagrama de fases. No grupo parcialmente miscível, parte dos componentes está dissolvida um no outro, e a blenda exibe uma morfologia de fase fina, onde, as fases ricas em seus respectivos polímeros são homogêneas e apresentam suas próprias características. No grupo imiscível, a morfologia de fase é segregada, com separação dos polímeros e fraca adesão entre estes ^{14; 46}. A Figura 2 ilustra esquematicamente a relação do parâmetro termodinâmico analisado para uma mistura binária polimérica, onde a separação de fase é induzida termicamente.

Em um sistema binário que apresenta separação de fases, a condição de equilíbrio se reduz a uma reta tangente entre os pontos de menor energia (Figura 2(a)). Os pontos que satisfazem o equilíbrio definem a curva coexistência (duas fases fundidas) – binodal – no plano composição/temperatura. Os pontos de inflexão na curva energia livre definem a curva espinodal no mesmo plano composição/temperatura. Haverá um ponto crítico onde as fases serão iguais e as curvas coexistirão. Observa-se que, embora $\Delta G_{mix} < 0$ para todas as composições, a mistura irá segregar entre os pontos indicados. Apesar de a energia entre essas composições ser negativa, ela não representa a menor energia livre disponível para o sistema. A distância vertical entre a curva da energia livre e a linha tangente é a quantidade adicional de energia que mantém o sistema em fase separada ⁵⁰.

Figura 2 - Energia livre de mistura em uma temperatura abaixo da temperatura crítica.



FONTE: Adaptado de Sanchez ⁵⁰.

A massa molar dos polímeros influencia a entropia e entalpia de maneiras diferentes. A entropia é inversamente proporcional à massa molar; à medida que a massa molar aumenta (atingindo o grau de polimerização dos polímeros comerciais), a entropia de mistura diminui rapidamente para zero, resultando em baixa imprevisibilidade no sistema. Essa relação decorre da formulação de Boltzmann para a entropia:

$$\Delta S_m = -R \cdot (N_1 \cdot \ln v_1 + N_2 \cdot \ln v_2) \quad (3)$$

para dois componentes, onde, v é fração volumétrica e N número de moles.

A entalpia de mistura, por outro lado, depende muito menos da massa molar e muito mais da variação de energia associada ao contato entre as moléculas durante o processo de mistura ⁵¹.

As teorias termodinâmicas que tratam misturas poliméricas são divididas em categorias: soluções poliméricas, que contêm um líquido de baixa massa molar e cuja solubilidade é principalmente influenciada por efeitos entrópicos, e blends, que contêm apenas espécies macromoleculares e cuja análise se concentra nos efeitos

entálpicos, uma vez que a entropia de mistura para moléculas de alta massa molar é bastante pequena ¹⁴.

2.1.2 Morfologia em blendas ternárias

Um arranjo morfológico ternário será observado em blendas altamente imiscíveis, onde as fases isoladas dos polímeros podem coexistir. Os principais fatores que determinam a microestrutura nessas blendas são as forças interfaciais, as propriedades viscoelásticas e a composição ⁵². A literatura demonstra que a morfologia de fase para blendas ternárias é, principalmente, determinada por forças interfaciais de equilíbrio, conforme descrito pela teoria do coeficiente de espalhamento ^{30; 53; 54; 55}.

Demarquette *et al.* ²⁹, ao aplicarem modelos fenomenológicos baseados nos coeficientes de espalhamento e mínima energia livre, observaram que a morfologia em sistema ternários é influenciada pelas tensões interfaciais entre os constituintes. As deduções de Hobbs *et al.* ⁵⁶ derivam o modelo de mínima energia livre, no qual a termodinâmica da interface é avaliada em equilíbrio. Um conceito semelhante para especificar os coeficientes de espalhamento – o triângulo de forças de Neumann – foi estudado por Nakamura e Inoue ⁵⁷, e é responsável por prever a morfologia de sistemas ternários, bem como quantificar os coeficientes de espalhamento.

Valera *et al.* ⁵⁸ avaliaram qualitativa e quantitativamente os modelos fenomenológicos que descrevem a morfologia de sistemas ternários para uma blenda PMMA/PP/PS. O trabalho confrontou os modelos a partir de valores dos coeficientes de espalhamento determinados experimentalmente para os pares poliméricos envolvido. Os autores relataram uma discrepância entre as previsões teóricas da estrutura morfológica e os resultados obtidos experimentalmente.

De acordo com Harkins ⁵³, o coeficiente de espalhamento Λ_{ij} de um líquido (componente i) em um sólido (componente j) é dado pela Equação (4), onde λ_j , λ_i e λ_{ij} são os coeficientes de tensão superficiais do sólido, do líquido e da interface sólido/líquido, respectivamente. O espalhamento somente ocorre quando $\Lambda_{ij} > 0$.

$$\Lambda_{ij} = \lambda_j - \lambda_i - \lambda_{ji} \quad (4)$$

Com base no conceito de espalhamento, é possível interpretar as observações da morfologia de fases em diferentes blendas. Um sistema ternário com A como fase contínua e B e C como fases dispersas, o coeficiente de espalhamento, Λ_{BC} , representa o espalhamento da fase B na fase C, enquanto o um coeficiente de espalhamento, Λ_{CB} , representa o espalhamento da fase C na fase B. Estes coeficientes são descritos pelas Equações (5) e (6).³⁰

$$\Lambda_{BC} = \lambda_{AC} - \lambda_{AB} - \lambda_{BC} \quad (5)$$

Se Λ_{BC} é positivo, a fase B irá encapsular a fase C. Similar ao tratamento dado à fase C encapsulando a fase B.

$$\Lambda_{CB} = \lambda_{AB} - \lambda_{AC} - \lambda_{BC} \quad (6)$$

Novamente, um valor positivo de Λ_{CB} irá conduzir ao encapsulamento de B por C. Se ambos os valores Λ_{BC} e Λ_{CB} forem negativos as fases B e C permanecerão separadas.

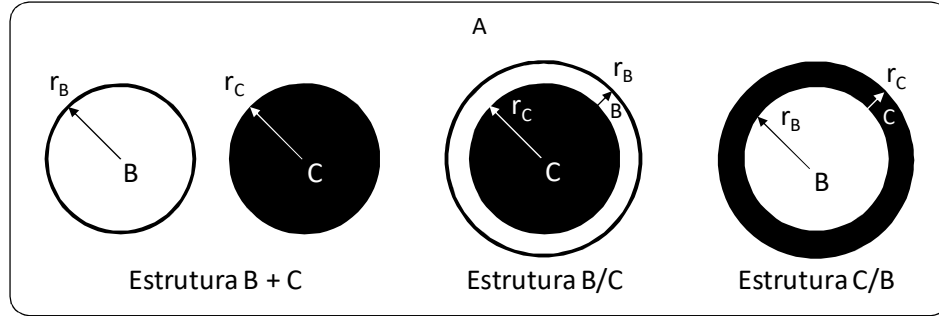
Guo *et al.*³⁰ aprimoraram o modelo dos coeficientes de espalhamento ao afirmarem que a estrutura morfológica no equilíbrio de um sistema ternário não é determinada apenas pelas tensões interfaciais, mas também pela energia livre interfacial, que combina a tensão interfacial e áreas interfaciais. Os autores realizaram a previsão da estrutura morfológica da blenda composta por polietileno de alta densidade, polipropileno e poliestireno, com o PEAD atuando como matriz e os outros componentes fases dispersas, modificando o comportamento das fases por meio de alterações nas tensões interfaciais. As propriedades mecânicas das blendas ternárias foram fortemente dependentes da morfologia de suas fases.

O modelo baseia-se na obtenção da menor energia livre para determinar a morfologia de um sistema polimérico multicomponente.

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_i \lambda_{ij} \quad (7)$$

Na Equação (7), n_i representa o número de moles, μ_i o potencial químico das espécies e A_i a área interfacial. Para um sistema de 3 componentes a Figura 3 ilustra as possíveis combinações morfológicas.

Figura 3 - Diagrama de Estruturas de Fase Ternária em Equilíbrio



Fonte: Adaptado de Guo *et al.* ³⁰.

O desenvolvimento da Equação (7), levando em conta que o primeiro termo é idêntico para as três estruturas na Figura 3, fornece o grupo de equações (8, 9 e 10), onde $x = V_B/V_C$, e η_i número de partículas das fases B e C.

$$G_{B+C} = \left(\sum A_i \lambda_{ij} \right)_{B+C} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}} \lambda_{AB} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot \lambda_{AC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

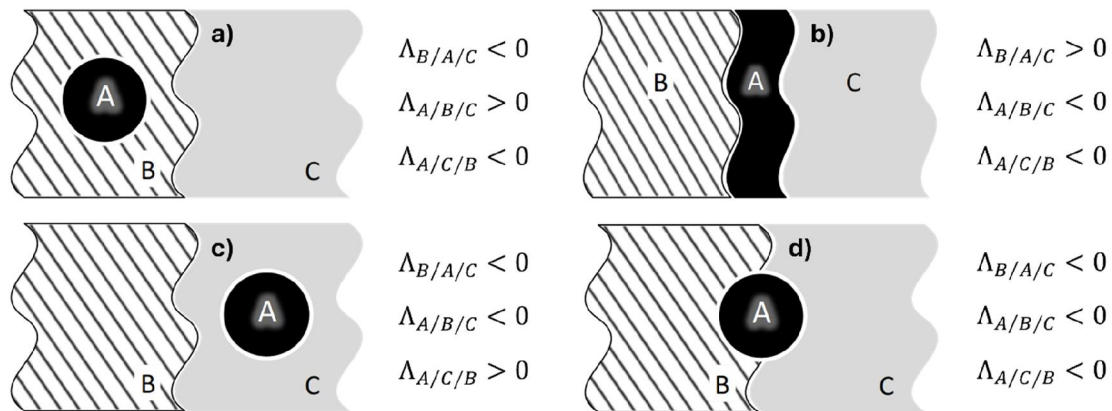
$$G_{B/C} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot (1+x)^{\frac{2}{3}} \cdot \lambda_{AB} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot \lambda_{BC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

$$G_{C/B} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}} \lambda_{BC} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot (1+x)^{\frac{2}{3}} \cdot \lambda_{AC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

O valor das três equações é comparado, e então, no equilíbrio a estrutura de fase pode ser prevista. Uma particularidade do estudo é a simplificação dos cálculos ao assumir, sem comprometer os resultados experimentais, que, $\eta_A = \eta_B$, (mesma quantidade de partículas). Embora isso não seja verdade na prática, essa suposição pode ser feita com base na concordância com os resultados, pois a área superficial total da fase dispersa depende da raiz cúbica do número de partículas, e, portanto, a energia relativa interfacial das estruturas não é muito sensível ao número de partículas da fase dispersa ³⁰.

A partir dos coeficientes de espalhamento, Favis ^{52; 59} avaliou sistemas em que duas fases são majoritárias em relação a uma fase dispersa. Conclui que são possíveis quatro níveis hierárquicos de fases (Figura 4). Esses estados morfológicos são descritos, de acordo com a teoria do espalhamento, como: interfaces completamente ou parcialmente molhadas, onde a fase dispersa está totalmente ou parcialmente circundada pelas outras fases; termos (nomenclatura) análogos para fases encapsuladas/aprisionada ou separadas. No caso de interfaces parcialmente molhadas, a linha de contato da terceira fase existe entre os três polímeros, e a menor fase divide sua área interfacial com ambos os componentes.

Figura 4 - Equilíbrio morfológico para sistemas poliméricos ternários com duas fases majoritárias, B e C, e uma fase dispersa A. Os casos a) a c) descrevem o completo molhamento (encapsulamento), onde a fase A se localiza dentro da respectiva região B, C ou entre B e C. No caso d), observa-se molhamento parcial com linha de contato entre as 3 fases.



Fonte: Adaptado de Favis ⁵²

$$\Lambda_{B/A/C} = \lambda_{BC} - \lambda_{BA} - \lambda_{AC} \quad (11)$$

$$\Lambda_{A/B/C} = \lambda_{AC} - \lambda_{AB} - \lambda_{BC} \quad (12)$$

$$\Lambda_{A/C/B} = \lambda_{AB} - \lambda_{AC} - \lambda_{BC} \quad (13)$$

Dos coeficientes de espalhamento, representados pelas equações (11, 12 e 13) na notação generalizada de Favis e Correller ⁵², a morfologia de equilíbrio pode ser predita. O parâmetro $\Lambda_{A/B/C}$, que é o coeficiente de espalhamento, indica a

afinidade termodinâmica da fase B em relação às fases A e C. Para prever a morfologia é necessário o conjunto de três coeficientes de espalhamento. Se $\Lambda_{A/B/C}$ for positivo e os demais negativos, a fase B forma uma fase contínua entre A e C, resultando na observação de uma morfologia completamente molhada. Quando todos os três coeficientes são negativos, uma morfologia de fase parcialmente molhada é observada, onde nenhuma das fases se localiza completamente em outra.

As correlações generalizadas de Favis ⁵² mostram que, na presença de dois componentes majoritários com concentrações semelhantes, as possibilidades das estruturas morfológicas em um sistema ternário são ampliadas. Isso expande as estruturas primárias (matriz/fase dispersa e fases separadas) para incluir estruturas morfológicas secundárias, que são controladas pelas tensões interfaciais entre os constituintes presentes (interface binária).

Na literatura, a morfologia encapsulada tem sido observada em conformidade com a teoria dos coeficientes de espalhamento ^{60; 61}. Essa morfologia foi identificada na blenda PS/PMMA/PC conforme previsto pelo modelo. No entanto, Reignier e Favis ⁶², ao estudarem a relação de viscosidade entre as fases PS e PMMA, observaram uma inversão de encapsulamento quando o componente menos viscoso encapsula o de maior viscosidade. Favis e Correler ⁵² também analisaram o efeito da viscosidade de dois tipos diferentes de polietilenos na morfologia final das blendas ternárias PE/PP/PS e PE/PP/PC. O aumento da viscosidade desloca os domínios encapsulados para as interfaces devido a um aumento no cisalhamento entre as fases majoritárias.

A morfologia parcialmente molhada (fases separadas), na qual o valor dominante do coeficiente de espalhamento é muito próximo de zero, é observada em combinação com outras morfologias. A fase minoritária é deslocada para a interface devido aos efeitos da dinâmica de mistura ou é mantida aprisionada por interferência de compatibilizantes ⁵². Virgilio *et al.* ³¹ demonstraram que a adição de copolímeros em blocos permite controlar a localização da fase minoritária na interface das outras fases, induzindo a sua migração para a fase com maior afinidade, a partir do aumento na quantidade de agente compatibilizante.

2.2 DEGRADAÇÃO

Considerando a massa molar como um dos aspectos relevantes no processo de compatibilização, tanto na obtenção de agentes compatibilizantes quanto na expectativa de aprimorar as propriedades do produto final, torna-se necessário compreender qualitativamente o comportamento dos polímeros frente aos processos de degradação. Polímeros provenientes de frações pós-consumo e submetidos à degradação causada pelo processo de reciclagem mecânica primária (termomecânico/termo-oxidativo), serão influenciados pelo catalisador na reação de compatibilização *in situ*, que, por si só, é processo com mecanismos de degradação presentes.

Pospisil ¹², em seu estudo sobre a reestabilização de polímeros pós-consumo, constituídos por uma mistura de polietilenos, polipropileno com EPDM, estirenos, PET e PVC, afirma que novas estruturas são formadas durante o processamento, o envelhecimento térmico e/ou devido à exposição às intempéries nos materiais. Mudanças irreversíveis em nível molecular e morfológico ocorrem, alterando as propriedades físico-mecânicas, o que também resulta em alterações reológicas.

Os fatores ambientais não causam uma degradação significativa em poliolefinas (PEAD e PP) nem no poliestireno (PS). No entanto, fatores como temperatura, tempo e/ou tensão mecânica, em conjunto com outros como oxigênio, radiação e impurezas (resíduos da polimerização, agentes contaminantes orgânicos e inorgânicos, entre outros), tornam a degradação dos termoplásticos relevante. A exposição desses materiais às condições ambientais, combinadas com um ou mais agravantes durante o processo de reciclagem primária, inviabiliza seu uso posterior quando é necessário que suportem tensões ou sejam moldados (injeção de novos artefatos) ⁶³.

Uma característica específica da degradação mecânica no estado sólido, relevante para os polímeros em questão, está relacionada à cristalização. Para que ocorra o rompimento das ligações químicas, é necessário que a macromolécula seja capaz de absorver e armazenar a energia mecânica por um tempo suficientemente longo para que haja a quebra da ligação química e, ao mesmo tempo, suficientemente curto para que a energia não seja dissipada pelo mecanismo de relaxação. Portanto, para polímeros parcialmente cristalinos, o comportamento da degradação mecânica é diferente do observado nos amorfos. No caso das poliolefinas, quando uma força é aplicada gradualmente, os rompimentos iniciais ocorrerão exclusivamente na interface amorfa que conecta as regiões cristalinas,

resultando em um menor índice de radicais quanto maior for a cristalinidade do polímero ⁶⁴. Isso ocorre porque a região amorfa possui menor densidade e coesão molecular, concentrando as tensões mecânicas.

As poliolefinas e o PS estão sujeitos a uma das principais formas de deterioração: transformações oxidativas. O processo se agrava em altas temperaturas, durante processos de mistura, com a incidência de UV, e devido a presença de insaturações e carbonos terciários nas cadeias poliolefínicas. As alterações na massa molar impactam o processo de compatibilização e as propriedades finais da blenda.

Na oxidação térmica, estão envolvidos os seguintes passos: iniciação, propagação, ramificação da cadeia e terminação. A degradação por quebra de cadeia nos polímeros se origina do ataque do oxigênio à cadeia polimérica, resultando na formação de radicais peróxidos e alcóxidos. Esses radicais abstraem um átomo de hidrogênio menos energético da cadeia, causando a cisão β , o que leva a uma redução na massa molar e à formação de grupos finais de cadeia carbonílicos (aldeídos e cetonas). A ramificação de cadeia ocorre quando os macrorradicais alquila se adicionam a grupos vinílicos, resultando na reticulação da molécula polimérica ao final do processo. Sob condições de déficit de oxigênio, nem todos os radicais alquila se transformam em radicais peróxidos e, conseqüentemente, em radicais alcóxidos. Dependendo do tipo de poliolefina e do processo de polimerização utilizado, o polímero pode sofrer vários tipos de reações radicalares. O PP passa por cisão de cadeia, enquanto o polietileno também sofre esse processo, mas acompanhado de reações de ramificação que levam à reticulação, ocorrendo de forma simultânea e concorrente. ⁶⁵

As novas estruturas oxigenadas (radicais peroxila e alcóxi) formadas entre os radicais e o oxigênio presente são proporcionais ao tempo de processamento. Essas estruturas possuem propriedades termo-iniciadoras e fotossensíveis, aumentando a taxa de oxidação no ambiente onde são geradas. Como resultado, há uma redução da massa molar nos resíduos poliméricos ⁶⁶.

Pinheiro et al. ⁶⁷ concluíram que o processo de degradação termomecânico para o PEAD é intensificado pelo aumento da temperatura de processamento (via extrusão), pelo cisalhamento e pela maior quantidade de grupos vinílicos terminais (que dependem do tipo de polimerização). Isso resulta na redução de cadeias longas por meio da cisão de cadeia e na diminuição de cadeias curtas devido à ramificação,

levando ao estreitamento da polidispersão do polímero. Por meio de modelo matemático, para determinar a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF – Chain Scission Distribution Function), comprovaram que houve uma competição entre cisão e ramificação de cadeia no processo degradativo do PEAD na ausência de agentes estabilizadores.

A redução drástica da massa molar do PP observada por Hinsken et al.⁶⁵ durante o processamento via extrusão monorroscas deve-se, além da degradação termo-oxidativa, à degradação termomecânica. A primeira ocorre devido à presença de oxigênio, em um mecanismo semelhante ao do PEAD, onde os radicais peróxi e alcóxi são responsáveis pela clivagem β , resultando na formação de aldeídos e cetonas terminais na cadeia carbônica. A segunda forma de degradação é causada pelo cisalhamento, que gera radicais alquila em carbonos secundários, além de radicais primários. São essas insaturações (grupos vinílicos), que seriam alvos de outros radicais alquila (gerando ramificação, como no caso do PEAD), mas agora possuem grupos metila ligados ao carbono da insaturação, impedindo que outros radicais ataquem essas insaturações. Esse processo caracteriza a ausência de reticulação no polipropileno, ocorrendo apenas uma redução da massa molar durante a degradação na falta de agentes estabilizantes.

Canevarolo e Cáceres⁶⁸, em um estudo sobre a quantificação da degradação do PS, relatam que a degradação final desse polímero durante o processamento resulta da degradação termomecânica, causada pelo cisalhamento, e da degradação oxidativa, limitada pela quantidade disponível de oxigênio. Isso ocasiona uma redução na massa molar. De forma geral, a cisão da cadeia durante processo termo degradativo, semelhante ao processo de degradação do PP, pode ser atribuído à decomposição de radicais alcóxi terciários ou à cisão homolítica de grupos hidroperóxidos. Esse processo depende principalmente da natureza dos grupos terminais das cadeias; a cisão da ligação C-C com a formação de insaturação terminal e tolueno, bem como a despolimerização, predominará quando o grupo benzênico for o terminal. Caso contrário, ocorre a cisão da cadeia, formando radicais.

La Mantia⁶⁹ analisou blendas poliolefinicas não compatibilizadas, contendo diversas concentrações de PEAD e PP, processadas em misturador interno. Foi encontrada uma característica comum entre os homopolímeros e suas blendas: um aumento significativo no nível de degradação com o aumento da temperatura,

indicando sinergismo entre os efeitos térmicos e mecânicos. Isso sinaliza a degradação termomecânica dos polímeros quando o processo de mistura e compatibilização for conduzido em extrusoras.

O processo reativo proposto para a compatibilização, que envolve a formação de agentes compatibilizantes via reação de F-C, é degradativo ²³. Algumas premissas evidenciam o fato: segmentos de polietileno enxertados na cadeia do poliestireno possuem massa molar menor do que a da fase homopolimérica de origem; o polipropileno e o poliestireno sofrem redução na massa molar, e há a necessidade de um intermediário vinílico para prevenir a degradação excessiva deste último ^{19; 23}.

A degradação mencionada para o polietileno, durante a compatibilização via reação de F-C, é pequena. Diaz, Barbosa e Capiati ¹⁸ observaram baixa cisão de cadeia e ausência de ligação cruzada. Embora o copolímero formado inicialmente seja enxertado, os segmentos poliolefínicos poderiam, em teoria, reagir com o catalisador, formando uma espécie catiônica e se acoplando a uma nova cadeia de PS, resultando em um copolímero reticulado ⁴⁷. No entanto, essa hipótese foi descartada pelos autores, que, ao utilizar PELBD como poliolefinas, produziram exclusivamente copolímeros enxertados, como comprovado por técnicas de caracterização da massa molar.

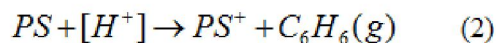
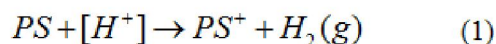
Uma particularidade do catalisador na síntese reativa é a redução na massa molar do polipropileno e do poliestireno, que se intensifica com o aumento da concentração do ácido de Lewis ¹⁹. Diaz, Barbosa e Capiati ^{22; 23} concluíram que essa redução na massa molar não resulta da degradação termomecânica nem da termo-oxidativa dos homopolímeros, mas sim originada no mecanismo da reação, caracterizado como uma degradação catalítica.

De acordo com os autores, existem na literatura duas rotas para a degradação do PS em reação com o complexo formado pelo catalisador da reação de F-C. As rotas diferem quanto ao mecanismo de degradação, levando a produtos diferentes; no entanto, ambas resultam na redução da massa molar do PS e estão associadas à natureza catiônica do processo, Figura 5.

Na presença do complexo formado a partir do catalisador ácido de Lewis, hidrogênio protonado (mecanismo abordado na Figura 14), o próton subtrai um hidreto da cadeia do poliestireno, formando um macrocarbocátion benzílico ⁷⁰. Esse carbocátion induz uma clivagem β (Figura 6), gerando um novo macrocarbocátion e

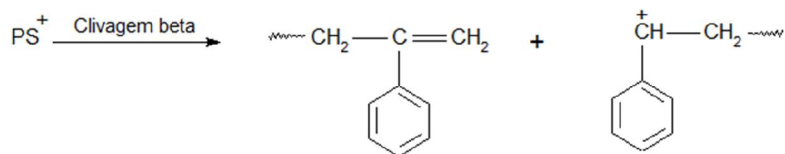
uma molécula de menor comprimento com uma dupla ligação. Esse é um processo de quebra de cadeia que conduz à degradação da massa molar do PS. A rota é mencionada pelos autores Diaz, Barbosa e Capiatti ²³ com base nas observações de Nanbu et al. ⁷⁰, que identificaram a redução da massa molar do PS e a presença de benzeno como produto volátil, quando o polímero reage com o ácido de Lewis $AlCl_3$.

Figura 5 - Vias catiônicas para a degradação do PS em reação com a espécie protonada derivada do complexo com o catalisador.



Fonte: Adaptado de Diaz, Barbosa e Capiati ²³

Figura 6 - Clivagem beta



Fonte: Adaptado de Nanbu et al. ⁷⁰.

2.3 REOLOGIA DE BLENDA IMISCÍVEIS

A grande maioria das blendas poliméricas é imiscível, tornando sua descrição teórica e experimentalmente complexa (fases viscoelásticas interagindo). Essa complexidade não se deve apenas à presença de múltiplas fases com propriedades reológicas distintas, mas também à sensibilidade na deformação morfológica. Essa complexidade pode ser mais bem compreendida sob a teoria de fluxos mais consolidados: suspensões, emulsões e copolímeros em blocos. Em outros casos, a dificuldade é abordada por meio da descrição puramente experimental. ^{44; 71}.

Partículas sólidas em líquidos newtonianos (suspensões) fornecem um modelo para o fluxo de blendas poliméricas onde a viscosidade da fase dispersa é muito maior que a fase matriz. O modelo de fluxo em líquidos não-newtoniano é

aplicado a blendas preenchidas (com cargas e/ou reforços), nas quais as propriedades dependem fortemente da orientação dessas partículas. Algumas suposições são consideradas: o tamanho da partícula rígida é grande em comparação à partícula média em suspensão, mas pequeno em relação ao menor diâmetro característico do fluxo de canal; assim, a teoria do contínuo é aplicada. Além disso, assume-se um fluxo em estado estacionário, sem inércia ou sedimentação, e que o meio de suspensão adere perfeitamente às partículas ⁴⁴.

Emulsões são adequadas para blendas onde as viscosidades das fases são similares. Quando formada por fluidos viscosos puros, uma emulsão será viscoelástica devido à presença de interfaces. A microrreologia de emulsão prevê boas aproximações em relação às mudanças de morfologia sofridas por blendas durante o fluxo. O efeito dos emulsificantes é diretamente equivalente ao efeito dos compatibilizantes em blendas poliméricas imiscíveis ⁴⁶. O sistema líquido-líquido polimérico pode ser dividido em três subcategorias: aqueles onde ambos os líquidos são newtonianos, aqueles onde as fases são viscoelásticas e a mistura entre líquidos newtonianos e viscoelástico. Emulsões contêm alta fração volumétrica da fase dispersa, acima de 0,74 ⁴⁴. Existem modelos teóricos para emulsões que relacionam o comportamento viscoelástico linear de blendas com sua respectiva morfologia e tensão interfacial, tanto para sistemas compatibilizados ^{72; 73; 74; 75} quanto para não compatibilizados ^{32; 37; 76; 77}. Van Puyvelde e Moldenaers ⁷⁸ resumem a evolução desses modelos, desde equações constitutivas até simulações interativa, de acordo com suas limitações.

A reologia em sistemas multifásicos segue seu próprio conjunto de princípios, ampliando o uso das dependências reológicas gerais. No entanto, as definições das funções reológicas básicas permanecem inalteradas. Devido às múltiplas influências nesses sistemas, como, concentração, morfologia, geometria de fluxo e interações termodinâmicas entre fases, torna-se complexo o relacionar as funções reológicas às propriedades físicas intrínsecas da massa polimérica fundida ⁴⁴.

Uma grande deformação causada por força de cisalhamento provoca o fluxo de um material sólido. Dessa forma, os princípios da continuidade, homogeneidade e isotropia são incorporados às relações reológicas básicas. O princípio de continuidade requer que não haja descontinuidades nas propriedades do material de um ponto a outro. A homogeneidade demanda a ausência de gradiente de concentração, e a isotropia implica a falta de orientação dos elementos de fluxo

imposta pelo processo. Segundo Ultacki ⁴⁴, “Em sistemas de blendas poliméricas, esses três princípios raramente são obedecidos”. ^{28; 79}

O comportamento do fluxo em sistemas multifásicos sob tensão constante influencia a morfologia final da blenda. A dependência da concentração na viscosidade do sistema blenda, sob tensão constante, fornece informações sobre o mecanismo de fluxo inerente que está em ação. Essas informações caracterizam a tendência da morfologia final, influenciando as propriedades finais da blenda ³³.

As relações entre processo, morfologia e propriedades em blendas imiscíveis são influenciadas pelas propriedades reológicas. Por outro lado, as propriedades de fluxo dependem da morfologia, incluindo fatores como estabilização e o tamanho das partículas dispersas, os quais são influenciados pelo processo de compatibilização. Portanto, métodos reológicos são ferramentas eficazes para avaliar modificações interfaciais em blendas compatibilizadas ³⁸.

Uma blenda polimérica não sofrerá alteração morfológica ao ser avaliada em regime de viscoelasticidade linear, fornecendo informações sobre a microestrutura, uma vez que as deformações e as taxas de cisalhamento são pequenas ⁸⁰. A resposta viscoelástica de blendas a baixas frequências, onde o efeito da orientação molecular induzido pelo fluxo na viscosidade e elasticidade se torna reduzido, pode ser usada para avaliar a interação interfacial entre as fases poliméricas ⁴². Portanto, a avaliação da interação interfacial deve ser realizada em baixas frequências (pequenas amplitudes) ³².

Li *et al.* ³⁴ constataram que as características viscoelásticas lineares de blendas são principalmente controladas pela combinação dos efeitos das modificações interfaciais entre fases e das propriedades reológicas da fase matriz. O módulo de armazenamento mostrou ser o parâmetro reológico dinâmico mais sensível para caracterizar os efeitos interfaciais de uma compatibilização *in situ*.

A compatibilização melhora a dispersão, aumentando o volume aparente da fase dispersa, o que enrijece a interface e amplia as interações, não apenas entre as fases, mas também entre as partículas dispersas. Essas mudanças frequentemente aumentam a viscosidade, a elasticidade e a tensão de escoamento da blenda, alterando as funções reológicas da blenda da presença de um agente compatibilizante ¹⁴.

Shahbazi *et al.* ⁸¹, baseando-se na compatibilização reativa por reação de F-C utilizada por Li *et al.* ³⁴ para a blenda PP/PS, avaliaram as mesmas variáveis

reológicas para outra blenda. O compatibilizante foi responsável por aumentar a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento nas misturas reativas numa ampla faixa de frequências.

Um estudo utilizando copolímeros em blocos com o intuito de alterar as propriedades interfaciais na blenda PEAD-HIPS demonstrou que as propriedades reológicas são sensíveis à concentração e à estrutura do compatibilizante, principalmente em frequências de baixa taxa de cisalhamento. A viscosidade dinâmica e o módulo de armazenamento foram sensíveis aos efeitos causados pelos agentes ⁴¹.

Macaúbas e Demarquette ⁸², ao compatibilizarem blendas binárias de PP/PS com copolímeros em blocos, observaram um aumento na elasticidade e na viscosidade complexa em baixas frequências. Outra observação reológica foi o aumento da viscosidade na tensão de cisalhamento zero, evidenciando um desvio positivo em relação à regra de aditividade logarítmica, uma característica típica do processo de compatibilização.

A função reológica mais frequentemente utilizada é a viscosidade de cisalhamento, η . A tensão de cisalhamento de um sistema multifásico é uma função contínua na interface, enquanto a taxa de cisalhamento não é (Utracki e Weiss ⁸³ apud Dae Han ⁸⁴). Tal argumento ignora a existência de sistemas com intercamadas, onde tanto a tensão quanto a taxa, são descontínuas. Portanto, aceitando o argumento condicionalmente, a função reológica na blenda pode ser examinada sob tensão constante, $\eta = \eta(\sigma)$ e $G' = G'(G'')$. Consequentemente, $P = \eta = \eta(\sigma)$ na equação (14). Assim, define-se a regra logarítmica da aditividade (primeiramente formulada por Arrhenius ⁸⁵ apud Utracki e Kamal ⁴⁴) como:

$$\ln P = \sum_i w_i \cdot \ln P_i \quad (14)$$

onde P é uma função reológica (viscosidade, módulo de armazenamento, etc) e w_i é a fração em peso do polímero i na mistura. O princípio da log-aditividade é válido na avaliação dos parâmetros reológicos que são eficazes na análise do processo de compatibilização de blendas ³⁴.

A equação (14) pode ser usada para classificar as blendas em quatro categorias:

1. Blendas aditivas: há concordância entre o valor experimental medido para a mistura e os valores calculados para os polímeros virgens, $\eta = \eta_{calculado}$
2. Blendas com desvio positivos (BDP): onde $\eta > \eta_{calculado}$
3. Blendas com desvio negativo (BDN): $\eta < \eta_{calculado}$
4. Blendas com desvios misturados (BDNP).

Espera-se que diferentes tipos de fluxo sejam atribuídos a cada categoria. Um panorama geral que surge da análise detalhada de ligas e blendas é que essas quatro categorias podem ser encontradas tanto em misturas miscíveis e imiscíveis ⁸³.

Utracki ³³ destaca que, em princípio, a viscosidade utilizada na equação (14) deve ser medida na taxa de deformação zero, $\eta_i = \eta_{i0}$. Quando a condição não poder ser determinada, adota-se a viscosidade em um patamar constante de tensão. Diferentes mecanismo são responsáveis pelo desvio da regra log-aditividade em blendas miscíveis e imiscíveis, sendo o afastamento maior para estas últimas. Com o aumento na tensão ou da massa molar, um comportamento inicial de desvio positivo pode ser tornar negativo. Portanto, a classificação das blendas baseada na viscosidade e na dependencia das demais fases não caracteriza necessariamente a mistura, sendo que o fluxo também prevalece como uma condição ⁷¹.

Há evidências de que o comportamento BDP não é uma regra para blendas poliméricas miscíveis ^{86; 87}. Dependendo do sistema e do método de preparação, as blendas podem apresentar comportamentos de desvios positivos, negativos e de aditividade. No entanto, é importante ressaltar que a miscibilidade requer interações específicas fortes, que afetam a volume livre e, por conseguinte, também modificam o comportamento reológico.

Em blendas imiscíveis, as variações nas propriedades reológicas podem resultar tanto de alterações no volume livre das regiões interfaciais quanto da presença de outras fases. Em ambos os casos, a viscosidade aumenta rapidamente com a composição, levando a blendas com desvio positivo.

O comportamento viscoelástico linear do fundido de blendas imiscíveis é caracterizado por altos valores no módulo de armazenamento a baixas frequências, correspondendo a longos tempos de relaxação. Esses comportamentos dependem diretamente da tensão interfacial entre os constituintes ^{40; 41; 88}. O aumento da elasticidade na região de baixa frequência pode ser atribuído ao processo de relaxação da fase dispersa, que se apresenta em forma de esferas quando

levemente deformadas. Esse aumento pode ser utilizado para avaliar e quantificar a tensão interfacial, através de uma aproximação com modelos de emulsão ⁸⁹.

Partindo da constatação de que os parâmetros reológicos são afetados pela miscibilidade das fases em uma blenda, é possível avaliar o processo de compatibilização com base nas propriedades reológicas.

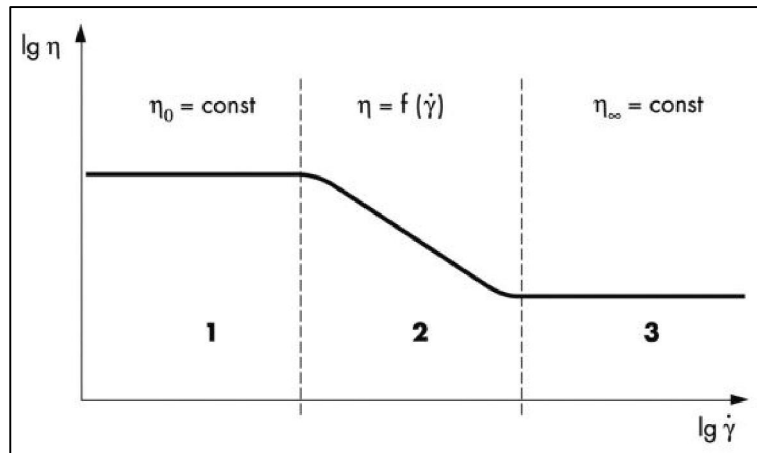
2.3.1 Reologia na avaliação da degradação

As alterações na massa molar representam diferentes aspectos na avaliação da compatibilização reativa proposta. Primeiro, ao utilizar polímeros degradados, com tamanho de cadeia menor, há possibilidade de uma maior movimentação no meio reacional para a formação de um agente compatibilizante enxertado, de acordo com mecanismo proposto para a reação de compatibilização por F-C (item 3.2). Além disso, compatibilizantes de volume menor apresentam maior facilidade para se localizar entre as fases poliméricas. Em segundo lugar, uma degradação excessiva dos polímeros reduziria as propriedades mecânicas da blenda e inviabilizaria o processo de extrusão.

Partindo de homopolímeros lineares, é viável utilizar propriedades reológicas para correlacionar a degradação polimérica com um parâmetro quantitativo: a viscosidade zero de cisalhamento ^{90; 91; 92; 93}. Segundo Bernreitner e Neibl ^{94; 95}, a reologia pode ser utilizada como um método sensível para análise nas regiões de alta massa mola; no entanto, não é capaz de prever diretamente informações sobre a distribuição da massa molar ou as ramificações das cadeias.

Durante um processo de cisalhamento, as moléculas poliméricas podem estar mais ou menos orientadas na direção do cisalhamento, e essa orientação sofre influência da direção do gradiente cisalhante. Em movimento, as moléculas se desenovelam a um certo grau, reduzindo a resistência ao fluxo. A Figura 7 ilustra o comportamento dessa propriedade.

Figura 7 - Função viscosidade do fundido de polímeros sem cargas e sem ligações cruzadas



FONTE: Mezger⁹⁰

Para algumas moléculas, isso resulta em um desentrelaçamento parcial. Como consequência, a viscosidade diminui nessa parte do elemento de volume. Simultaneamente, outras macromoléculas que já estavam orientadas e desentrelaçadas no intervalo de tempo anterior são re-enoveladas e re-entrelaçadas novamente. Isso ocorre devido ao comportamento viscoelástico que as moléculas ainda conseguem exibir sob condições de baixo de cisalhamento. Assim, a viscosidade aumenta novamente nessa porção do elemento de volume.

A soma das porções orientadas e re-enoveladas das macromoléculas, e consequentemente, a soma de todos os desentrelaçamentos e re-entrelaçamentos, resultam em nenhuma alteração significativa na resistência ao fluxo relacionada ao comportamento do elemento de volume. Neste ponto, a soma do valor resultante do aumento e redução da viscosidade permanece contante. Por fim, o valor da viscosidade nesse intervalo de taxa de cisalhamento, o primeiro platô newtoniano, é avaliado como um valor constante, referido como viscosidade zero de cisalhamento, η_0 . Para polímeros sem cargas e moléculas sem ligações cruzadas, a viscosidade zero de cisalhamento é um valor limite constante em função da taxa de cisalhamento suficientemente baixa.⁹⁰

De acordo com Fleissner⁹⁶, a melhor relação conhecida entre propriedades reológicas e a quantidade molecular é a conexão entre a viscosidade de cisalhamento no intervalo de viscosidade linear e a massa molar. Comumente, a viscosidade zero de cisalhamento para polímeros lineares segue uma dependência

da lei de potência em relação à massa molar ponderal média, descrita empiricamente pela equação (15):

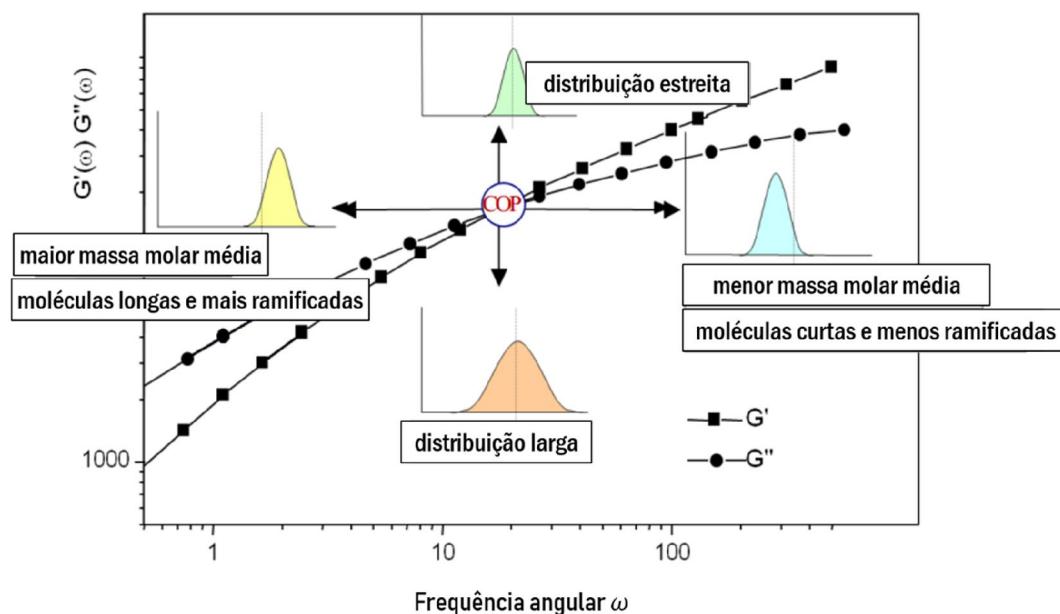
$$\eta_0 \sim M_w^\alpha \quad (15)$$

Para polímeros com baixa massa molar, com valores inferiores à massa molar crítica ($M_w < M_c$), a viscosidade segue um modelo predito pela teoria de Rouse, que não apresenta um platô de enovelamento molecular e possui regiões de fluxo bem definidas ($G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$), além de um segmento de relaxação a altas frequências, onde $\alpha = 1$ ⁹⁷. Polímeros com alta massa molar, ($M_w > M_c$), o valor da potência varia de acordo com coeficientes de fricção entre as ramificações laterais da cadeia em um modelo enovelado, adotando-se um valor empírico de $\alpha = 3,4$ para descrever o comportamento de fundidos bem emaranhados acima da massa molar crítica^{92; 97}. A massa molar crítica caracteriza o início do enovelamento molecular e governa o comportamento da viscosidade zero de cisalhamento. Além disso, ela é responsável por distinguir a dependência molecular de cadeias curtas ($\eta_0 \propto M$) e cadeias longas ($\eta_0 \propto M^{3.4}$). Segundo Graessley e Edwards⁹⁸, “A região de platô na resposta viscoelástica é uma das várias características dos líquidos poliméricos concentrados atribuídas às interações de entrelaçamento das cadeias”.

De acordo com Dalsin *et al.*⁹², a massa molar crítica para polipropilenos atáticos é de 8500 g/mol. Para polietilenos, Graessley e Edwards⁹⁸ adotam valores em torno de 8300 g/mol. Esses valores estabelecem uma região de platô para a maioria dessas poliolefinas comerciais.

A influência da composição molar é revelada na dependência do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em baixas frequências. A análise do ponto de interseção entre os módulos (que mede as propriedades elásticas em comparação com as propriedades viscosidades) em uma varredura de frequência permite obter um retrato qualitativo da massa molar média e de sua distribuição, como mostrado na Figura 8. O ponto de cruzamento entre os módulos, conhecido como COP (*cross over point*), é uma característica do material.

Figura 8 – Ilustração do comportamento do COP ('crossover point') durante teste de varredura de frequência



FONTE: adaptado de Vojsovičová e Liptáková⁹⁹

A confluência das funções G' e G'' em valores baixos de frequência indica a presença de moléculas longas ou ramificadas, que apresentam longos tempos de relaxação e, portanto, alta massa molar média. Em baixas frequências, as moléculas são capazes de se mover umas sobre as outras. No entanto, à medida que a frequência aumenta, as cadeias começam a bloquear o movimento relativo uma das outras, fazendo com que as curvas G' e G'' aumentem. Moléculas menores, por outro lado, bloqueiam o movimento relativo antes de atingir valores altos de frequência. Portanto, se a confluência das funções ocorrer em valores relativamente altos de frequência, isso indicará a presença de moléculas menores e menos ramificadas, com menores tempos de relaxação e, conseqüentemente, menor massa molar média²⁸.

A degradação polimérica resulta em alteração nessa característica. Além disso, monitorando a convergência dessas curvas, é possível observar a transição de um comportamento de deformações viscosas para um comportamento de deformações mais elásticas, evidenciando alterações nas fases presentes, no caso de blends poliméricas.⁹⁹

A mudança horizontal (paralelo ao eixo x) do COP indica uma alteração na massa molar quando comparado a polímeros com a mesma distribuição de massa

molar. Moléculas longas são menos flexíveis (têm menor mobilidade) e, portanto, não conseguem acompanhar movimentos rápidos a altas frequências, resultando em $G' > G''$. Alterações verticais (paralelo ao eixo y) no ponto de cruzamento indicam variações na distribuição da massa molar quando comparado a polímeros com a mesma massa molar ²⁸. A polidispersidade foi relacionada ao COP por Zeichner e Patel (1982, apud ^{95; 100}), sendo definida como o inverso do ponto de cruzamento.

Duas proporcionalidades testadas por Bernreithner e Neibl ⁹⁵, $\log(M_w)/\log(\omega_c)$ e $(M_w/M_n)/(1/G_c)$, são utilizadas para correlacionar a massa molar e a polidispersidade, onde G_c e ω_c são os valores do módulo e frequência, respectivamente, no COP. Apesar da simplificação ao considerar a massa molar média como um parâmetro baseado apenas no ponto de interseção dos módulos, essas correlações são consideradas boas aproximações em comparação com a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho.

2.4 COMPATIBILIZAÇÃO

Brown ⁴⁷ define compatibilização como o processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda polimérica imiscível, resultando na criação de uma 'liga polimérica'. O autor descreve 'liga polimérica' como misturas de polímeros imiscíveis que possuem interface e/ou morfologia modificada, enquanto blenda polimérica é simplesmente a mistura de, no mínimo, dois polímeros e/ou copolímeros. Portanto, toda 'liga polimérica' é uma blenda, mas nem toda blenda pode ser considerada uma 'liga polimérica'.

A mistura de dois ou mais polímeros dificilmente resultará em uma blenda com propriedades úteis por si só. É necessário adotar uma estratégia específica para compatibilizá-la, de modo que a mistura apresente comportamento físico-mecânico condizente com a melhora das propriedades e estabilidade quando solicitado mecanicamente. Um aspecto comum a todas as rotas de compatibilização é a promoção da estabilização morfológica. O processo deve garantir suficiente adesão entre as diferentes fases e/ou reduzir tensões interfaciais. Essas condições são melhor alcançadas quando o agente compatibilizante migra para a interface, atuando como agente emulsificante. Sem essa estabilização, a fase dispersa pode coalescer sob a ação de forças mecânicas de tensão e/ou deformação

subsequentes. Esse fenômeno resultará em uma segregação grosseira de fase e/ou delaminação em escala macroscópica, tornando o material frágil ⁴⁷.

A efetividade da estratégia de compatibilização de uma blenda é avaliada pelos critérios: (i) redução da tensão interfacial, resultando na diminuição do tamanho de fase dispersa, e (ii) melhoria da adesão entre os componentes, permitindo uma melhor transferência de tensão no material ^{38; 101}. Esses fatores, por sua vez, aumentam o desempenho físico-mecânico. De modo geral, o processo melhora a dispersão, reduz o tamanho das fases dispersas (aumentando seu volume aparente) e enrijece a interface, ampliando as interações não apenas entre as fases, mas também entre as partículas dispersas. Essas mudanças frequentemente incrementam a viscosidade, a elasticidade e a tensão de escoamento da blenda ⁷⁸.

O comportamento das variáveis reológicas é alterado após a compatibilização, permitindo que a caracterização da blenda seja realizada por meio de suas propriedades reológicas. O módulo de armazenamento é o parâmetro reológico dinâmico sensível para identificar os efeitos da compatibilização na interface. O relação entre propriedades reológicas, morfologia e/ou propriedades interfaciais de blendas é de grande interesse tanto científico quanto industrial ^{26; 34}.

O aumento do número de componentes, n , eleva o número de interfaces de acordo com a proporção: $N_i = n.(n - 1)/2$. Em sistemas com várias fases, é necessário o uso de agentes compatibilizantes com grupos reativos ou funcionais capazes de interagir com os diferentes componentes poliméricos – um compatibilizante multicomponente. Uma alternativa para reduzir o número de interfaces que precisam ser controladas é misturar separadamente um polímero com outro e, em seguida, combinar esses concentrados na blenda final ¹⁴.

A redução do coeficiente de tensão interfacial (λ) é relativamente fácil com a introdução de agentes emulsificantes. No entanto, a estabilização morfológica e melhoria da adesão interfacial no estado sólido podem ser desafiadoras. Pode-se utilizar um único agente compatibilizante para atingir esses três objetivos, ou recorrer a uma combinação de agentes, cada um com uma função específica.

As estratégias de compatibilização dividem-se em pelo menos três categorias. A primeira é a cocristalização de fases, que é limitada a blendas imiscíveis que contenham polímeros semicristalinos. Esse processo também pode ocorrer como uma reação secundária do contato entre componentes contendo copolímeros, com efeitos concomitantes nas propriedades da blenda. A segunda categoria envolve

processos de imobilização '*in situ*' de uma fase – vulcanização dinâmica. Neste caso, a fase dispersa, um elastômero capaz de formar ligações cruzadas, é vulcanizada na presença de uma matriz imiscível e não vulcanizada durante o tempo de residência do processo. A terceira categoria inclui a adição de outros materiais, como agentes compatibilizantes ⁴⁷.

A terceira categoria de processos de compatibilização abrange duas abordagens distintas para alcançar o mesmo objetivo: a adição propriamente dita, que envolve a incorporação de agentes compatibilizantes diferentes dos componentes da blenda, produzidos ou adquiridos em etapas separadas; e a formação de compatibilizantes a partir dos próprios constituintes da blenda, gerados durante processo de produção – *in situ*. Esta última abordagem depende de agente reativos, pois requer segmentos poliméricos das cadeias dos próprios constituintes da blenda.

Independente do processo de produção, o resultado da compatibilização entre polímeros imiscíveis é a obtenção de uma blenda com melhor adesão entre fases e uma estrutura de fase refinada, devido ao efeito do agente compatibilizante. Os resultados desse processo, como redução na tensão interfacial ou o aumento na adesão entre fases, são avaliados em conjunto com a resposta de uma morfologia mais refinada. As mudanças no caráter interfacial devem ser resultado direto da compatibilização. Assim, em alguns casos, a estrutura final mais refinada é o principal critério para comprovar os efeitos da compatibilização em blendas ³⁶.

2.4.1 Compatibilização reativa

Do ponto de vista econômico e de eficácia, o processo de compatibilização *in situ*, via rota reativa surgiu como um caminho vantajoso para obter uma blenda. O processo deve abranger: uma mistura dispersiva e distributiva adequada, que garanta integração e a renovação necessárias para a interface; a presença de funcionalidades reativas capazes de reagir ao longo da interface; uma taxa de reação suficiente para viabilizar a produção do agente compatibilizante em quantidades adequadas durante o tempo de residência da unidade de processo; e ligações/interações estáveis nos processos subsequentes. O método deve resultar em um espessamento específico da interface, assegurando boa estabilidade morfológica. ¹⁴

Aji e Utracki ¹⁰² afirmam que a compatibilização reativa integra a química dos polímeros com o processamento, combinando a cinética química com o fluxo e as propriedades térmicas dos componentes e produtos da reação. Para que o processo seja eficiente, é essencial não apenas a presença de um iniciador, mas também a adição de um monômero à mistura, atuando como facilitador intermediário.

Uma vantagem da técnica de compatibilização reativa é a eliminação de etapas anteriores no desenvolvimento de uma blenda, já que o agente compatibilizante é formado diretamente na interface dos polímeros onde atua, sem a necessidade de se difundir no meio e sem depender de tempos longos de residência. A compatibilização reativa envolve uma reação heterogênea ao longo da fronteira das fases, sendo limitada pelo volume interfacial disponível. Outro benefício é que o agente compatibilizante é formado por segmentos poliméricos com massa molar semelhante à da fase com qual interage, o que promove uma melhor interação entre o compatibilizante e a fase polimérica, facilitando a mistura de polímeros com diferentes massas molares. ⁴⁷

Uma exigência da produção reativa é que o processo geralmente requeira e/ou dependa de que os componentes imiscíveis da blenda, as fases poliméricas, possuam funcionalidades químicas específicas para que a reação ocorra no estado fundido.

Compatibilizantes *in situ* formam-se de duas maneiras: por processo direto ou pela adição de espécies reativas promotoras da reação. No primeiro caso, grupos funcionais (sítios nucleofílicos que reagem com sítios eletrofílicos) presentes nas cadeias poliméricas reagem entre si na fronteira interfacial. A concentração desses grupos e a massa molar dos polímeros são fatores-chave para a reação ¹⁰². No segundo, espécies reativas (catalisadores, agentes de ligação e cocatalisadores) capazes de reagir são adicionadas junto aos polímeros no processo. Se a espécie reativa adicionada for solúvel em uma das fases (como no caso de polimerização), ocorre uma reação predominantemente homogênea, em vez de promover a reação heterogênea nas interfaces. ⁴⁷

Brown ¹⁰³, ao categorizar agentes compatibilizantes formados *in situ*, destaca o predomínio de copolímeros enxertados em comparação aos copolímeros em bloco no processo. Na síntese de compatibilizantes de enxerto a partir de poliolefinas, o método de modificação utilizado é a transformação de grupos pendentes por meio de reações químicas. Essa síntese é sempre acompanhada por reações

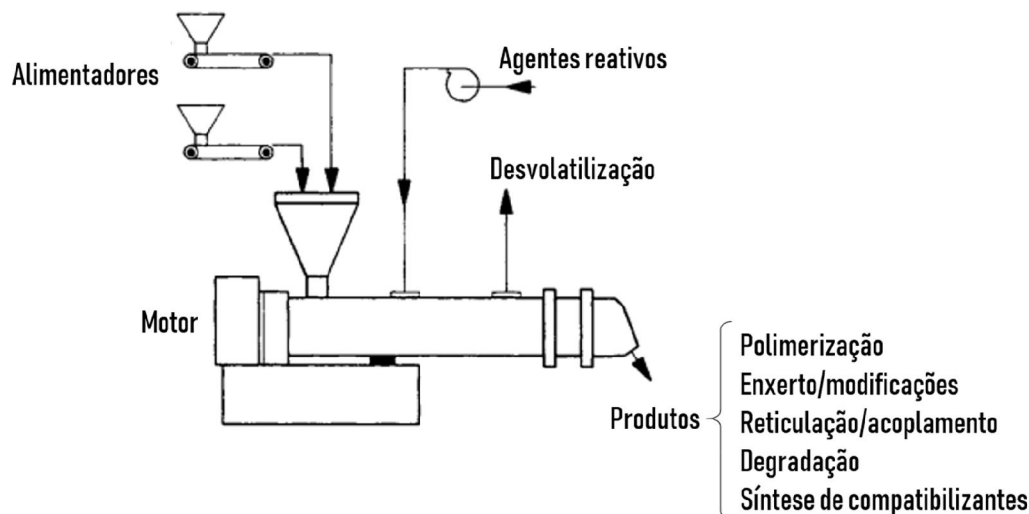
indesejadas. Quanto maior a conversão dos grupos laterais em locais de enxerto, maior é a eficiência da reação no processo de compatibilização. Um aumento na viscosidade, com consequente redução na fluidez, caracteriza a formação dos agentes enxertados ¹⁰⁴.

2.5 EXTRUSÃO REATIVA

A combinação dos fundamentos termodinâmicos com o comportamento reológico, associados aos aspectos de fluxo dentro do equipamento de mistura, é sem dúvida a etapa crítica na formulação de uma blenda polimérica ¹⁰⁵. A extrusão reativa é um processo que utiliza a extrusora como um reator químico contínuo, possibilitando a realização de reações químicas durante a mistura e o processamento de polímeros. Como o próprio termo sugere, envolve tanto a síntese de materiais quanto a modificação deles por meio de reações química em fase fundida. As reações ocorrem simultaneamente às funções convencionais da extrusora (transporte, fusão, mistura e bombeamento) e devem permitir um controle eficiente do processo ^{106; 107}.

Reações químicas em polímeros fundidos, realizadas *in situ*, representam um rota sintética econômica e ecologicamente atrativa para o aprimoramento de materiais poliméricos de baixo custo. No processo de extrusão reativa, envolve-se a adição de agentes catalíticos, a homogeneização da matéria-prima e um tempo adequado para que a reação seja completada, Figura 9. A mistura é transportada ao longo da extrusora, e a reação é conduzida até o grau desejado de conclusão, com a remoção de possíveis voláteis como subprodutos. A produção e o processamento da blenda são integrados em uma única etapa ¹⁰⁸.

Figura 9 - Representação esquemática do processo de extrusão reativa



FONTE: adaptado de Tzoganakis ¹⁰⁸ e Joachin *et al.* ¹⁰⁹

Uma vantagem significativa da extrusora em relação a um reator convencional (geralmente em batelada) é a facilidade de alimentação contínua da matéria-prima no processo. A extrusão reativa combina os desafios do processamento de polímeros com o controle de reações químicas sob condições específicas, incluindo as variáveis de um meio altamente viscoso ($\eta \sim 10^3 Pa.s$), alta temperatura ($T \sim 250^\circ C$) e tempos curtos de residência ($t \sim 2 min$). Consequentemente, o desenvolvimento desse processo exige uma exploração fundamental nos campos da química, reologia, modelagem de fluxo e mistura, além do controle do processo ¹¹⁰. Algumas dificuldades devem ser consideradas: o tempo curto de residência na extrusora, o que implica que apenas reações rápidas podem ser viáveis, ainda que a temperatura e a concentração dos reagentes sejam mais determinantes no estado fundido do que em solução; além disso, a capacidade de resfriamento na extrusora é limitada, o que pode dificultar o gerenciamento de reações exotérmicas no meio fundido; e a mistura de polímeros, onde a fusão de todos deve estar assegurada ¹¹¹.

Joachin *et al.* ¹⁰⁹ alegam que o desenvolvimento da tecnologia de processamento reativo apresenta desafios para a rota da síntese química, especialmente no que diz respeito ao rendimento e às reações que ocorrem nas interfaces.

Polímeros com interfaces compatibilizadas desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Segundo Janssen

¹⁰⁷, o objetivo da extrusão reativa é formar um compatibilizante por meio de reação química na interface entre os diferentes componentes da mistura, com o propósito de reduzir a tensão interfacial e melhorar as propriedades mecânicas. Durante a mistura por fusão, compatibilizantes, como copolímeros de enxerto ou de blocos, são gerados por meio de reações entre polímeros. Para ser eficaz, a química do processo deve ser rápida e seletiva ¹⁰⁷.

Poliiolefinas são as materiais-primas preferidas para experimentos de extrusão reativa. Os benefícios de sintetizar copolímeros de enxerto a partir delas incluem a quase ausência de solventes, fácil isolamento do produto, curtos tempos de reação, processos contínuos e baixo custo de infraestrutura. A complexidade do processo está relacionada à necessidade de uma boa mistura, à avaliação da degradação e à caracterização dos parâmetros de controle ¹¹².

Um dos objetivos, no manejo de termoplásticos, é melhorar simultaneamente a resistência, a rigidez e a tenacidade. Isso pode ser alcançado pela formação *in situ* de compatibilizantes nas interfaces e/ou por acoplamentos covalentes entre fases contínuas e dispersas. A formação de agentes compatibilizantes *in situ* (via enxerto de cadeias poliméricas) é mais eficiente quando comparado com a adição de compatibilizantes como copolímeros em blocos ou enxertados, que comprometem as propriedades devido à formação de micelas ¹⁰⁹.

A despeito de a extrusão reativa ser um método importante para a modificação e desenvolvimento de novos materiais poliméricos, a técnica é complexa devido ao elevado número de parâmetros de processos e suas possíveis interações. Por exemplo, as condições de fluxo (tempo de residência, temperatura e condições de mistura) governam o desenvolvimento da reação, que modifica as propriedades dos materiais poliméricos e a viscosidade, o que, por sua vez, provoca novas alterações nas condições de fluxo. A Figura 10 ilustra os efeitos causados por um simples parâmetro, como a velocidade da rosca, sobre todos os demais, em um processo de polimerização do PMMA em uma extrusora de rosca dupla. Os sinais + e – indicam aumento ou redução no parâmetro considerado.

outros. Além de sofrerem alterações ao longo do processo, esses parâmetros não são fáceis de equacionar.

Uma segunda abordagem, preferida por sua menor complexidade e resultados mais previsíveis, é baseada na mecânica dos meios contínuos. Para modelar a extrusão reativa utilizando essa abordagem, são necessários três módulos:

- Um módulo para o cálculo das condições de fluxo no processo de extrusão em questão.
- Um módulo para o cálculo da extensão da reação química, considerando os valores locais de tempo, temperatura e condições de mistura.
- Um módulo que abranja as variações físicas e reológicas induzidas nos polímeros durante o desenvolvimento da reação, sendo necessário quando a reação altera de forma significativa o comportamento reológico.

No campo dos processos reativos, a reologia atua como a interface entre a química e a modelagem de fluxo. A reologia do material é altamente sensível a pequenas variações na massa molar, o que permite seu uso eficaz na avaliação da cinética de reação. Por essa razão, a reologia é amplamente considerada uma ferramenta valiosa para determinar as condições ideais no processo de extrusão reativa.

Além disso, modelar as variações das propriedades viscoelásticas durante a reação química é crucial para prever o comportamento do fluxo em diferentes processos de fusão, já que o fluxo depende diretamente dos resultados da reação química. A modelagem pode portanto, ser usada para desenvolver futuros modelos de simulação ¹¹⁰.

Tzoganakis ¹⁰⁸, ao revisar a extrusão de polímeros por processos reativos, aponta que, além das considerações gerais necessárias para modelar um processo de extrusão convencional, no caso dos processos reativos é fundamental obter os perfis de velocidade, temperatura e pressão, tanto nas fases sólidas quanto nas fundidas. A partir desses perfis, as demais variáveis podem ser calculadas. Além disso, deve-se incluir a presença da reação, modelando as variáveis responsáveis por se controle.

Dentre os sistemas de extrusão existentes (monorroscas, dupla rosca co-rotante e contra-rotante), as extrusoras de dupla rosca co-rotantes são as mais utilizadas em processos reativos, devido às seguintes vantagens: (a) o perfil de rosca

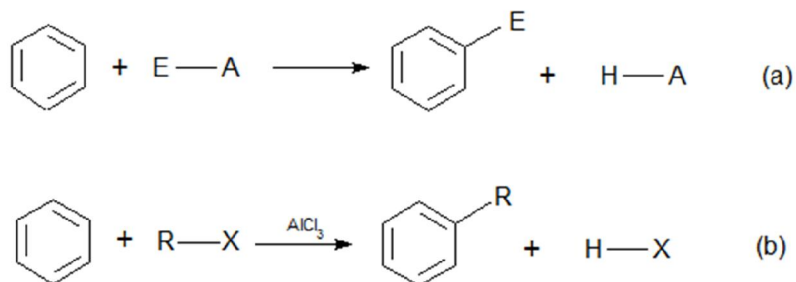
e a geometria modular do barril permitem a adaptação dos segmentos à reação química; (b) a relação de alimentação é apenas parcial, o que facilita a introdução ou remoção de diferentes ingredientes ao longo do cilindro; e (c) a capacidade e qualidade da mistura (distributiva e dispersiva) podem ser controladas de acordo com a geometria dos segmentos malaxadores.¹¹¹

Extrusoras monoroscas também são utilizadas em processos reativos, desde que a variação da viscosidade permaneça dentro de limites aceitáveis, como em reações de enxerto. O princípio de fluxo nas extrusoras de rosca simples pode ser generalizado para outros tipos de máquinas ou equipamentos, e o fluxo nesses equipamentos pode ser analisado de maneira simples e aproximada¹⁰⁷.

2.6 A REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

A reação mais comum dos compostos aromáticos é a substituição eletrofílica, onde um eletrófilo (E^+ , uma espécie que possui afinidade por cargas negativas) reage com o anel aromático devido à exposição dos eletrões das estruturas de ressonância formadas pelos eletrões das ligações π (π) e substitui um dos átomos de hidrogênio do anel. Diversos substituintes podem ser introduzidos no anel por meio desse tipo de reação. Quando o substituinte é um haleto de alquila a reação se torna uma alquilação de Friedel-Crafts (F-C). A Figura 11 ilustra a reação de forma genérica proposta, em 1877, pelo químico francês Charles Friedel e seu colaborador americano, James M. Crafts⁴³.

Figura 11 – Resumo das reações: (a) substituição eletrofílica comum e (b) substituição eletrofílica de Friedel-Crafts



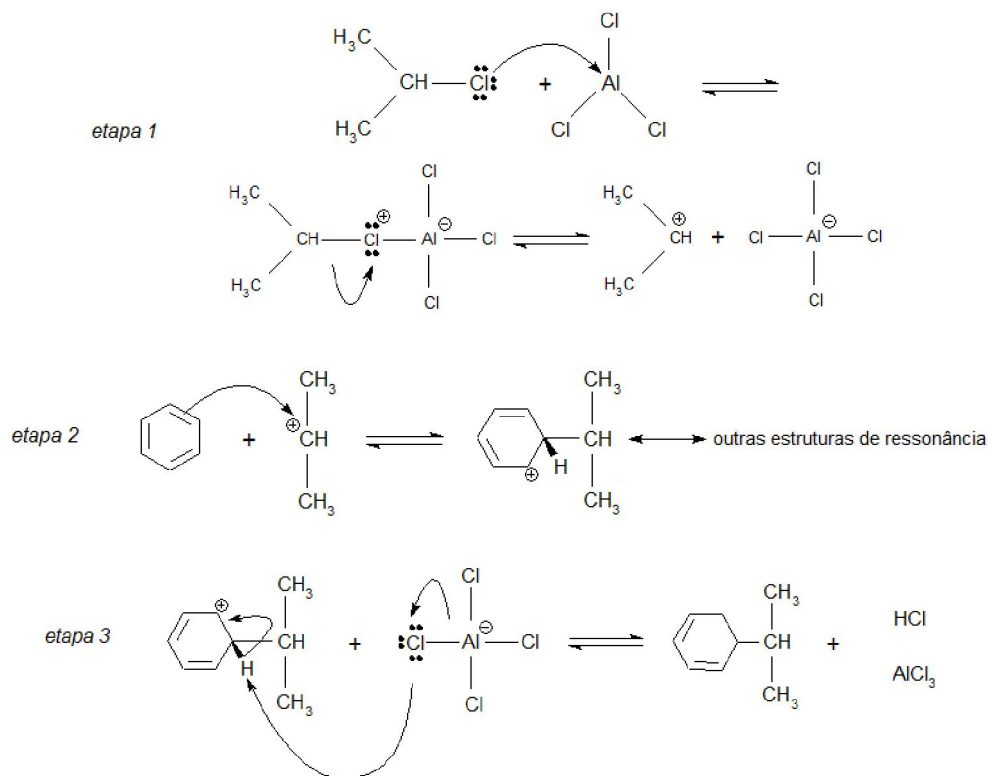
Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle⁴³

Na reação de alquilação de Friedel-Crafts (F-C), o eletrófilo é um carbocátion (R^+). O cloreto de alumínio anidro atua como catalisador, auxiliando na dissociação do haleto de alquila. O mecanismo detalhado (Figura 12) ocorre em três etapas: (1) formação do complexo, íon arênio, (etapa lenta); um complexo se forma pela reação do haleto de alquila com o ácido de Lewis (reação ácido-base), e o complexo se dissocia para formar o carbocátion. Carbocátions mais estáveis são preferidos, ocorrendo rearranjos intramoleculares sempre que possível para alcançar estruturas mais estáveis. (2) O carbocátion, atuando como eletrófilo, busca elétrons disponíveis no anel para formar o íon arênio, que se estabiliza por meio de uma série de estruturas de ressonância. (3) Um próton é substituído no íon arênio, formando o novo composto alquilbenzeno, e o cloreto de alumínio é regenerado com a eliminação de ácido clorídrico ⁴³.

É através da reação de F-C que é possível adicionar um grupo aquila ao anel aromático. Em uma análise extrapolada do mecanismo dessa reação, agora aplicada ao uso de polímeros, destacam-se algumas premissas da reação de Friedel-Crafts que favorecem a formação do agente compatibilizante:

- 1) A ativação do anel pela sequência carbônica do poliestireno, atuando como um macrogrupo alquila, orienta todos os acoplamentos no anel aromático na orientação *para*;
- 2) A preferência por um carbocátion (eletrófilo) mais estável, o que reduz a probabilidade de enxerto no anel de cadeias carbônicas através da ponta de cadeia. Sendo a ordem estabelecida pelo número de grupos aquila ligados no átomo de carbono (carbonos terciários mais estáveis que primários);
- 3) A alta reatividade do cloreto de alumínio (capacidade de aceitar pares de elétrons), que facilita a diss substituição do anel, na reação de Friedel-Crafts, resultando na adição de mais de um grupo alquila.

Figura 12 – Mecanismo da reação de Friedel-Crafts



Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle ⁴³

No primeiro caso, é possível identificar o anel *para*-substituído (posição 1,4 no anel aromático) por meio de ressonância magnética nuclear (RMN). A segunda hipótese sugere que, ao usar grupos alquila oriundos de PP e/ou PEAD, o primeiro forneceria espécies eletrófilas mais estáveis, resultando em maior quantidade de enxerto no anel aromático. A última suposição implica que mais enxertos ocorreriam caso não houvesse impedimento estérico.

2.7 BLENDS POLIMÉRICAS VIA REAÇÃO FRIEDEL-CRAFTS

Uma possibilidade pouco explorada para a compatibilização dos pares poliolefinas/PS *in situ* é utilizar o anel aromático do PS como sítio ativo para reação. A substituição eletrofílica de um próton do anel aromático por um alceno halogenado ou uma olefina pode ser realizada na presença de um ácido de Lewis forte, seguindo o caminho da alquilação de F-C ^{16; 43}. Esta reação é o método mais utilizado para

acoplar grupos alquila no anel aromático. O processo requer um precursor catiônico alquil e um componente aromático ⁴⁷.

Carrick ¹¹³ foi o primeiro a utilizar a reação de alquilação de F-C com o propósito de adicionar grupos alquila no anel aromático do PS. Trabalhando com PEBD e PS em uma solução de ciclohexano com cloreto de alumínio anidro, o autor observou a formação do copolímero antes do início do processo de degradação. Cerca de 20% do homopolímero PS inicial foi copolimerizado, enxertado ¹⁸. Replicando o método, Heikens e Barentsen ^{114; 115} obtiveram um copolímero enxertado e o utilizaram na compatibilização da blenda PE/PS no estado fundido, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas e no arranjo morfológico. Foi relatado o efeito emulsificante do agente, com redução no tamanho das partículas da fase dispersa e melhora na sua dispersão.

O desenvolvimento da reação de F-C para formação de copolímeros enxertados com fins de compatibilização é atribuído a Sun e Baker ^{16; 17}, que utilizaram blendas de PELBD com PS, catalisadas com cloreto de alumínio anidro. O mecanismo proposto envolveu a formação de cátions de cadeia longa de polietileno, através da degradação catalítica causada pelo ácido de Lewis, seguida pelo acoplamento do cátion aos anéis do PS. As blendas foram preparadas tanto em misturador interno quanto em extrusora monorroscas, sob condições similares de tempo de residência. As blendas reativas (compatibilizadas) apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, especialmente no alongamento à ruptura.

No caso da extrusão, tempos menores de residência e processos em dois estágios (onde um concentrado foi produzido e posteriormente adicionado aos homopolímeros virgens) resultaram em otimização nos quesitos avaliados. Os produtos foram caracterizados quanto à massa molar, à alteração morfológica causada após compatibilização, à quantidade de enxerto dos grupos alquila e às propriedades mecânicas. O efeito da adição de um co-catalisador, o monômero de estireno, foi avaliado posteriormente por colaboradores do trabalho de Sun ⁴⁷, demonstrando aumento na eficiência da reação e na quantidade de enxerto com o uso desse intermediário no meio reacional. Devido à sua temperatura de ebulição, o monômero de estireno é difícil de ser empregado no processo via extrusão monorroscas.

Diaz, Barbosa e Capiati ¹⁸, ao relatar a síntese F-C, encontraram maior facilidade para que cadeias de PE com massa molar reduzida fossem acopladas ao

anel aromático do PS na blenda PE/PS. Os postulados da teoria de Helfand e Tagami ¹¹⁶, que sugerem que espécies com menor massa molar tendem a se localizar nas interfaces, foram confirmados neste trabalho. As reações entre os constituintes da blenda, durante o processo de compatibilização, e provavelmente ocorreriam também nesta região. O estudo também evidenciou a ausência de ligações cruzadas no PS e a não degradação do PE.

Em trabalho posterior, Diaz, Barbosa e Capiati ²² analisaram o comportamento mecânico da blenda reativa PE/PS em função da variação da massa molar dos copolímeros formados. Copolímeros com maior massa molar agiram como agentes emulsificantes mais eficazes devido a um maior entrelaçamento dos ramos enxertados na matriz de PE. A quantidade de copolímero formado *in situ* foi maior para as frações de menor massa molar entre os polietilenos testados, e foi proporcional à concentração de catalisador utilizado. A avaliação das propriedades mecânicas, especialmente ductilidade e resistência ao escoamento, confirmou melhorias na adesão interfacial e a redução no tamanho de partículas.

Observa-se um comportamento que pode ser relacionado ao uso de polímeros degradados nos estudos de Diaz, Barbosa e Capiati ^{18; 22} sobre polietilenos: cadeias menores favorecem a formação do copolímero enxertado, porém são as de maior massa molar que apresentam os melhores resultados como agentes compatibilizantes (quando comparados com as respectivas blendas físicas), mesmo em concentrações baixas de catalisador.

Shahbazi *et al.* ⁸¹ conseguiram cerca de 17% de enxerto utilizando PEAD e PS por meio da rota química de Friedel-Crafts, sendo os primeiros a estender essa rota reativa para polietileno de alta massa molar, contrariando um dos postulados assumidos por Diaz, Barbosa e Capiati ¹⁸, que afirmava que a taxa de enxerto seria diretamente proporcional à redução da massa molar do PE. No estudo, os autores corroboram os achados de Diaz ^{18; 23} em relação à redução da massa molar das cadeias de PS, causada pela degradação química provocada pelo catalisador (AlCl_3), mas utilizaram técnicas de caracterização diferentes, baseadas nas propriedades reológicas da blenda.

Diaz, Barbosa e Capiati expandiram a síntese de Friedel-Crafts, aplicando-a a blendas PP/PS ^{19; 20}. Constataram os efeitos desejados do agente compatibilizante enxertado (PP-g-PS) formado *in situ*: redução do tamanho das partículas dispersas, melhora na adesão interfacial e estabilização da morfologia. Para o copolímero

enxertado formado *in situ*, a concentração micelar crítica foi atingida com 0,7% (em peso) de catalisador, com 15% do PS inicial sendo enxertado por segmentos de PP. A ductilidade e resistência ao impacto, que atestam a melhora na adesão interfacial em comparação com as blendas físicas, apresentaram melhoras na concentração micelar crítica.

Houve uma redução da massa molar em ambos os polímeros durante a síntese do copolímero, atribuída ao ataque de espécies eletrófilas aos carbonos terciários do PP e ao anel aromático no PS. Degradações térmicas e mecânicas foram descartadas pelos autores. No caso de usar copolímeros produzidos separadamente (*"tailor-made"*) e adicioná-los posteriormente à blenda física, observou-se um tempo de processamento maior para que os efeitos desejados do comaptibilizante fossem alcançados.

O comportamento reológico da blenda PP/PS (80/20) compatibilizada *in situ* pela reação de F-C foi estudada por Li, Ma e Sheng em uma série de estudos ^{34; 36; 117}, com ênfase nas razões de viscosidade dos polímeros e nas características viscoelásticas lineares da blenda. O comportamento morfológico da blenda depende da razão de viscosidade dos polímeros (calculada na taxa de cisalhamento do processo de mistura para os homopolímeros reativos, PP/ AlCl_3 e PS/ AlCl_3) e varia conforme a quantidade de catalisador. Em baixas concentrações de catalisador, como 0,05% (em peso), a razão de viscosidade domina o efeito morfológico, resultando em uma distribuição de fase dispersa mais grosseira. No entanto, ao aumentar a concentração até 0,15%, o efeito da razão de viscosidade diminui e a fase PS se distribui mais finamente, devido ao efeito da compatibilização interfacial provocado pelo compatibilizante enxertado, PP-g-PS. Em concentrações acima de 0,15%, o efeito da razão de viscosidade reduz-se ainda mais, e o desvio positivo da regra de aditividade é acentuado, resultando novamente em uma fase PS grosseira.

Os autores relataram que as propriedades viscoelásticas lineares da blenda reativa são controladas pelo efeito redutor de tensão interfacial do agente compatibilizante e pelas propriedades reológicas da matriz, principalmente em baixas concentrações de catalisador. O parâmetro viscoelástico sensível para controle do efeito de compatibilização interfacial foi o módulo de armazenamento. A viscosidade zero de cisalhamento das blendas reativas foi influenciada por três fatores: a viscosidade dos polímeros constituintes, a alteração morfológica provocada pela reação de síntese e os efeitos da interface compatibilizada. Assim,

essa propriedade reológica torna-se um parâmetro importante para análise do processo de compatibilização, sendo os efeitos interfaciais mais significativos do que as mudanças morfológicas.

O processo reativo de formação dos agentes compatibilizantes via reação de F-C é degradativo ²³. Vários fatores confirmam esse fato: segmentos poliméricos de PE enxertados na cadeia de PS têm massa molar menor que a da fase original da qual são derivados, e tanto o PP quanto o PS sofrem redução na massa molar ¹⁹. No caso do PE, a degradação é mínima. Diaz, Barbosa e Capiati ¹⁸ observaram uma baixa cisão de cadeias e a ausência de formação de ligações cruzadas no PE. Embora o copolímero formado inicialmente seja enxertado, havia a possibilidade de os segmentos de PE reagirem com o catalisador, formando uma espécie catiônica e se acoplando a uma cadeia diferente de PS, resultando em um copolímero cruzado ⁴⁷; entretanto, essa hipótese foi descartada pelos autores. A partir de PELBD como homopolímero, e com o mesmo mecanismo de reação, produziram apenas copolímeros enxertados. Esses resultados foram confirmados correlacionando a massa molar dos homopolímeros virgens (PELDB e PS) com a dos homopolímeros na presença dos catalisadores (cloreto de alumínio anidro e estireno), sem a adição da fase polimérica.

O polipropileno sofre degradação termo-oxidativa e mecânica de forma mais intensa em comparação aos demais polímeros, devido às particularidades de sua estrutura carbônica. A redução na massa molar média do polipropileno com o aumento da quantidade de catalisador e do tempo de processamento foi objeto de estudo sobre o mecanismo da reação química por Diaz, Barbosa e Capiati ^{19; 23}. A degradação do PP, com cisão de cadeias, preferencialmente as longas, em múltiplos processos com cisalhamento, destaca a importância de manter controle sobre os parâmetros degradativos ¹¹⁸.

Esta particularidade do catalisador na síntese, que provoca a redução na massa molar tanto do PS quanto do PP, acentua-se com o aumento de sua concentração ^{19; 119}. Diaz, Barbosa e Capiati ^{22; 23} concluíram que essa perda de massa não é resultante de degradação termomecânica nem termo-oxidativa dos homopolímeros, mas sim causada pelo mecanismo da reação – uma degradação catalítica.

Guo *et al.* ^{119; 120} utilizaram a síntese F-C para outro grupo de polímeros, conseguindo enxertos dos grupos alquila no anel aromático do PS a partir de uma

poliolefina elastomérica (POE), um copolímero em bloco formado a partir do etileno e octeno. A comprovação da existência de um copolímero enxertado foi obtida por espectrometria no infravermelho, após a extração das fases homopoliméricas, e indiretamente por meio de reologia, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. O conjunto de melhorias reforça a evidência de uma espécie copolimérica que estabiliza as fases poliméricas da blenda durante solicitações mecânicas ou térmicas. O processo degradativo causado pela rota química também foi verificado via cromatografia de permeação em gel, sendo mais pronunciado para o PS do que para o polímero elastomérico.

Devido ao fato de o catalisador provocar degradação do PP e, principalmente, degradação catiônica do PS ^{70; 121}, que causa prejuízos às propriedades finais da blenda, surgiu a necessidade de utilizar um co-catalisador. Testado inicialmente por Sun e Baker ¹⁶ com o intuito de gerar intermediários (carbocátions) mais estáveis para o ataque às cadeias poliméricas do PS (mecanismo da reação de enxerto), o monômero de estireno foi a escolha mais eficaz entre os co-catalisadores testados. Entre eles, estava o 1-cloropentano, que apresentou o mesmo rendimento, mas é responsável pela formação de ácido clorídrico durante o processo. Diaz, Barbosa e Capiati ²³ estabeleceram uma relação para explicar a redução na degradação catiônica do PS a partir da adição de seu monômero (estireno).

A compreensão do mecanismo químico na obtenção do copolímero enxertado passa pela análise da reação de Friedel-Crafts. Nesta reação, há uma orientação química para a adição dirigida '*para*' e não '*orto*' ou '*meta*', sendo favorecida pelo efeito liberador de elétrons dos grupos alquila ligados ao anel, além da preferência dos carbocátions terciário em relação aos secundários ou primários. As constatações da reação de F-C indicam que ela teoricamente induziria uma taxa de enxerto maior do PP em comparação ao PE nas cadeias de PS.

A produção de uma blenda ternária formada por poliolefinas e PS, compatibilizada *in situ* pela reação Friedel-Crafts, ainda não foi relatada em um processo contínuo (extrusão reativa). Diaz *et al.* ¹⁹ afirmam que, na ocorrência de duas ou mais poliolefinas misturadas com poliestireno, seria necessária a adição dos respectivos copolímeros enxertados, PE-g-PS e PP-g-PS, para compatibilizá-la, ou seja, produzir previamente os agentes compatibilizantes para adicioná-los posteriormente, o que aumenta a complexidade do processo contínuo. Baker *et al.* ¹⁷ relatam a obtenção de blends binárias, PE/PS e PP/PS, compatibilizadas por

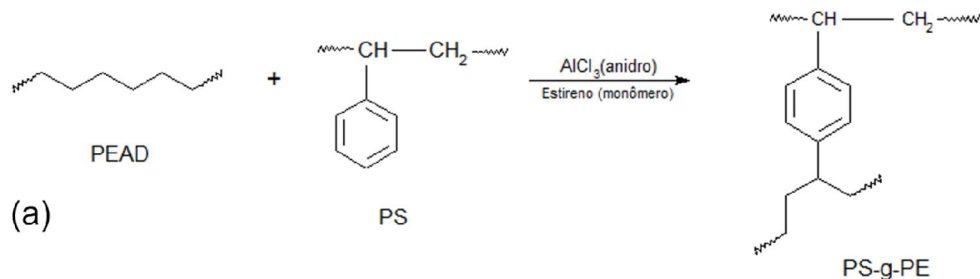
extrusão reativa via rota reativa de F-C. Os autores fazem ressalvas quanto à degradação sofrida pelo PP e PS devido à rota química, encontrando resultados mecânicos melhores a partir da segunda extrusão, utilizando parte da primeira como um *masterbatch* para a segunda.

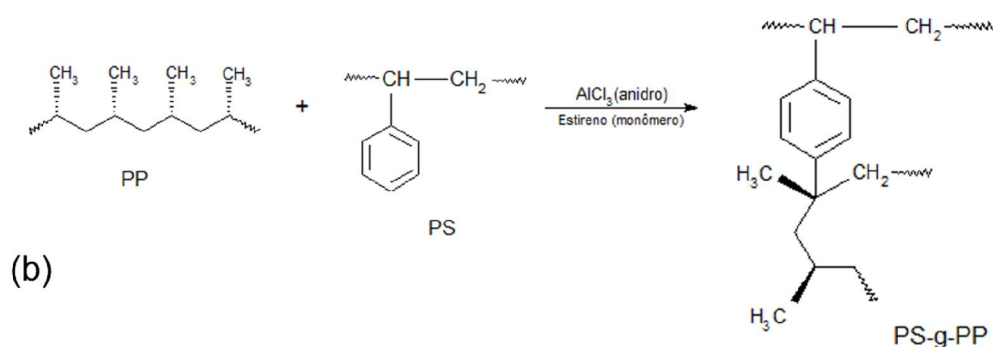
Sendo possível a compatibilização em um estágio reativo ²⁵ no misturador interno, para a blenda ternária PEAD/PP/PS, estabelece-se a viabilidade para o processamento da mesma via processo contínuo de extrusão, possibilitando o desenvolvimento prático de uma reciclagem para as poliolefinas junto ao poliestireno.

2.8 REAÇÃO DE SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS ENXERTADOS

Sun e Baker ¹⁶ sugerem, com base nos estudos preliminares de Carrick ¹¹³, um mecanismo geral para a síntese do(s) copolímero(s) enxertado(s) (Figura 13), mecanismo explicado em detalhes e adotado por Diaz ^{18; 19; 23}. De forma geral, um intermediário (eletrófilo) de baixa massa molar, derivado do complexo iônico inicial, é formado entre o catalisador e impureza (como moléculas de água). Esse intermediário ‘ataca’ as cadeias das poliolefinas nos pontos com elétrons acessíveis e/ou ligações fracas com hidrogênio, produzindo um macrorradical poliolefínico. Este, por sua vez, realiza outro ataque eletrofílico ao anel aromático do poliestireno, resultando no copolímero enxertado.

Figura 13 - Reação geral da síntese dos copolímeros enxertados com segmentos de PEAD e de PP



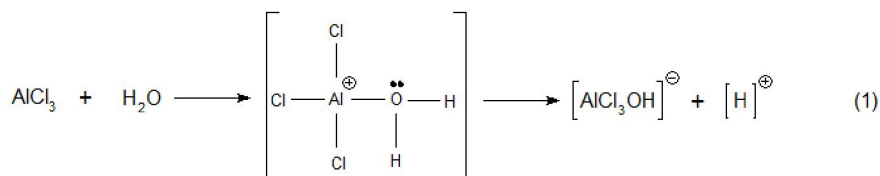


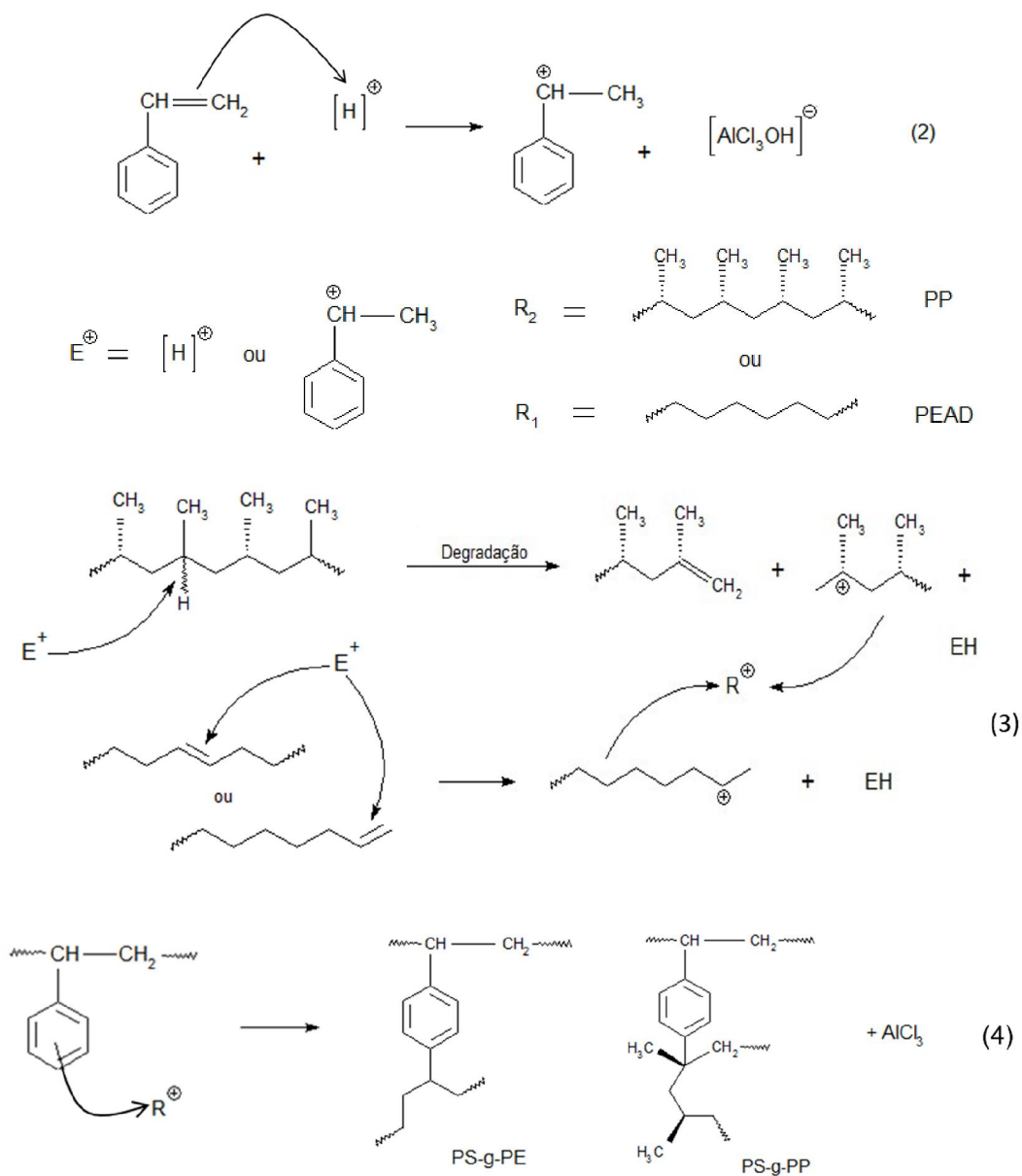
Fonte: Adaptado de Sun e Baker ¹⁶

O detalhamento do mecanismo de reação com base a rota estimada pela literatura ainda é um desafio. No entanto, premissas químicas podem ajudar a compreender os caminhos descritos na Figura 14. As setas curvas duplas indicam o movimento de elétrons; elas partem de uma região de maior densidade eletrônica (como pares de elétrons não compartilhados) e apontam para regiões com deficiência de elétrons ⁴³. As setas curvas cheias indicam os macrocarbocátions formados, R^+ .

Especificamente, o mecanismo parte de um catalisado forte. Os ácidos de Lewis são caracterizados por um átomo central ligado a vários átomos fortemente eletronegativos (halogênios) ou grupos (alcóxidos), que resultam em um arranjo eletrônico incompleto ao redor do átomo central. O cloreto de alumínio (AlCl_3) é um exemplo, apresentando camadas eletrônicas incompletas em sua hibridização. Assim, o complexo aceita prontamente pares de elétrons disponíveis para preencher seu vazio eletrônico. A presença de impurezas com elétrons disponíveis, como moléculas de água, é suficiente para permitir seu acoplamento ²³.

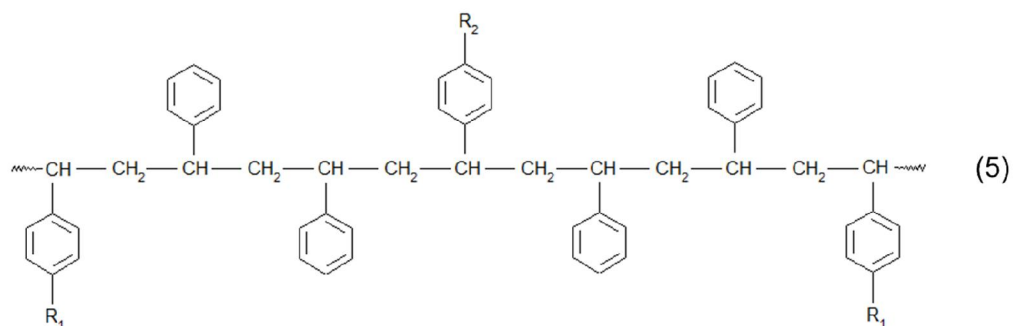
Figura 14 - Mecanismo detalhado para a síntese dos copolímeros enxertados





Fonte: Adaptado de Sun e Baker ¹⁶, Carrick ¹¹³ e Diaz, Barbosa e Capiati ^{19; 23}

ou



Fonte: o autor

O complexo intermediário contém dois átomos de hidrogênio ligados ao halogênio, que por sua vez está acoplado ao alumínio por uma ligação covalente (Figura 14-(1)). A força de atração exercida sobre os elétrons compartilhados é tão grande que enfraquece a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio da água, resultando em sua ruptura e gerando uma espécie ácida e um iniciador catiônico ⁴³.

O poliestireno (PS) reagiria instantaneamente com o iniciador catiônico (próton H^+) gerado na ausência do monômero estireno, dando início aos processos de degradação catiônica do polímero, Figura 6.

Quando o monômero está presente no meio reativo, ele encontra macrocarbocátions (PS^+) e espécies insaturadas, tanto do PEAD quanto do PP, nesse último, formadas pela degradação do carbono beta causada pelo catalisador. A molécula do estireno contém um grupo reativo que induziria a polimerização pela ação da temperatura (via catiônica). Segundo Diaz, Barbosa e Capiati ²³, essa hipótese é descartada devido à ausência de aumento da massa molar do PS em baixas concentrações de catalisador, onde o efeito do $AlCl_3$ é negligenciado, evitando flutuações na massa molar.

O monômero de estireno pode, portanto, acoplar-se aos macrocarbocátions (PS^+), gerando espécies de alta massa molar via polimerização catiônica e/ou copolimerização. Um processo análogo ocorre durante a produção de PS por polimerização, onde um catalisador Friedel-Crafts é adicionado ao reator para promover a conversão do monômero. Esse catalisador é ativado termicamente (cerca de 200 °C), convertendo o estireno residual em carbocátion feniletila (etapa (2) da Figura 14). Esse carbocátion pode tanto iniciar a polimerização catiônica do PS^+ como alquilar o anel aromático do PS, produzindo copolímeros enxertados com grupos fenila (um processo mais difícil devido ao tamanho do grupo benzênico) ²³.

A presença do monômero de estireno pode desencadear reações que aumentam a massa molar do PS, competindo com a clivagem beta (Figura 6). Esse aumento não ocorre devido à formação de ligações cruzadas, uma hipótese descartada com base na análise da solubilidade de diferentes quantidades de catalisador reagido com o homopolímero PS ²³.

A síntese dos copolímeros com enxerto de macrocarbocátions PEAD e PP, ocorre em condições térmicas adequadas para que as hipóteses acima mencionadas sejam válidas no reestabelecimento da massa molar do PS degradado. Durante a reação, há uma competição entre a cisão de cadeia do PS,

promovida pelo ataque de eletrófilo de baixa massa molar, e a reestruturação da cadeia por polimerização catiônica, uma dualidade característica da rota de compatibilização F-C. Na presença de estireno no meio reacional, o eletrófilo residual (H^+) terá preferência pelo monômero e não pelo PS.

Os eletrófilos formados, seja derivados do complexo inicial ou resultantes do ataque ao monômero, também buscar estabilidade eletrônica nas insaturações remanescentes da longa cadeia do PEAD ou nas ligações carbono-hidrogênio mais fracas do PP, presentes nos carbonos terciários,¹¹³. Embora também ocorram ataques ao anel do PS, esses serão em menor quantidade em comparação com outros. Os ataques que geram macrocarbocátions poliméricos prevalecerão, conforme previsto pela reação de Friedel-Crafts, devido à busca da estabilidade dessas espécies. Na Figura 14-(3), há a regeneração do eletrófilo, que fica pronto para sofrer novo ataque do catalisador e promover a reestruturação das cadeias PS degradadas na hipótese de aumento na massa molar descrita por Diaz, Barbosa e Capiati²³. A reação continuará enquanto as condições de temperatura e pressão forem mantidas. O catalisador, $AlCl_3$, sublima em torno de 180 °C (à pressão ambiente), tornando-se inativo pela dissipação de Al e Cl. Porém, acima de duas atmosferas de pressão, o catalisador permanece ativo no estado fundido⁹⁶.

Os macrocarbocátions R^+ buscarão estabilidade química pela abstração de elétrons do anel do PS, que são energeticamente mais fracos diante de um eletrófilo forte. Para a ocorrência de uma blenda ternária, haverá a formação de copolímeros enxertados separadamente (Figura 14-(4)) e/ou a adição aleatória dos grupos R^+ (alquila) à cadeia do PS, resultando em um terpolímero (Figura 14-(5)). A predominância de R_1 ou R_2 no PS será determinada pela facilidade com que esses macrocarbocátions se difundem no meio fundido (tamanho dos segmentos de cadeia) e pela estabilidade química no sistema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são apresentados os aspectos principais dos materiais utilizados, bem como os equipamentos, testes e procedimentos experimentais usados na obtenção das amostras e na realização dos ensaios experimentais de caracterização.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Polietilenos de alta densidade (PEAD) comerciais adquiridos da Braskem, com presença de antioxidantes e estabilizadores à radiação solar, foram adquiridos. O polipropileno (PP) comercial, homopolímero isotático, também fornecido pela Braskem, possui pacote básico de aditivos, constituído de antioxidantes e estabilizadores UV. O terceiro termoplástico, PS (atático) fornecido pela Innova não conta com a presença de estabilizadores e/ou aditivos. As características de cada uma das matérias-primas virgens são detalhadas na Tabela 1. Frações pós-consumo de PEAD, PP e PS (PS_{R1}) foram adquiridas de central de reciclagem local. Estas foram trituradas em moinho de facas, lavadas, secadas, extrusadas, peletizadas e caracterizadas. PS reciclado (PS_{R2}), oriundo da empresa Termotécnica, por doação, foi utilizado na forma de flocos (reciclado pós compactação do EPS). Os polímeros pós-consumo têm suas características descritas na seção resultados e discussões, junto à caracterização destes.

Tabela 1 - Propriedades dos homopolímeros (polímeros virgens) obtidas via fichas técnicas dos fabricantes, Braskem e Innova

Polímeros		Densidade, ρ (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10min)	Resistência ao impacto (J/m)
PEAD - IE59U3	PEAD _{inj}	0,96	5,0 (190 °C/2,16kg)	90
PEAD - GM9450F	PEAD _{ext}	0,95	9,3 (190 °C/21,6kg)	145
PP - H301	PP _v	0,90	10,0 (230 °C/2,16kg)	25
PS - N1921	PS _v	1,05	21,0 (200 °C/5kg)	23

O catalisador cloreto de alumínio anidro, com grau de pureza de 99%, foi adquirido da Meta Química (Vetec Química Fina) na forma de pó e assim utilizado

nas blendas reativas com polímeros virgens. O monômero estireno usado como cocatalisador foi adquirido da Redelease com grau de pureza de 99,7% na forma líquida e assim utilizado nas blendas reativas, também com polímeros virgens; este possuindo como estabilizador para evitar autopolimerização e perdas por volatilização o composto 4-tert-butilcatecol em 25 ppm.

Durante a síntese, o monômero foi armazenado a uma temperatura de 5 °C para manter sua estabilidade.

3.2 COMPOSIÇÕES DAS BLENDA POLIMÉRICAS

Com base nos materiais listados na Tabela 1, foram preparadas misturas físicas e reativas com o objetivo de avaliar a presença de um agente compatibilizante, assim como determinar a concentração desse(s) agente(s). As composições de trabalho são apresentadas na Tabela 2, onde a diversificação na composição da blenda ternária fomenta prever a preferência dos grupos alquila no enxerto do anel aromático no poliestireno. Nos conjuntos 1, 4, 5 e 6, são analisados os perfis de estudo da blenda reativa, mantendo-se a proporção das fases poliolefinicas e variando-se a origem destas, considerando a degradação das cadeias. Essas composições são responsáveis por determinar a atuação do agente compatibilizante, considerando seu possível efeito nas propriedades da blenda, a partir de polímeros com diferentes níveis de degradação, evidenciando melhorias físico-mecânicas no material compatibilizado.

As composições dos conjuntos 7 e 8, com alteração na proporção das poliolefinas, seguem um padrão semelhante ao observado na fração plástica mais comumente processada (PEAD e PP), em termos econômicos, na maioria das centrais de reciclagem ⁹. A fração PEAD reciclado apresenta em torno de 10% de PP na composição, chamado de contaminante ou parcela não separada manualmente.

As composições 2 e 3 possuem um caráter determinante específico, no qual a preferência e a provável estrutura do(s) agentes(s) compatibilizante(s) podem ser investigadas, mantendo a proporção das poliolefinas e aumentando os sítios reativos (quantidade de PS). Assim, seguindo as observações do mecanismo de síntese do(s) compatibilizante(s) foi possível avaliar a preferência com que os diferentes

grupos alquila, oriundos das poliolefinas, realizam o enxerto no anel aromático do poliestireno.

Tabela 2 - Composição experimental das blendas físicas e reativas

COMPOSIÇÃO, % (PEAD_{ext.}/PP/PS) <u>Degradação controlada</u>	BLENDA FÍSICA	BLENDA REATIVA (% catalisador / 0,6% cocatalisador)		
	0,0%	0,3%	0,5%	0,7%
SET 1 (40/40/20)	BF1-00	BR1-03	BR1-05	BR1-07
COMPOSIÇÃO, % (PEAD/PP/PS_{R1}) <u>Pós-consumo</u>	BLENDA FÍSICA	BLENDA REATIVA (% catalisador)		
	0,0%	0,3%	0,5%	0,7%
SET 2 (80/00/20)	BF2-00	BR2-03	-	-
SET 3 (00/80/20)	BF3-00	BR3-03	-	-
SET 4 (47,5/47,5/5)	BF4-00	BR4-03	BR4-05	-
SET 5 (45/45/10)	BF5-00	BR5-03	BR5-05	-
SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2})	BF6-00	BR6-03	BR6-05	-
SET 7 (85,5/9,5/5)	BF7-00	BR7-03		
SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2})	BF8-00	BR8-03		

3.3 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

3.3.1 Degradação Controlada

Os homopolímeros para a composição SET 1 (40/40/20) foram pré-degradados em extrusora monorroscas da marca BGM, com razão L/D de 28, diâmetro de rosca de 25 mm e 90 rpm, cedida pelo Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba/Sede Ecoville. O equipamento conta com 4 zonas de aquecimento: alimentação, transporte, fusão e matriz. As temperaturas foram de 120 °C, 170 °C, 200 °C e 180 °C, respectivamente, para PP e PS, e 120, 165, 180 e 170 °C para o PEAD. A velocidade da rosca foi mantida em 90 rpm para todos os polímeros. O equipamento não conta com zona de degasagem, nem alimentações secundárias, e sem elementos de mistura específicos atrelados à rosca de serviço. As poliolefinas foram submetidas ao processo mecânico por duas passagens consecutivas, enquanto o poliestireno passou pelo processo apenas uma vez, com objetivo de promover uma maior

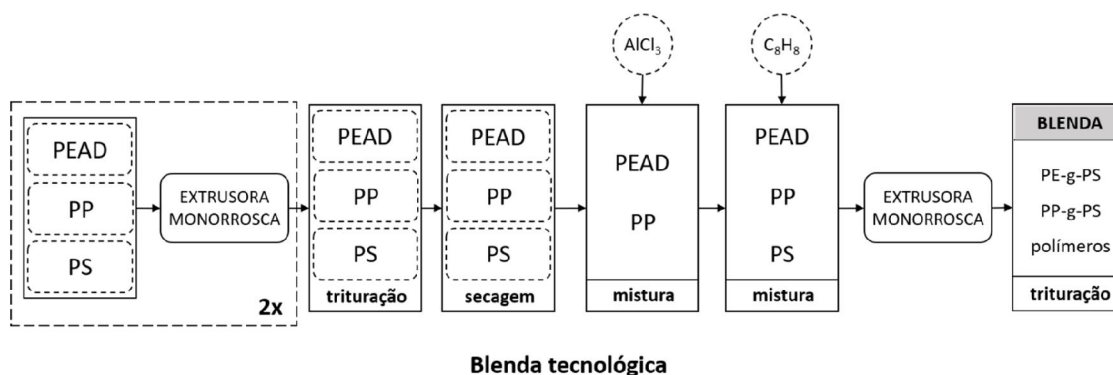
degradação nas primeiras e minimizar a degradação do PS. O filamento extrudado foi resfriado a água e reabastecido para segunda extrusão no caso das poliolefinas. Os materiais poliméricos foram granulados após 48 horas e secos em estufa por 6 horas a 90 °C. A avaliação do nível de degradação após o processo controlado dos polímeros virgens foi realizada por meio da análise de suas propriedades reológicas e de proporcionalidades que correlacionam a massa molar com o índice reológico de polidispersidade.

3.3.2 Processamento das blendas contendo polímeros com degradação controlada

As blendas do conjunto SET 1 (40/40/20), também foram processadas via extrusora monorrosca (L/D=28 e D=25mm) com velocidade de rosca de 40 rpm, sob o propósito de simular processos industriais. As temperaturas nas zonas da extrusora foram de 120 °C, 170 °C, 190 °C e 180 °C, a partir da alimentação. Usando equipamento e condições similares Baker *et al.*¹⁷ obtiveram tempos de residência entre 2 e 3 min.

Os polímeros, na forma granulada, foram separados na fração mássica em gramas da composição SET 1 (40/40/20), e misturados secos. Estes, antes da alimentação na extrusora, foram misturados manualmente ao par catalisador/cocatalisador no caso das blendas reativas; sendo o ácido de Lewis (catalisador) o primeiro a ser adicionado à mistura. A mistura sob acondicionamento (condição para evitar a hidratação do catalisador) e agitação foi gradualmente alimentada à extrusora. O filete polimérico resultante foi resfriado a água, temperatura ambiente, e granulado. A Figura 15 ilustra o processo desenvolvido em extrusora monorrosca.

Figura 15 - Fluxograma de processamento para as blendas contendo polímeros com degradação controlada



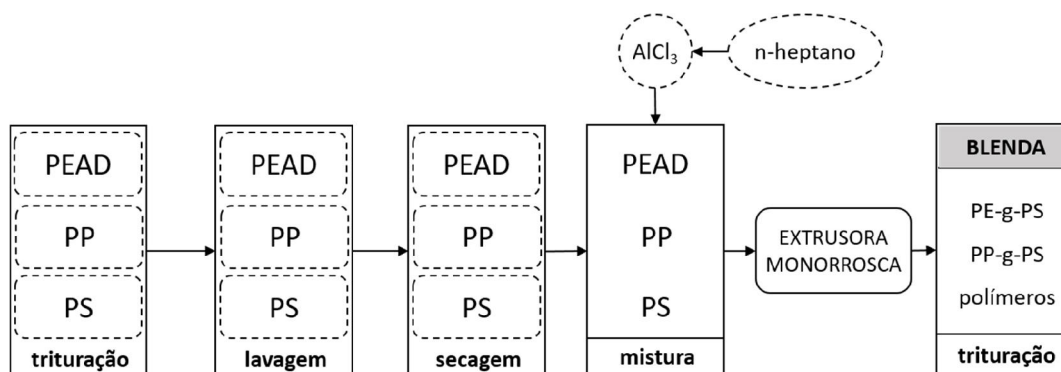
FONTE: o autor

3.3.3 Processamento das blendas contendo polímeros pós-consumo

As blendas dos conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) a SET 6 (47,5/47,5/5/PS_{R2}), referente à composição com polímeros pós-consumo, foram processadas em extrusora monorrosca (L/D=20 e D=25mm) com velocidade de rosca de 40 rpm, sob o propósito de simular processos de reciclagem industriais. Este equipamento simulador de processo semi-industrial é composto, além do módulo de extrusão, por funil de alimentação forçada (alimentação tipo flake), banho de resfriamento por circulação de água e puxador/picador. A linha de extrusão foi cedida pela Startup InorFTIVE – Reciclagem Tecnológica instalada no HUB tecnológica da UEPG. As temperaturas nas zonas da extrusora foram de 120 °C, 190 °C e 180 °C, a partir da alimentação. Com tempo de residência ajustado, a partir de simulações com concentrado colorido, às condições similares de Baker *et al.*¹⁷, entre 2 e 3 min.

Os polímeros, na forma flake, foram separados de acordo com a fração mássica correspondente a cada conjunto da composição e misturados manualmente a seco. Antes da alimentação na extrusora, essa mistura foi homogeneizada manualmente com o catalisador, previamente disperso em n-heptano para formar uma pasta. Esse processo visou evitar o contato do catalisador com ar durante a alimentação, prevenindo sua hidratação¹⁷. A Figura 16 ilustra o processo de extrusão do material pós-consumo. A mistura, introduzida no funil de alimentação forçada, foi mantida sob agitação contínua enquanto era gradualmente alimentada na extrusora. O filete resultante foi posteriormente granulado.

Figura 16 - Fluxograma de processamento para as blendas contendo polímeros pós-consumo



FONTE: o autor

3.3.4 Processamento das blendas binárias contendo polímeros pós-consumo

Os conjuntos SET 2 (80/00/20) e SET 3 (00/80/20), destinados ao estudo da preferência de segmentos alquila enxertados, foram processados na extrusora semi-industrial de laboratório, conforme descrito no item anterior. O procedimento de processamento seguiu o fluxograma apresentado na Figura 16, com a diferença que, nos conjuntos SET 2 e SET 3, apenas pares poliméricos foram utilizados, especificamente PEAD/PS e PP/PS.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA PREPARADAS

3.4.1 Análise reológica

A caracterização reológica das amostras foi realizada por um equipamento *Hybrid Rheometer*, da marca "TA" modelo *Discovery HR-2*, com uso de placas paralelas de 25 mm. A distância entre elas, o *gap* utilizado, foi de 1 mm. O reômetro é do tipo Tensão Controlada e pertence ao complexo de laboratórios multiusuário da UEPG. Para todas as medidas foi utilizada atmosfera controlada (N_2). As amostras para o caso dos homopolímeros virgens e os pós-consumos (e suas respectivas blendas) foram utilizadas na forma de granulado. Para as blendas com degradação controlada, físicas ou reativas, utilizou-se pedaços das amostras injetadas, 2mm de espessura. A temperatura de análise foi de 200 °C, temperatura da matriz da extrusora, para todas as amostras.

O comportamento reológico da blenda e dos polímeros foi avaliado no regime de viscoelasticidade linear. Isso corresponde a baixas taxas de cisalhamento e consequentes deformações baixas, mantendo as respostas dos módulos de forma constante. A faixa de regime viscoelástico linear é aquela onde as propriedades viscoelásticas (viscosidade complexa, módulo de armazenamento e módulo de perda) não variam com a tensão ou a deformação.

Testes dinâmicos de varredura de tensão permitiram avaliar o comportamento dos módulos G' e G'' em função da amplitude (varredura de amplitude) da tensão aplicada para uma frequência fixa; delimitando assim a região para qual os módulos independem da tensão de cisalhamento ou deformação imposta quando solicitados em fluxo de cisalhamento oscilatório.⁸⁰

Determinou-se a região de viscoelasticidade linear dos materiais varrendo-se a faixa de deformação oscilatória de 0,005 a 150% para as blendas e de 0,005 a 15% para os polímeros, virgens e degradados; para uma frequência de 10 rad/s em ambos os grupos.

Após definidos experimentalmente os limites de tensão nos quais a resposta reológica corresponde ao comportamento de viscoelasticidade linear (teste dinâmico de varredura de tensão), uma tensão de cisalhamento oscilatória de amplitude constante e frequência variável é aplicada, provocando uma leve perturbação nos materiais poliméricos.

Para as misturas poliméricas com morfologia de dispersão em gotas, a perturbação aplicada é suficiente para deformar e alinhar as gotas segundo a variação de tensão aplicada. No momento que a tensão de cisalhamento decresce no tempo, a tensão interfacial atua restaurando a forma original, isto é, relaxando as gotas.

Os testes de cisalhamento oscilatório para baixas amplitudes (varreduras de frequência) variam de 0,01 a 500 rad/s para as blendas e de 0,05 a 500 rad/s para os homopolímeros virgens e degradados.

As propriedades de interesse no ensaio de varredura de frequência foram a viscosidade complexa, sendo vinculada posteriormente à viscosidade zero de cisalhamento, e os módulos de armazenamento, G' , e de perda, G'' .

3.4.2 Análise morfológica

O arranjo morfológico das misturas poliméricas processadas foi analisado em microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo. Um microscópio da marca “TESCAN” modelo VEGA 3, disponível no complexo de laboratórios multiusuários da UEPG, foi utilizado na geração das micrografias. As amostras foram fraturadas, na direção perpendicular dos filetes extrusados, após 45 min em nitrogênio líquido. O recobrimento metálico em ouro foi em um equipamento, *sputter coater*, sob vácuo, da marca “QUORUM” modelo SC 7620.

A análise morfológica determinou a variação morfológica definida pelo processo de compatibilização *in situ* realizado via extrusão reativa, assim como analisou a possível existência do efeito de agente compatibilizante ternário nas interfaces poliméricas.

A presença de agente compatibilizante em blendas imiscíveis reduz o coeficiente de tensão interfacial de maneira análoga a adição de surfactantes a emulsões. O agente compatibilizante para ser bem-sucedido deve ter meros idênticos aos constituintes das fases homopoliméricas presentes na mistura polimérica. Assim, a ideia de concentração micelar crítica e limite de valor para os coeficientes de tensão interfacial podem ser correlacionados ^{41; 102}. O agente compatibilizante age como um modificador da interface, reduzindo a tensão interfacial que é proporcional à diminuição do tamanho de partícula; a eficiência da reação de compatibilização pode então, ser avaliada pelo efeito emulsificante.

3.4.3 Solubilização

As amostras dos conjuntos SET 2 (80/00/20) e SET 3 (00/80/20) foram submetidas a um processo de extração a quente para remoção das fases homopoliméricas. Utilizou-se xileno (Xilol, P.A), com ponto de ebulição intermediário entre 138 e 144 °C, como solvente para esta extração. O procedimento foi conduzido a 125°, sob aquecimento constante e com agitação magnética. As amostras, na forma de pellets granulados, foram utilizadas em quantidade de 5 gramas por ensaio. Um condensador foi conectado ao balão volumétrico em aquecimento para permitir o refluxo do solvente. O tempo de extração foi estabelecido de acordo com a duração necessária para a completa solubilização das blendas físicas, sendo este mesmo tempo aplicado às amostras de blendas reativas correspondentes. Após o término,

a solução resultante foi filtrada em tela de aço inoxidável com malha de 0,4mm, e as amostras foram secas por 24 horas a 90 °C.

3.4.3.1 Análise do material extraído por calorimetria exploratória diferencial e Infravermelho por transformada de Fourier

O fluxo de calor foi analisado por DSC para os dois conjuntos, SET 2 (80/00/20) e SET 3 (00/80/20), que passaram pelo processo de solubilização em momentos diferentes. Para cada grupo, foram obtidas curvas de fluxo de calor das blendas físicas com composição 80/20 do material pós-consumo, das blendas reativas na mesma composição e do material residual após a solubilização. Para controle das transições de fase, os polímeros pós-consumo, contendo frações cristalinas, também foram submetidos à análise térmica. Uma das blendas ternárias do conjunto SET 5 (45/45/10) também foi analisada pela técnica de calorimetria (DSC), tendo sido selecionada por apresentar, dentre as demais blendas reativas a partir dos polímeros pós-consumo, os resultados mecânicos e morfológicos mais coerentes para a presença de um agente compatibilizante. A Tabela 3 resume as amostras da análise.

Tabela 3 - Amostras caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura

Amostra (pós-consumo)	Blenda Física	Blenda Reativa	Residual (solubilização)	Composição, %
PEAD				100
PP				100
SET 2 (80/00/20)	BF2-00	BR2-03	BR2-03 _R	80/20, PEAD/PS
SET 3 (00/80/20)	BF3-00	BR3-03	BR3-03 _R	80/20, PP/PS
SET 5 (45/45/10)	BF5-00	BR5-03	BR5-03 _R	45/45/10, PEAD/PP/PS

O equipamento utilizado para a calorimetria exploratória foi um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC 60, disponível no Departamento de Materiais do curso de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG. A massa utilizada nas cápsulas de alumínio ficou entre 6 e 8mg. A atmosfera da análise foi inerte, gás nitrogênio. Dois ciclos térmicos foram realizados, com temperaturas subindo até 250°C, permanecendo por 5 min nesse patamar e retornando a

temperatura ambiente de partida; com taxas constantes de 10 °C/min, nas rampas de subida e descida. O procedimento foi repetido para todas as amostras. Estas estavam na forma fragmentada, após passaram por processo de trituração em ralador de aço inoxidável com furos de 0,5 mm.

Para o infravermelho, os espectros foram obtidos num Espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige 21, intervalo entre 400 e 4000 [cm⁻¹], resolução de 2 [cm⁻¹] e 40 varreduras por amostra, disponível no complexo de laboratórios multiusuários da UEPG. As amostras foram na forma de filme.

3.4.4 Análises mecânicas

Em associação às medidas reológicas, os ensaios de tração e impacto, caracterização mecânica, e o ensaio termogravimétrico são responsáveis pelo estudo do caráter tecnológico da blenda. Ou seja, o efeito da presença de agentes compatibilizantes nas interfaces, estabilizando estas quando solicitadas mecânica ou termicamente poderá ser correlacionada pela resposta mecânica. Um tratamento estatístico de Análise de Variância (ANOVA) foi utilizado nas variáveis dos ensaios mecânicos de tração, impacto e da análise mecânico dinâmica.

3.4.4.1 Ensaio de tração

As amostras utilizadas na caracterização mecânica foram oriundas de corpos de provas injetados, tração e impacto, para o conjunto SET 1 (40/40/20), a partir do material granulado após extrusão, seguindo norma a ASTM D638/02. O equipamento utilizado foi uma injetora para termoplásticos da marca “BOY” modelo 55M, disponível no Departamento de Materiais do curso de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG. Os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5), 5 e 6 tiveram corpos de prova prensados em placa-molde, seguindo a norma ASTM D882/020, com espessura de filme definido em 200 micras, e o ensaio foi realizado na forma de filme.

O equipamento utilizado para o ensaio foi uma máquina de ensaio universal Shimadzu Autograph AGS - 10 kN. Um total de 15 corpos de prova injetados para as amostras do conjunto SET 1 (material parcialmente degradado) e 12 amostras na forma filme para as composições com polímeros pós-consumo. As amostras foram mantidas nas condições de temperatura do ensaio 24 horas antes do procedimento.

3.4.4.2 Ensaio de impacto

A análise de resistência ao impacto Izod foi realizada em equipamento da marca Zwick/Roell, modelo HIT50P com pêndulo de energia de 2,75J, disponível no Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG. Foi realizado o entalhe nos corpos de prova utilizando uma plaina de entalhe manual da mesma marca, com ângulo de entalhe de $45^\circ \pm 1^\circ$. Somente as amostras do conjunto SET 1 (40/40/20), injetadas, foram ensaiadas seguindo norma ASTM D256 após 48 de aclimatadas à temperatura do ensaio. Um total de 15 corpos de prova foram fraturados para cada composição.

3.4.4.3 DMA – Análise dinâmico mecânica

A caracterização da análise dinâmica mecânica foi realizada por um equipamento *Hybrid Rheometer*, da marca “TA” modelo *Discovery HR-2*, na forma de filmes em método oscilatório. As amostras, em triplicatas, foram submetidas a um deslocamento axial de 20µm, na frequência de 1Hz, temperatura, 25 °C, durante 1min. Os módulos de armazenamento e perda foram coletados em número de 20 pontos por corrida. O fator de perda, $\tan \delta$ (amortecimento) calculado a partir dos módulos foi usado para correlacionar a energia de dissipação do material.

3.4.5 Índice de Fluidez

O índice de fluidez, sendo uma medida correlacionada à viscosidade do polímero fundido, e tendo para polímeros pós-consumo uma avaliação de processamento e qualidade em comparação aos polímeros virgens, foi utilizado em associação às medidas reológicas. O plastômetro utilizado foi um equipamento comercial da marca MAQTEST, disponível na InorFTIVE – Reciclagem Tecnológica, operado nas condições de temperatura, 190 °C e 230 °C para PEAD e PP respectivamente, e com um peso de 2,16kg, conforme o procedimento ASTM D1238.

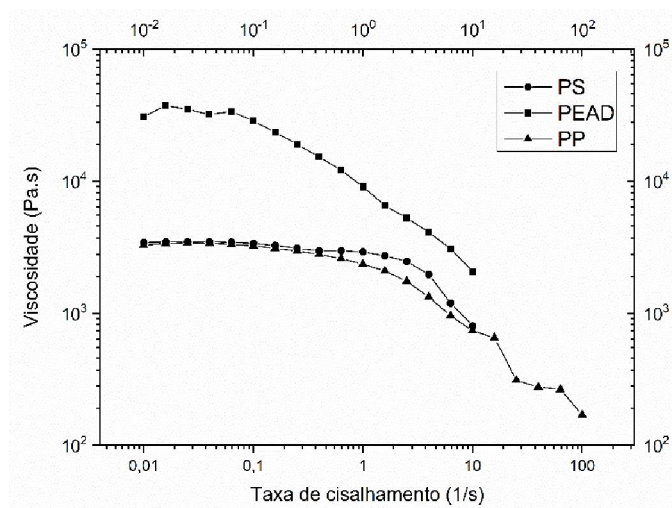
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 BLENDA TERNÁRIA A PARTIR DOS POLÍMEROS COM DEGRADAÇÃO CONTROLADA

4.1.1 Caracterização dos polímeros com degradação controlada

O processo de degradação pode ser avaliado por meio de variações na massa molar, decorrentes de processos de ramificações ou clivagem das cadeias macromoleculares, as quais são refletidas nos parâmetros reológicos⁹⁹. A análise reológica por cisalhamento oscilatório em baixas amplitudes forneceu informações sobre o comportamento viscoelástico dos polímeros virgens. A Figura 17 apresenta os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os homopolímeros virgens.

Figura 17 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros virgens.

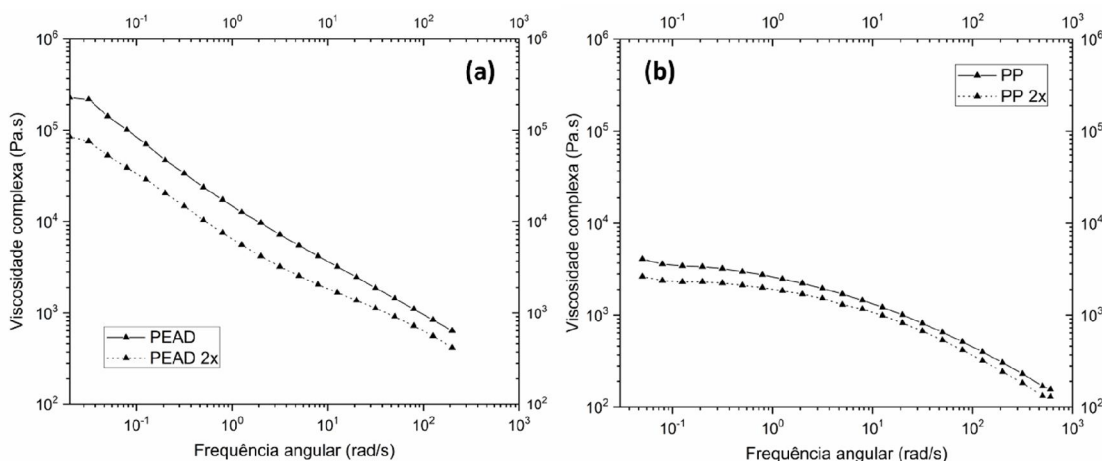


O PEAD apresenta viscosidade maior do que PP e PS, estes estando próximos com relação ao parâmetro. Uma mistura a partir desses polímeros implicaria um estado morfológico final de uma blenda não compatibilizada, com fases minoritárias de PS e/ou PP em uma matriz PEAD. As variações nas razões de viscosidades dos polímeros são grandes, valores significativamente diferentes de 1, superiores a 2, apresentariam arranjo morfológico com facilidade de as fases

estarem dispersas na blenda. O que torna relevante a análise da variação da razão de viscosidade dos componentes.¹²²

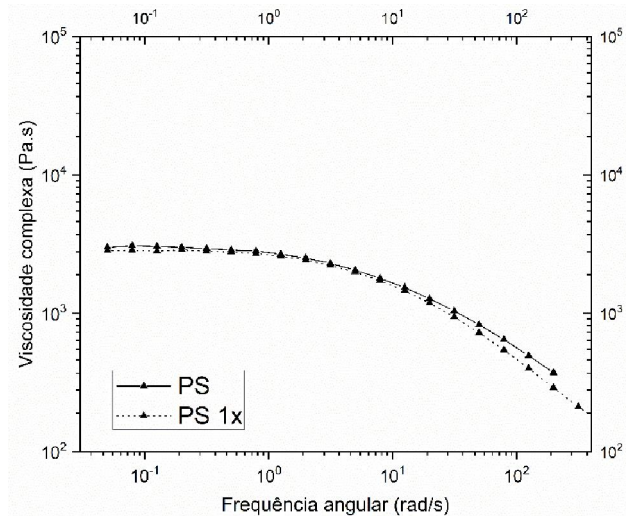
Alterações na viscosidade zero de cisalhamento vinculada à viscosidade em regime permanente e/ou à viscosidade complexa pela lei de Cox-Merz ($\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \lim_{w \rightarrow 0} |\eta^*(w)| = \eta_0$)^{28; 123} retratou de outra forma as alterações na massa molar dos polímeros. De acordo com Fleissner⁹⁶ a melhor relação conhecida entre propriedades reológicas é a conexão da viscosidade de cisalhamento, no intervalo de viscosidade linear, com a massa molar. O comportamento da viscosidade complexa dos homopolímeros virgens oriundos do processo de extrusão monorroscas são apresentadas nas Figura 18 e Figura 19. Estes tiveram seu intervalo de viscoelasticidade linear determinados num ensaio de varredura de amplitude, onde o regime de limite viscoelástico linear, RLVE, foi definido em função da deformação. Sendo a região delimitada entre a constância dos módulos (de armazenamento e de perda), até estas variáveis sofrerem desvios não maiores que 5% do valor constante²⁸.

Figura 18 - Viscosidade complexa das poliolefinas virgens processadas em monorroscas



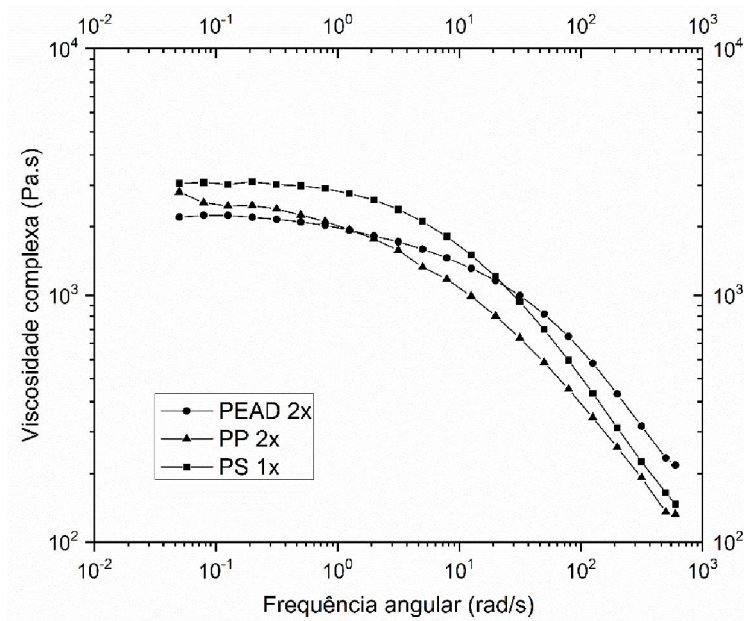
Durante o processo de extrusão das poliolefinas é possível afirmar que não ocorre grau de degradação nos materiais após dois ciclos de extrusão. Tanto o polietileno quanto o polipropileno apresentam uma redução moderada quando em comparação com os correlatos virgens. O poliestireno (PS) não apresentou degradação significativa após um ciclo de extrusão.

Figura 19 - Viscosidade complexa do PS virgem processado em monorroscas



Em comparação, os 3 polímeros com degradação controlada são analisados via viscosidade das fases na Figura 20.

Figura 20 - Comparativo do comportamento viscoso dos polímeros com degradação controlada



O arranjo morfológico da blenda resultante dos polímeros com degradação controlada terá influência inicialmente da composição de fases e depois sofrerá alterações quanto às interações entre estas pela reação de compatibilização. A fase PP, com maior fluidez quando à medida que o sistema sofre deformação, será a

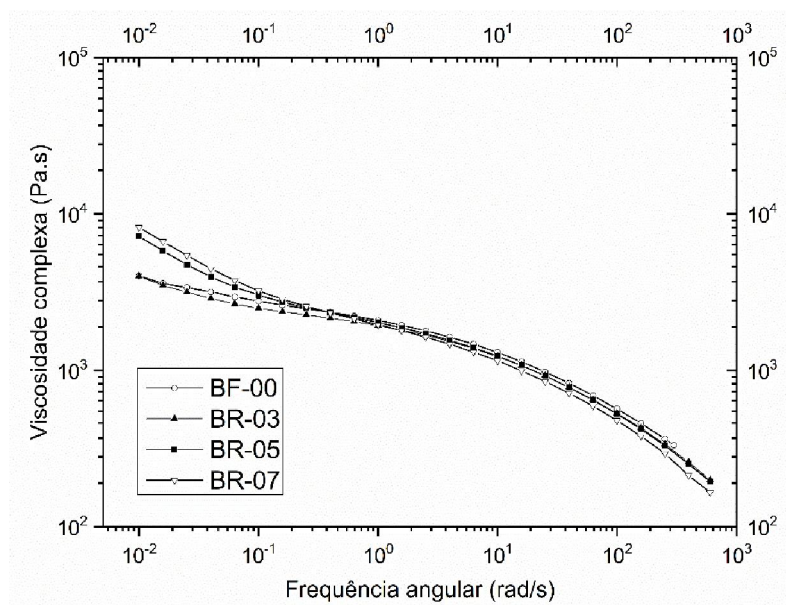
primeira a permear o meio reacional. Isto, também a colocará em contato mais rápido com o catalisador (meio reacional), sofrendo os efeitos deste.

4.1.2 Avaliação do comportamento reológico

O comportamento da blenda foi analisado por meio da caracterização reológica, considerando as variáveis influenciadas pela presença de um agente compatibilizante. A resposta viscoelástica da mistura é utilizada para analisar a interação interfacial entre as fases poliméricas. A redução dos coeficientes de tensão interfacial, indicativo de uma melhoria nessa interação, pode ser atribuída à ação dos agentes compatibilizantes ¹²⁴. Essa influência é observada pelas variações na viscosidade e no módulo de armazenamento ^{34; 41}.

Nas Figura 21 e Figura 22 se pode acompanhar o resultado da compatibilização F-C no comportamento reológico das blendas do conjunto SET 1 (40/40/20). O aumento na viscosidade pode ser atribuído à existência de agentes compatibilizantes enxertados, o que leva ao aumento da massa molar da blenda com consequente aumento no entrelaçamento e aumento da interação intermolecular. Tais características levam a uma maior resistência ao fluxo.

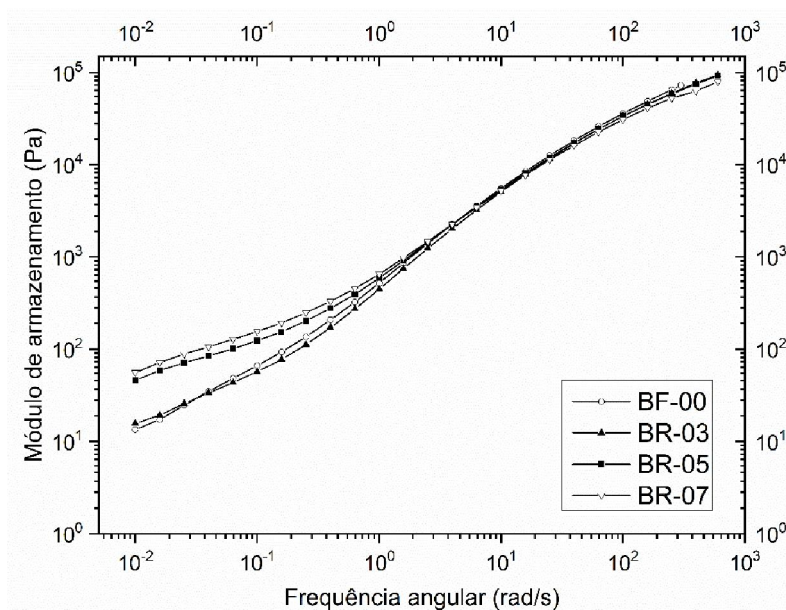
Figura 21 - Viscosidade complexa no ensaio dinâmico oscilatório do conjunto SET 1 (40/40/20).



Shahbazi et al.⁸¹ constataram o aumento na viscosidade complexa aplicando a compatibilização F-C à blenda PEAD/PS, e com melhoras no módulo de armazenamento. Houve também comprovação na degradação sofrida pelo PEAD na presença do ácido de Lewis como catalisador, condição esta necessária para enxerto de segmentos do polímero.

A dispersão, o volume aparente da fase dispersa, o enrijecimento da interface e a melhora das interações aumentam como resultado de presença de um agente compatibilizante após o processo de compatibilização. O módulo de armazenamento, que reúne essas características e reflete a elasticidade, irá aumentar na região do platô Newtoniano³⁴. A forma como a compatibilização é feita, por adição ou *in situ*, não altera essa indicação nas características analisadas^{125; 126}. As mudanças usualmente aumentam a viscosidade, a elasticidade e a tensão de escoamento da blenda¹⁴.

Figura 22 - Módulo de armazenamento, G' , do conjunto SET 1 (40/40/20).



O aumento em G' (Figura 22) e na viscosidade (Figura 21), com a reação proposta, é mais significativo a partir de 0,5% de catalisador. Acima desse valor estabiliza-se. Com a quantidade menor, a diferença não é significativa.

Li, Ma e Sheng³⁴ encontraram resultados similares para o módulo de armazenamento na compatibilização F-C de blendas PP/PS. O aumento de G' foi

confirmado por ensaios dinâmicos oscilatórios na região de viscoelasticidade linear do material.

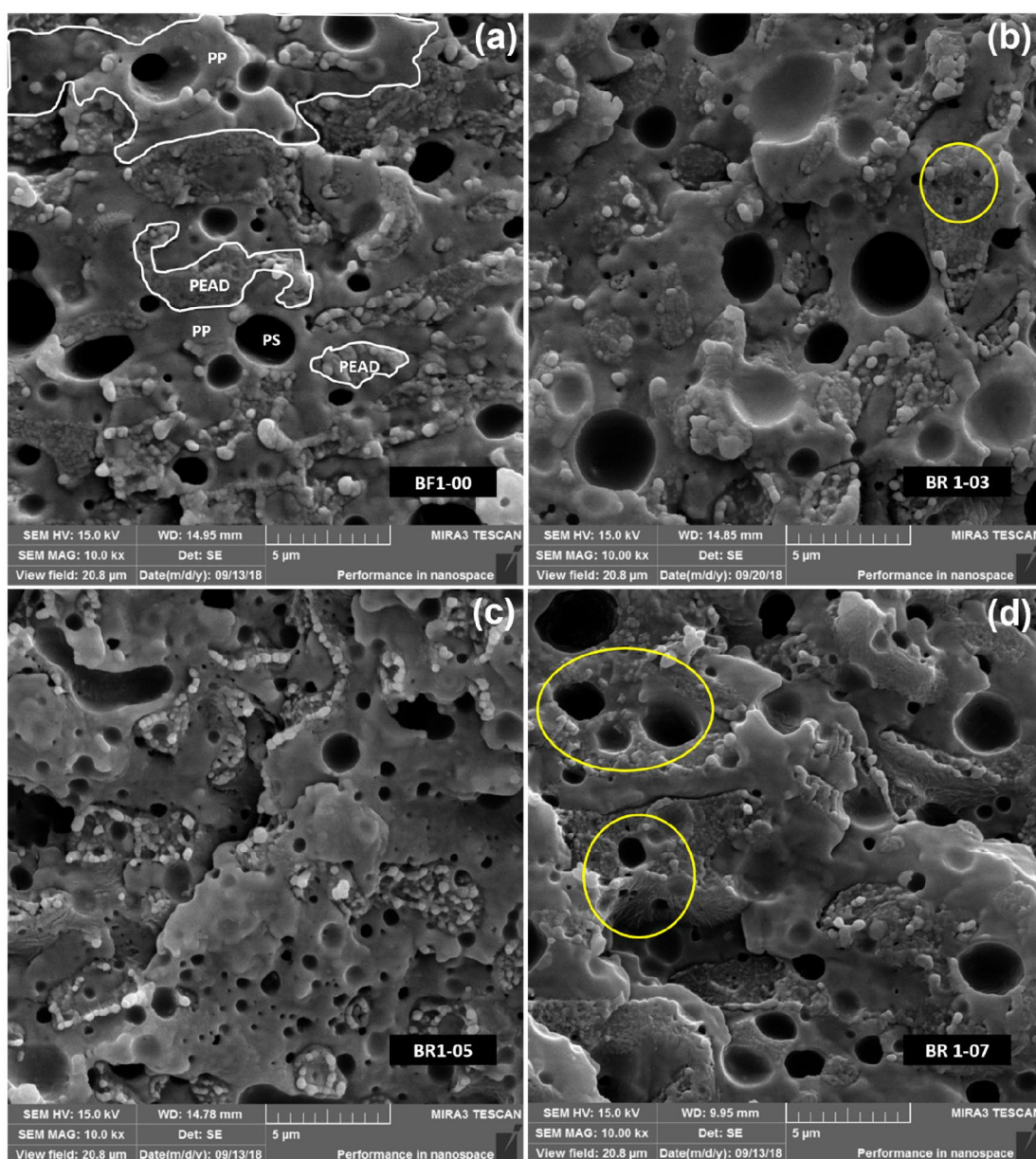
Quando a compatibilização F-C, aplicada à blenda ternária, foi realizada em misturador interno ²⁵ o resultado nas duas propriedades analisadas tiveram otimização para a quantidade de 0,3% de catalisador. Uma vez que foram seguidas as mesmas fórmulas de utilização do catalisador e do co-catalisador, o processamento é o responsável pela diferença. Na extrusora monorroscas há dificuldade de mistura, disseminação do catalisador/co-catalisador pelas interfaces dos polímeros. Isto, reduz em parte a eficácia de um processo de compatibilização, onde as fases devem estar em contato próximo. Parte dessa complexidade pode ser resolvida pela utilização de um agente carreador, um veículo que leva o catalisador para as interfaces com mais facilidade. Outro fator, não menos importante, é a forma de uso do co-catalisador. No misturador interno ele foi utilizado no meio reacional já fundido, ao passo que, na extrusora ele entra no início do processo. O estireno apresenta volatilidade relativamente baixa, em torno de 140 °C. O composto que teria como função auxiliar a síntese química, através da formação de um intermediário mais estável, não chega ao meio reacional, na zona de compressão da extrusora onde os termoplásticos estão totalmente fundidos. Outra consequência da utilização do monômero é geração excessiva de voláteis no processo. A forma volátil do estireno, gerado na massa polimérica resultante, foi responsável pela formação de bolhas, causando o aprisionamento do composto na massa polimérica até a saída na matriz.

4.1.3 Aspecto morfológico

A morfologia de blendas ternárias com elevadas concentrações das fases majoritárias proporções semelhantes entre elas apresenta alto grau de cocontinuidade de fases. Uma terceira fase, em menor quantidade, tende a se dispersar nas demais, exibindo um comportamento de equilíbrio entre fases separadas ou parcialmente separadas. Esse comportamento está ilustrado nas Figura 3 e Figura 4. O fator determinante para prever ou descrever tal comportamento, além das transições entre esses estados, são as tensões interfaciais entre as fases da blenda, que podem ser alteradas pela presença de agentes compatibilizantes.

A Figura 23 ilustra o comportamento da blenda com a reação de compatibilização proposta. O PEAD e PP são diferenciados pela forma como reagem à fratura criogênica, devido às diferenças em suas temperaturas de transição vítrea. O PP exibe uma fratura mais frágil, com superfície lisa, enquanto o PEAD apresenta uma fratura mais dúctil, caracterizada por uma superfície rugosa. A presença de PS, destaque na Figura 23 (b) e (d) é evidenciada pelos vazios deixados após sua extração por solvente.

Figura 23 - Comportamento morfológico para o conjunto SET 1 (40/40/20) com polímeros com degradação controlada.



Para a blenda física, BF1-00, há um equilíbrio entre as morfologias totalmente molhada, encapsulada, e parcialmente molhada (Figura 4). No conceito dos coeficientes de espalhamento, a fase PS, no caso de encapsulado, espalha-se sobre a fase PP ($\Lambda_{PS/PP/PEAD} > 0$). Quando o PS está parcialmente molhado, todos coeficientes são negativos, sendo, $\Lambda_{PS/PEAD/PP} < \Lambda_{PS/PP/PEAD} < 0$. Não há PS encapsulado pela fase PEAD.

Após a reação de compatibilização, observa-se uma alteração no comportamento de encapsulamento, com a fase PEAD também participando deste processo. A migração de parte das partículas de PS para a fase PEAD é atribuído a uma maior afinidade entre as fases, indicando uma redução do coeficiente de tensão superficial. No entanto, esse efeito não supera completamente o comportamento da blenda física, sendo ainda detectada a presença de PS na fase PP nas blendas reativas. Isto sugere um equilíbrio entre as tensões interfaciais das fases PS/PP e PEAD/PP.

Nota-se, contudo, uma maior presença de partículas PS na interface entre PEAD/PP na concentração de 0,5%, onde também se observa uma interface mais coesa. Esse resultado está de acordo as observações por Carvalho ²⁵ em estudos da compatibilização de composições similares em misturador interno. Outro efeito semelhante encontrado pelos autores é a redução no tamanho de partículas dispersas, um comportamento típico de uma reação de compatibilização. Essa redução foi mais acentuada (emulsificação crítica) com a adição de 0,5% de catalisador.

4.1.4 Comportamento mecânico – Impacto

A energia necessária para fraturar o corpo de prova está associada a um aumento na interação interfacial e à consequente alteração morfológica. A primeira é responsável pela estabilização das fases dispersas na matriz através de interações físico-químicas mais fortes, enquanto a segunda reduz tamanho dos domínios dispersos, promovendo uma dispersão mais eficiente da energia durante nas solicitações mecânicas. Existe uma correlação entre a propriedade de impacto em blendas e a adesão interfacial, um critério importante para avaliar o efeito positivo da compatibilização ¹²⁷.

A Tabela 4 resume as propriedades do ensaio de impacto Izod para as composições do conjunto SET 1 (40/40/20), contendo a estatística de quatorze (14) corpos de prova para cada grupo avaliado. Para a variável energia (w) obteve-se uma razão estatística (F) de 13,2 para graus de liberdade de 3, entre os grupos, e 53, dentro dos grupos; com nível de significância (p) de 0,05 (aceita-se até 5% de chance de cometer um erro ao rejeitar a hipótese nula, de não haver diferença significativa entre a variável observada). O $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} (3;53) de 2,78, havendo significância estatística na variável. Em relação à variável tenacidade (J/m), foi obtido uma razão estatística (F) de 18,7 para os mesmos graus de liberdade entre os grupos e dentro dos grupos; com nível de significância (p) de 0,05. O $F_{\text{calculado}}$ também foi maior que o F_{tabelado} (3;53) de 2,78, demonstrando haver significância estatística para a tenacidade.

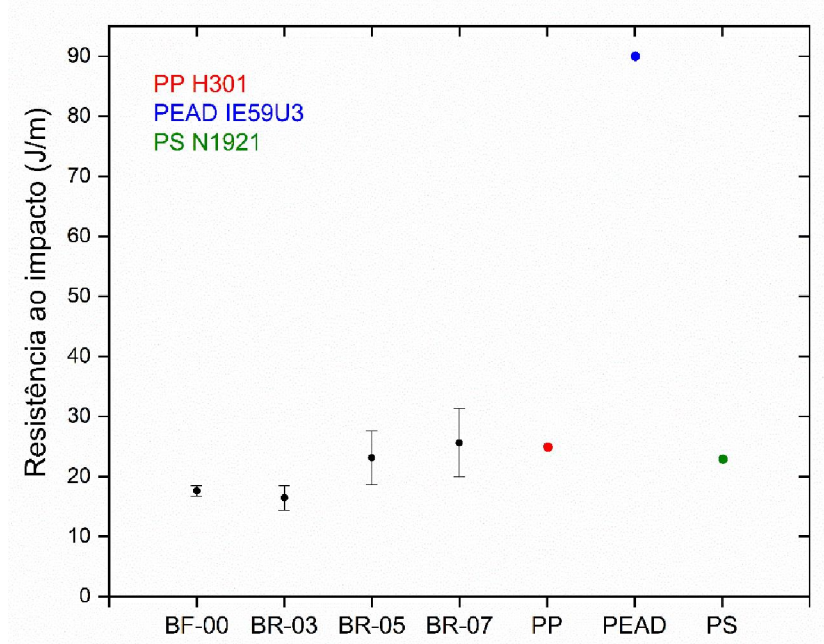
Tabela 4 - Resultado do ensaio de impacto para as composições do conjunto SET 1 (40/40/20).

	BF1-00		BR1-03		BR1-05		BR1-07	
	w (J)	J/m	w (J)	J/m	w (J)	J/m	w (J)	J/m
Média	0,07	17,6	0,06	16,5	0,09	23,1	0,1	25,6
Variância	0	0,81	0	4,28	0	20,64	0	32,4
Desvio Padrão	0,004	0,9	0,008	2,07	0,018	4,54	0,023	5,7
Coef. variação	5,12		12,6		19,63		22,22	

A tenacidade ao impacto, avaliada na variável Joule por metro, indica a energia absorvida por unidade de comprimento da linha de fratura. Os valores para energia são relevantes para maiores quantidades de catalisador, Figura 24.

A variável de resistência ao impacto dos polímeros virgens (Tabela 1) que compõem as blendas do conjunto SET 1 (40/40/20) são apresentados junto à Figura 24. Com aumento perto de duas vezes e meia maior para 0,5% e 0,7% de catalisador em relação à blenda não compatibilizada, os valores são diferentes do encontrado por Carvalho et al.²⁵ quando da compatibilização F-C aplicada à mesma blenda processada em misturador interno. Os autores encontram valores ótimos, da ordem de duas vezes e meia maior, para a propriedade de impacto (energia absorvida) na concentração de 0,3% de catalisador. A diferença está na forma de processamento e na norma utilizada no ensaio. No trabalho citado, a propriedade mecânica deriva dos corpos de prova em filmes rompidos no ensaio de tração, e aqui, a propriedade foi obtida no ensaio a fratura por impacto.

Figura 24 - Energia absorvida no impacto para o conjunto SET 1 (40/40/20).



Sun e Baker ¹⁶ obtiveram valores de resistência ao impacto (J/m) para a blenda reativa PE/PS com 0,3% de catalisador similares ao PE virgem em processo de compatibilização F-C *in situ* em misturador interno.

Gao et al. ²⁴ utilizando uma blenda LLDPE/PS (80/20 em peso) compatibilizada via reação de F-C em extrusora dupla rosca, obtiveram um aumento de quatro vezes na resistência ao impacto (Izod) em comparação com a blenda física, para uma concentração de 0,8% em massa do catalisador. Além disso, os resultados mostraram aumento de duas vezes no alongamento na ruptura e 10% a mais na resistência à tração. Os autores atribuíram essas melhorias à ação do agente compatibilizante formado *in situ*.

Esses resultados reforçam a necessidade da presença do agente co-catalisador no meio reacional no processamento via extrusão.

4.1.5 Comportamento mecânico – Tração

Os efeitos da compatibilização F-C aplicada à blenda ternária foram avaliados qualitativamente no ensaio de tração, tendo por base os parâmetros da curva tensão-deformação. Alongamento na ruptura e resistência (tenacidade) são correlacionados com a adesão interfacial fornecendo informação sobre a resistência

entre as fases compatibilizadas. Por outro lado, resistência a tensão e tensão de escoamento são correlacionados com a morfologia e redução do tamanho de partículas do domínio de fase dispersa. Uma redução no tamanho destas é esperado com aumento das propriedades de tensão na blenda reativa sem alteração na sua composição ¹²⁸.

Para as variáveis que implicam no comportamento da adesão interfacial, alongação na ruptura e tenacidade, foram obtidas razões estatísticas (F) de 11,4 e 12,1, respectivamente. Os graus de liberdade foram de 3, entre os grupos, e de 37, dentro dos grupos, para ambas as variáveis, resultando em um $F_{\text{tabelado}}(3;37)$ de 2,8; com nível de significância (p) de 0,05. Ambas as variáveis apresentaram significância estatística no comportamento da adesão interfacial. Nas variáveis que analisam o comportamento em relação à redução dos domínios de fase dispersa, efeito de emulsificação, resistência à tensão e tensão de escoamento, as razões estatísticas (F) obtidas foram de 49,7 e 117, respectivamente. Os graus de liberdade foram de 3, entre os grupos, e de 37, dentro dos grupos, para ambas as variáveis, resultando em um $F_{\text{tabelado}}(3;37)$ de 2,8; com nível de significância (p) de 0,05. As duas variáveis demonstraram significância estatística no desempenho da alteração morfológica e na redução de domínio de fase dispersa.

A Tabela 5 resume os parâmetros de interesse do ensaio de tração contendo a estatística de dez (10) corpos de prova para cada grupo avaliado. Com a compatibilização esperava-se aumento nos parâmetros de interesse. Ainda que os resultados reológicos e morfológicos tenham sido na direção de melhoramento das características da blenda, os valores para as variáveis do ensaio mecânico apresentaram redução quantitativa quando comparada com a blenda não compatibilizada.

Não foram observados ganhos significativos na adesão interfacial nem na redução do tamanho da fase dispersa, a estatística realizada nos corpos de prova injetados apresenta valores próximos. Esses resultados são atribuídos não só à eficiência da reação de compatibilização da blenda, mas também devido à morfologia complexa da blenda ternária, com ausência de interação interfacial. O fato da impossibilidade do uso adequado do co-catalisador no processo de extrusão monorrotacional, contribuiu para o fator degradativo da blenda causado pelo catalisador.

Tabela 5 – Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 1 (40/40/20).

Alongamento na ruptura, (%)				
	BF1-00	BR1-03	BR1-05	BR1-07
Média	7,4	5,8	6,8	6,1
Desvio Padrão	0,9	0,8	0,2	0,5
Coef. variação	0,9	0,7	0,2	0,5
Tenacidade, (J)				
	BF1-00	BR1-03	BR1-05	BR1-07
Média	4,1	2,7	3,4	2,7
Desvio Padrão	0,9	0,7	0,2	0,4
Coef. variação	21,5	27,2	5,9	15,2
Resistência à tensão, (N/mm²)				
	BF1-00	BR1-03	BR1-05	BR1-07
Média	32,2	28,7	27,9	26,7
Desvio Padrão	0,9	1,7	0,2	0,8
Coef. variação	2,9	5,9	0,7	2,9
Tensão de escoamento, (N/mm²)				
	BF1-00	BR1-03	BR1-05	BR1-07
Média	20,9	19,9	18,9	18,6
Desvio Padrão	0,3	0,5	0,2	0,2
Coef. variação	1,4	2,3	1,1	1,2

4.2 BLENDA TERNÁRIA A PARTIR DOS POLÍMEROS PÓS-CONSUMO

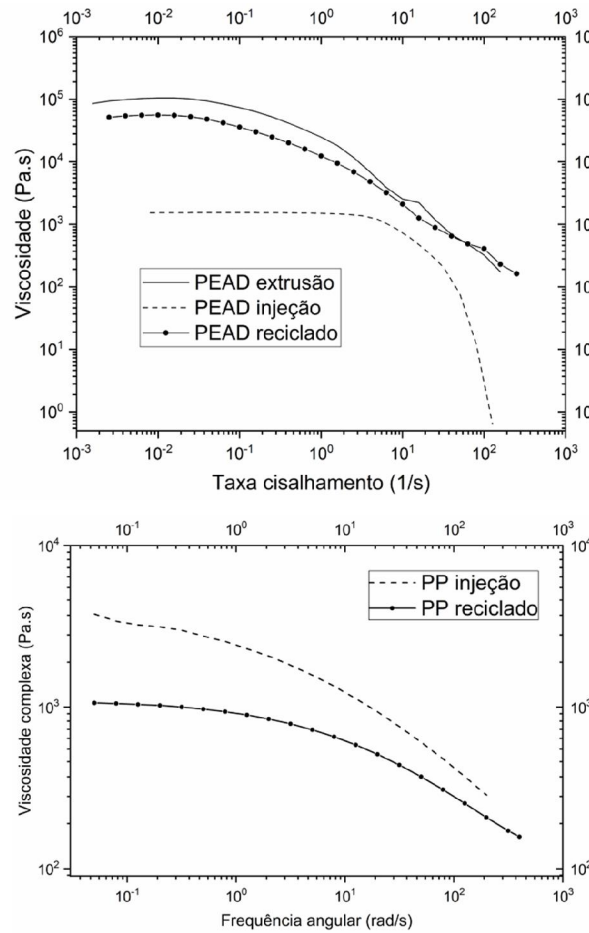
4.2.1 Caracterização dos polímeros pós-consumo

O material reciclado utilizado na extrusão reativa da blenda foi caracterizado em termos de seu nível de degradação. A avaliação foi realizada por meio de análise do comportamento reológico, permitindo uma comparação com a matéria-prima virgem de degradação controlada. As informações obtidas auxiliaram no dimensionamento do processo reativo, com base no controle dos parâmetros que influenciam a massa molar.

A Figura 25 apresenta o parâmetro de viscosidade permanente para o PEAD e a viscosidade complexa para o PP, obtidos a partir de ensaios de cisalhamento oscilatório e de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as poliolefinas (PEAD e PP). Esses parâmetros, conceitualmente similares, correlacionam a massa molar por meio da viscosidade no regime de zero cisalhamento ^{93; 129}. As curvas referentes aos polietilenos de extrusão e injeção são utilizadas como referência na análise reológica. O comportamento viscoso de cada um desses polímeros orienta

o processo de transformação, sendo influenciado pela variação no valor do índice de fluidez, que delimita a capacidade de escoamento.

Figura 25 – Comportamento da viscosidade das poliolefinas pós-consumo.



A correlação baseada na regra de COX-MERZ, fundamentada na lei de potência (equação (15), leva à formulação da equação (16)). Embora essa relação seja aplicável principalmente para polietilenos com baixo índice de ramificações (e baixa polidispersidade), pode-se utilizá-la de forma confiável ao adotar um fator multiplicativo de correção, (M_w/M_n), que leva em consideração a distribuição de massa molar.

$$\eta_0 = K_1 \cdot M_w^\alpha \quad (16)$$

Stadler ⁹³ conseguiu valores de massa molar para PEAD via parâmetros reológicos próximos aos obtidos via técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). As calibrações forneceram valores de K_1 e α de 9.10^{-15} e 3,6, respectivamente. Aplicando a metodologia para as curvas encontradas, os valores para as massas molares dos polietilenos são relacionados na Tabela 6.

Partindo da mesma dinâmica de cálculo, agora para o PP, pautando-se pelos valores de K_1 e α de $3,98.10^{-16}$ e 3,54, utilizados por Mezger ²⁸ e similares a Eckstein et al. ¹³⁰, chega-se a valores de viscosidade e massa molar dispostos na Tabela 6.

Destaca-se o comportamento reológico do PEAD reciclado quando comparado com o análogo virgem destinado ao processo de injeção. Não há perda respectiva no comportamento viscoso. E partindo de materiais oriundos de centrais de reciclagem (fração de PEAD composta majoritariamente por embalagens injetadas) espera-se uma fração de polímero pós-consumo com inúmeros ciclos de processamento. A diferença entre o comportamento de degradação sofrido pelo PEAD nos primeiros ciclos pós-consumo (Figura 18) e o comportamento notado para o polímero após diversos ciclos de processamento (Figura 25) está na forma como este sofre a degradação.

Tabela 6 - Valores para viscosidade zero de cisalhamento e massa molar aproximada

	PEAD			PP	
	extrusão	injeção	reciclado	injeção	reciclado
η_0 (Pa.s)	93600	1536	51475	3400	1062
M_w (g/mol)	192000	62000	163000	223000	160000

Pinheiro et al. ¹³¹ concluíram que o processo de degradação termomecânico para o PEAD é uma competição entre cisão e ramificação de cadeias. Com mais presença de grupos vinílicos, derivados da degradação termomecânica, e uma maior concentração de oxigênio e temperatura, o processo de extrusão causa tanto a redução das cadeias longas por meio da cisão de cadeia quanto a diminuição de cadeias mais curtas por meio do processo de ramificação, estreitando a polidispersidade.

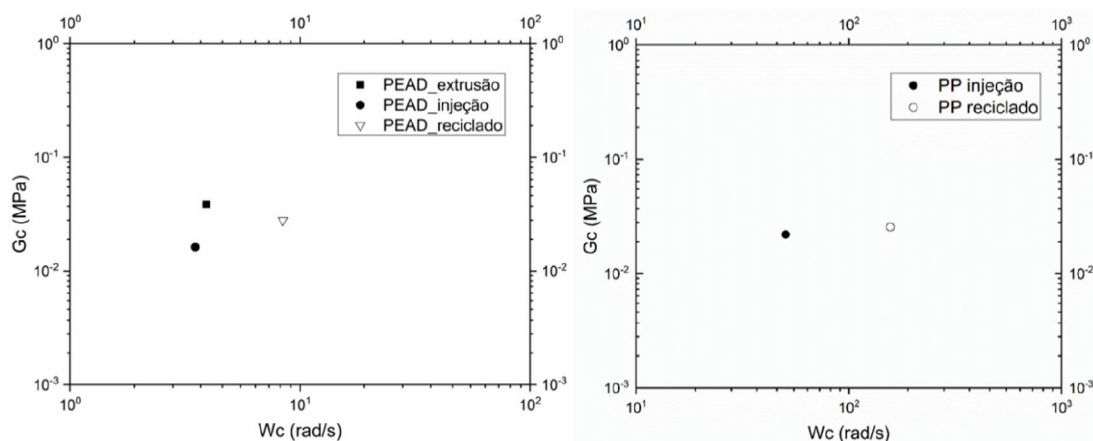
À medida que o número de ciclos de reprocessamento aumenta, aumenta os grupos vinílicos derivados do processo de degradação, o que contribui para as ramificações de cadeia ¹³². Com maior quantidade de grupos laterais, a massa molar do PEAD reciclado não sofre alterações significativas, tendo implicações nas propriedades mecânicas, com consequente valorização da fração pós-consumo. O comportamento confirma o fenômeno encontrado por La Mantia *et. al.* ¹³³ quando o PEAD é processado via monorroscas, principal equipamento de processo na indústria da reciclagem.

A qualidade do polímero reciclado está associada com o grau de degradação que este sofre no processo de reciclagem mecânica. A ação combinada dos fatores físicos (calor, luz e cisalhamento) e fatores químicos (oxigênio, resíduos catalíticos e aditivos), bem como a influência da presença de colas, tintas, adesivos e outras impurezas (contaminantes) agravam a ruptura de cadeia do PP ¹³⁴. A degradação ocorre principalmente por causa da cisão- β do carbono terciário gerando ligações duplas e outros radicais que reagem com o oxigênio formando peróxidos/hidroperóxidos, num ciclo de processo autocatalítico ¹³⁵. Garcia, Scuracchio e Cruz ¹³⁴ afirmam que a degradação sofrida pelo PP no processo de monorroscas é pequena, sendo agravada pela presença dos contaminantes.

Nas resinas pós-consumo, essa característica do PEAD em comparação com comportamento do PP, que sofre perda de massa molar durante o processo de degradação por cisão de cadeias sem mecanismo de ramificação, impacta diretamente na comercialização dessas resinas. Durante a aquisição das frações de poliolefinas pós-consumo (proveniente de embalagens) para este estudo, em visitas a quatro centros de comercialização de resinas recicladas, foi constatada uma desvalorização monetária do PP em relação ao PEAD, com preço do PP sendo quatro vezes menor. Esse desbalanço também se reflete no valor de mercado das resinas beneficiadas (preço do granulado após extrusão) proveniente de materiais pós-consumo. ¹³⁶

A Figura 26 apresenta o ponto de cruzamento dos módulos de armazenamento e perda. O deslocamento desses pontos confirma os resultados obtidos quanto à variação na massa molar dos polímeros reciclados em comparação aos polímeros virgens. Esses resultados são consistentes com os encontrados por Paiva *et. al.* ¹³⁷ na análise de PP pós-consumo contaminado.

Figura 26 - Correlação do ponto de cruzamento dos módulos (de armazenamento e perda) para as poliolefinas de origem pós-consumo com os polímeros virgens.



Para completar a caracterização das poliolefinas, o índice de fluidez foi medido após extrusão dos *flakes*, na forma de polímeros pós-consumo granulado. Essa técnica pontual permite avaliar a processabilidade do material, considerando sua facilidade de escoamento, apesar do comportamento pseudoplástico observado durante processo (onde as taxas de cisalhamento no processamento por extrusão são maiores que as do ensaio). Além disso, permite estimar a degradação por cisalhamento dos materiais poliméricos ¹³⁸.

Os valores para os índices de fluidez são apresentados na Tabela 7, em correlação com as poliolefinas virgens.

Tabela 7 - Índice de fluidez das poliolefinas virgens (referência para extrusão e injeção) e material reciclado

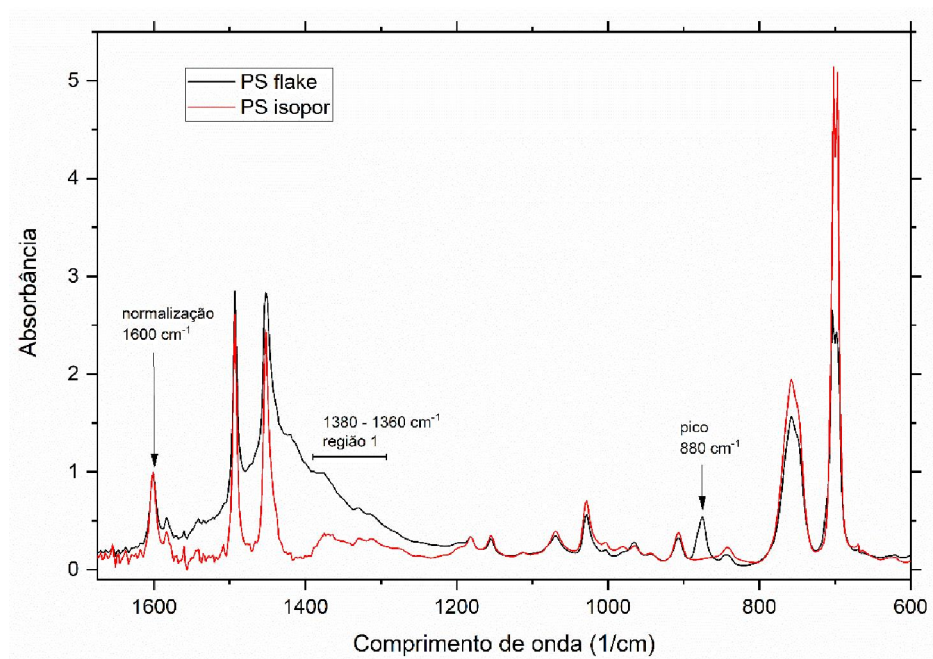
	PEAD			PP	
	reciclado	extrusão	injeção	reciclado	injeção
MFI (g/10min)	0,3	9,3	5	20,4	10

O recorte da fluidez do material para processamento representa parte do comportamento de degradação dos polímeros pós-consumo. Para PP foi verificado maior fluidez, ao passo que para o PEAD há uma redução drástica na plasticidade, valores correlacionados quanto ao índice de fluidez por Costa et. al ¹³⁹ e Cruz e Maria ¹⁴⁰. Ambos os comportamentos refletem a degradação por cisalhamento dos materiais.

Para o poliestireno, a identificação dos possíveis tipos diferentes do polímero existente na fração reciclada foi investigada pelas técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial por Fluxo de Calor (DSC). Para a primeira, foi utilizado um equipamento Shimadzu Prestige 21, intervalo entre 400 e 4000 [cm⁻¹], resolução de 2 [cm⁻¹] e 40 varreduras por amostra. Estas foram utilizadas na forma de filme após solubilização dos pellets em clorofórmio. O equipamento utilizado para a calorimetria exploratória foi um equipamento Shimadzu DSC 60, disponível no Departamento de Materiais do curso de Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG. A massa utilizada nas cápsulas de alumínio ficou entre 6 a 8mg. A atmosfera da análise foi inerte, gás nitrogênio. Dois ciclos térmicos foram realizados, com temperaturas subindo até 300°C, permanecendo por 5 min nesse patamar e retornando a temperatura ambiente de partida; com taxas constantes de 10 °C/min, nas rampas de subida e descida.

A Figura 27 apresenta a faixa de número de onda no espectro de infravermelho dos dois tipos poliestireno utilizados nas blendas, evidenciando suas diferenças espectrais. Os espectros foram normalizados em relação à banda de 1600 cm⁻¹, correspondente ao estiramento das ligações duplas carbono-carbono no anel aromático.

Figura 27 - Espectros de infravermelho de poliestireno proveniente de flake e isopor

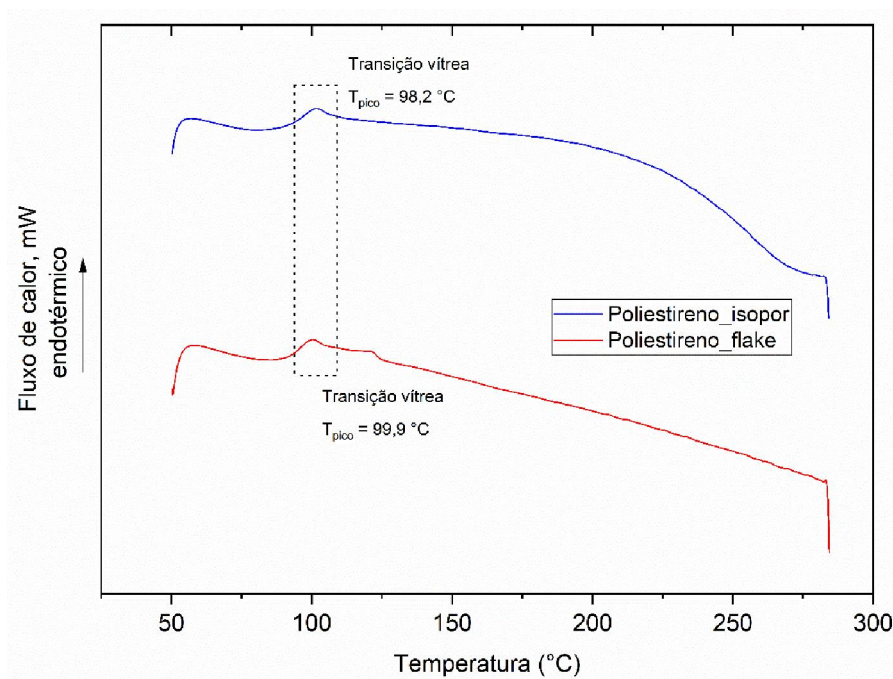


Para ambos os tipos de poliestireno, não foram observadas as insaturações típicas do elastômero polibutadieno, identificadas pelos picos 910 , 966 e 735cm^{-1} , correspondentes aos grupos 1, 2-vinil, 1,4-trans e 1,4- cis, respectivamente ^{141; 142}. Assim, descarta-se a presença do poliestireno de alto impacto nas frações utilizadas de poliestireno.

Os destaques na faixa espectral da Figura 27 referem-se ao poliestireno sindiotático. O primeiro destaque, localizado na região entre 1360 e 1380cm^{-1} , corresponde às deformações das ligações carbono-hidrogênio do anel, associadas à maior regularidade da cadeia de poliestireno. O segundo, em 880cm^{-1} , está relacionado a deformações fora do plano do anel aromático nas ligações carbono-hidrogênio. Essa banda é uma característica do anel aromático e varia conforme a estereoquímica, sendo, nesta região, uma assinatura específica do poliestireno sindiotático ^{143; 144}.

A presença de porções semi-cristalinas no poliestireno utilizado foi descartada por meio da análise DSC. A Figura 28 apresenta as curvas de DSC no aquecimento para os poliestirenos avaliados.

Figura 28 - Destaque das curvas DSC no aquecimento para os poliestirenos oriundos do flake e do isopor.

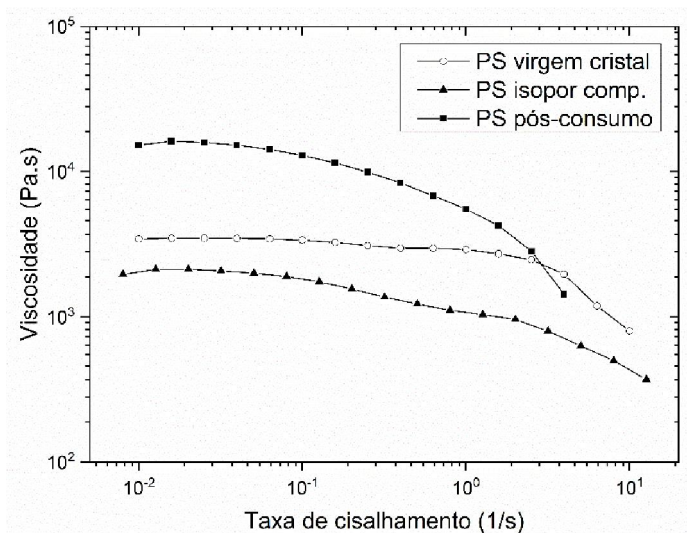


A transição térmica que se apresenta é devido à temperatura de transição vítrea do polímero. Os valores foram computados através da quantidade de energia calorífica absorvida em cada pico. As temperaturas de 98,2 e 99,9 °C, para os poliestirenos isopor e flake, respectivamente, são próximas aos valores teóricos para a transição vítrea do polímero, aproximadamente 100 °C, e variam de acordo com a massa molar, quanto menor a massa a uma redução do valor médio teórico ¹⁴⁵.

Caso a fração regular de cadeias encontradas no infravermelho houvesse cristalizado, haveria um pico endotérmico próximo à temperatura de 235 °C, caracterizado pela regularidade do poliestireno sindiotático ¹⁴⁶.

O poliestireno também foi submetido a uma avaliação qualitativa de redução da massa molar, com o objetivo de dimensionar o processo reativo em função do tamanho das cadeias ativas disponíveis para a ligação com os segmentos degradados das poliolefinas. O mecanismo de compatibilização compete com uma reação secundária de degradação do PS; assim, à medida que a cadeia do PS se degrada, ocorre uma redução na formação de agente compatibilizante ²³. A Figura 29 apresenta o ponto de partida dos PS pós-consumo utilizados. O PS cristal (polímero virgem) foi utilizado como referência para comparação com o PS isopor comprimido e o PS pós-consumo geral, empregados na blenda.

Figura 29 - Comportamento viscoso dos poliestirenos de origem pós-consumo e virgem.



O ponto de cruzamento dos módulos de armazenamento e de perda dos poliestirenos (Figura 30) são complementares à avaliação da diferença de tamanho

de cadeia entre eles. Os materiais poliméricos pós-consumo são comparados quanto ao comportamento viscoso (Figura 31), análogo à Figura 20, com intuito de servir de base à análise morfológica da blenda destes.

Figura 30 - Correlação do 'crossover point' para os poliestirenos

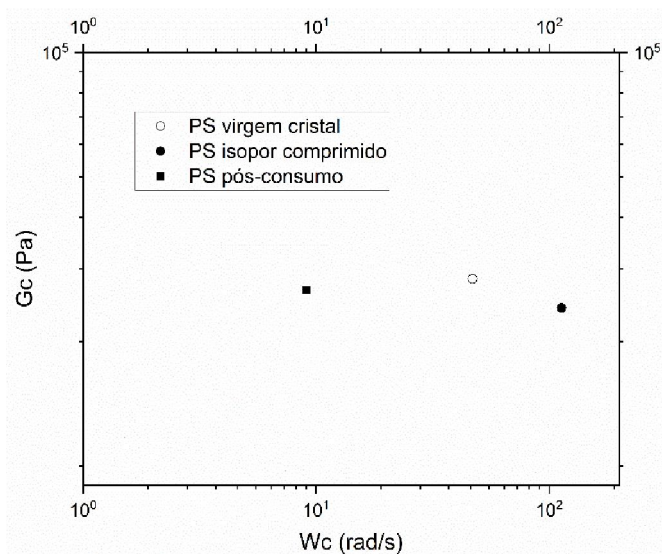
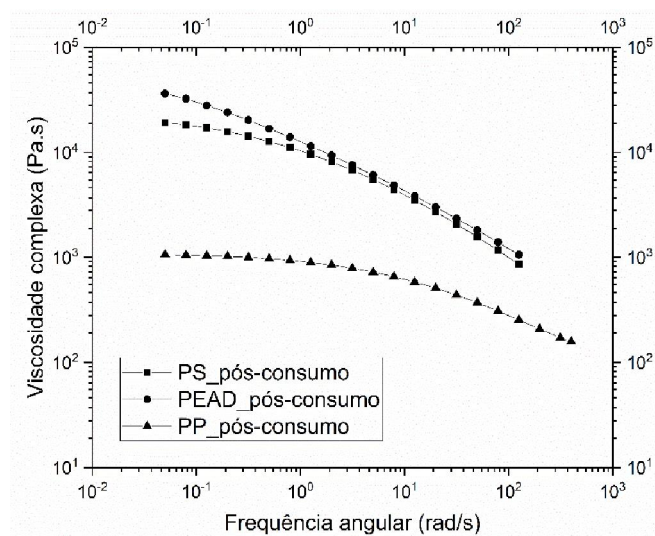


Figura 31 - Comparação do comportamento viscoso dos polímeros pós-consumo



Diferentemente do comportamento viscoso observado na Figura 20, o PEAD pós-consumo agora apresenta a maior massa molar entre os polímeros que comporão a blenda pós-consumo. Esse resultado decorre do seu processo de degradação, conforme mencionado anteriormente. O PP, por sua vez, manteve

estável o comportamento da massa molar apresentando uma redução moderada. O PS foi incluído no gráfico como referência para a análise da morfologia, uma vez que não há parâmetros comparativos claros entre o virgem cristal, processado uma vez na extrusora, e o PS derivado do isopor pós-consumo.

4.2.2 Característica de processo – Índice de fluidez

As blendas reativas compatibilizadas a partir de polímeros pós-consumo foram produzidas com menor teor de PS, principalmente devido ao caráter degradativo da síntese F-C, que resulta na redução da massa molar. O catalisador, quando misturado aos polímeros PP e PS virgens, provoca uma degradação (quebra de cadeia) de aproximadamente 45% e 46%, respectivamente ¹⁹. Essa redução foi necessária para garantir a viabilidade do processo de extrusão, evitando a formação excessiva de voláteis, o que poderia intensificar o inchaço do extrudado, uma vez que a extrusora utilizada não possui uma zona de degasagem.

Esse efeito foi observado durante a repetição das composições do conjunto SET 1 (40/40/20) para polímeros pós-consumo. O extrudado resultante apresentou inchaço excessivo, com formação de bolhas e liberação de voláteis na saída da matriz do equipamento, impossibilitando a obtenção de fio para caracterização. O material pós-consumo, já parcialmente degradado, principalmente o PP e PS, conforme discutido no item anterior, sofreu um acentuado ataque reativo em decorrência da reação com o catalisador, promovendo um aumento no fluxo (resultando em uma redução brusca na viscosidade da blenda) na saída da extrusora. Para minimizar esse efeito, sem alterar a proporção das poliolefinas, a composição das blendas pós-consumo foi ajustada com uma redução no teor de PS.

O índice de fluidez é um requisito que atende a caracterização rápida do material, especificamente para avaliar sua qualidade e processabilidade, ambas em termos de facilidade de fluxo ¹⁴⁷, o que está relacionado ao tamanho das cadeias poliméricas ¹⁴⁸. Além disso, essa característica é comumente utilizada na identificação do potencial de processamento de materiais poliméricos pós-consumo.

Os valores do índice de fluidez, conforme a norma ASTM D1238, das blendas reativas estão apresentados na Tabela 8. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de três amostras, com tempos de corte de 30 segundos, massas variando entre 5 e 6 gramas, na temperatura da zona de dosagem do processo

reativo, 190 °C. Uma relação entre a massa molar e o índice de fluidez para polímeros lineares pode ser estabelecida, apresentando boa aproximação (resultados semelhantes à correlação reológica da viscosidade no regime de zero cisalhamento) para o polietileno de alta densidade, polipropileno e poliestireno ¹⁴⁹.

Tabela 8 - Índice de fluidez para as blendas reativas pós-consumo.

	SET 4 (47,5/47,5/5)		
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
MFI (g/10min)	4,2	5,4	4,6
	SET 5 (45/45/10)		
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
MFI (g/10min)	3,0	5,0	5,5
	SET 6 (47,5/47,5/5PS _{R2})		
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
MFI (g/10min)	5,7	5,5	5,6
	SET 7 (85,5/9,5/5)		SET 8 (85,5/9,5/5PS _{R2})
	BF7-00	BR7-03	BF8-00
	BR8-03		
MFI (g/10min)	0,5	0,6	0,7
			1,0

A principal diferença nos valores encontrados (Tabela 8) está entre os grupos processados com composições diferentes quanto às poliolefinas, PEAD/PP. O índice de fluidez para os conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e 8 são uma ordem de grandeza menores que os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5), 5 e 6. Isso se deve à quantidade de PP na blenda; a relação com os valores, de MFI, das poliolefinas pós-consumo (Tabela 7) e a forma do processo de degradação do PP (principalmente quando da presença do ácido de Lewis) atesta a observação. Para os conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e 8, há incremento na viscosidade da blenda quando da ocorrência da reação de compatibilização. O maior aumento na blenda SET 8 (85,5/9,5/5PS_{R2}) é devido sua composição. O PS aqui é proveniente do isopor pós-consumo, apresentando uma degradação mais acentuada nas suas cadeias poliméricas. Como resultado, os segmentos de cadeia menores do PS atuam como agentes de lubrificação, influenciando de maneira mais significativa o deslocamento entre as

fases do material. Este resultado pode ser indicativo do rápido processo de degradação, derivado do catalisador, quando se usa poliestireno de origem pós-consumo. Nos conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10) também foi observado aumento na viscosidade com a reação de compatibilização, porém com efeito diferente quando do aumento da concentração de catalisador. A blenda SET 5 (45/45/10) teve incremento no fluxo na mesma proporção que a blenda SET 4 (47,5/47,5/5) sofre redução na processabilidade com a reação de compatibilização. A presença de duas vezes mais PS na blenda SET 5 (45/45/10) explica o comportamento, porém, a caracterização ainda não infere quanto à mudança na quantidade de PP (este sofre o mesmo percentual de degradação catalítica que o PS).

No conjunto SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**), foi verificado pouca alteração na variável de processo; com pequena redução na fluidez com a ocorrência da reação de compatibilização e aumento, também pequeno, com aumento na quantidade de catalisador. O primeiro efeito é esperado pela formação do agente compatibilizante (espécie molecular enxertada), enquanto que a adição de mais catalisador tem a tendência de promover maior efeito de degradação nas cadeias, já parcialmente degradadas, dos polímeros. Observando os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**), mesma composição com poliestireno de origem diferentes, verifica-se maior fluidez nas blendas físicas (BF6-00 em comparação com BF4-00), o que é esperado para cadeias de PS com menor massa molar. Todavia, o comportamento com a reação de compatibilização é diferente. Há um primeiro indício de que cadeias menores de PS apresentam comportamento diferente na síntese. Mesmo o conjunto SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**) sendo formado por aglomerado polimérico com menor enrosco frente ao conjunto SET 4 (47,5/47,5/5), há uma redução do fluxo após a reação de compatibilização. A presença de uma espécie polimérica enxertada no meio pode ser responsável pelo observado na característica de processo ¹⁵⁰.

4.2.3 Avaliação nos segmentos alquila enxertados

A preferência pelo enxerto, ou seja, a predominância entre os segmentos alquila disponíveis no meio reacional e incorporados no anel aromático do poliestireno após reação de compatibilização, resultando no agente compatibilizante

enxertado, pode ser investigada a partir da solubilização das blendas reativas. A total solubilização das blendas reativas dos conjuntos SET 2 (80/00/20) e SET 3 (00/80/20) permite um balanço de massa, após a análise de solubilização, que indica um quantitativo para a eficiência da reação.

O resultado da análise de calorimetria exploratória diferencial aplicado junto às blendas solubilizadas inferiu quanto a quais grupos aquila estão incorporados na estrutura do compatibilizante. Na blenda ternária a orientação de preferência de enxerto foi correlacionada com as demais análises, sendo as blendas do conjunto SET 5 (45/45/10) selecionadas para relacionar os grupos alquila enxertados por apresentarem resultados mais favoráveis entre os efeitos mecânicos e de emulsificação da fase dispersa. A quantificação dos segmentos alquila presentes no agente compatibilizante pode ser prevista investigando a cristalinidade das fases presentes na blenda compatibilizada ¹⁵¹.

A Tabela 9 apresenta os resultados do procedimento de solubilização das amostras. As blendas físicas foram completamente solubilizadas no solvente aquecido com agitação, variando apenas o tempo de dissolução ente os conjuntos: 120 minutos para SET 2 (80/00/20), 90 minutos para SET 3 (00/80/20) e 75 minutos para SET 5 (45/45/10). Esse mesmo tempo foi mantido para as blendas correspondentes reativas.

Tabela 9 – Resultados quantitativos da solubilização dos conjuntos SET 2 (80/00/20), SET 3 (00/80/20) e SET 5 (45/45/10).

	Amostra (g) Peso inicial	Composição, %			Peso resultante (g)	% Enxerto
		PEAD	PP	PS		
BF2-00	5	80	-	20	-	0
BR2-03	5	80	-	20	0,3	6
BF3-00	5	-	80	20	-	0
BR3-03	5	-	80	20	0,1	2
BF5-00	5	45	45	10	-	0
BR5-03	5	45	45	10	0,3	5,2

Entre as blendas reativas dos conjuntos binários (BR2-03 e BR3-03), observou-se uma maior presença de segmentos de PEAD no material residual, predominantemente na forma de copolímero enxertado. Na blenda ternária (grupo SET 5 (45/45/10)), com proporções mássicas equivalentes das poliolefinas e o

mesmo poliestireno em flake, o valor obtido é próximo ao observado na blenda binária contendo segmentos alquila secundários.

O resultado está de acordo com as premissas da reação de Friedel-Crafts discutidas no item 2.6, segunda a qual carbocátions mais estáveis (intermediários na reação) tendem a favorecer a substituição eletrofílica no anel aromático. A observação no resultado da solubilização deve-se ao fato de que os eletrófilos formados nas etapas 1 e 2 da reação de síntese do(s) copolímero(s) (Figura 14, item 2.8) têm maior afinidade pelos elétrons presentes nas insaturações remanescentes da cadeia do polietileno de alta densidade, em vez de pelos elétrons menos disponíveis na cadeia de polipropileno (etapa 3 da mesma figura) ¹⁵².

A análise DSC revelou a presença das porções cristalinas das poliolefinas participando do processo de compatibilização. Na Figura 32 são observadas as variáveis do comportamento de fusão, de segundo ciclo, para as blends do conjunto SET 2 (80/00/20), junto ao PEAD de origem pós-consumo. Os valores para as temperaturas e entalpias de fusão são listadas na Tabela 10. Para o cálculo do grau de cristalinidade foram usadas as entalpias de fusão dos picos do PEAD, calculadas pelo software do equipamento de DSC, TA60, e usando como referência de entalpia padrão o polietileno (de origem virgem) com (100) por cento cristalino o valor de 293 J/g ¹⁵³.

Figura 32 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD pós-consumo no conjunto SET 2 (80/00/20).

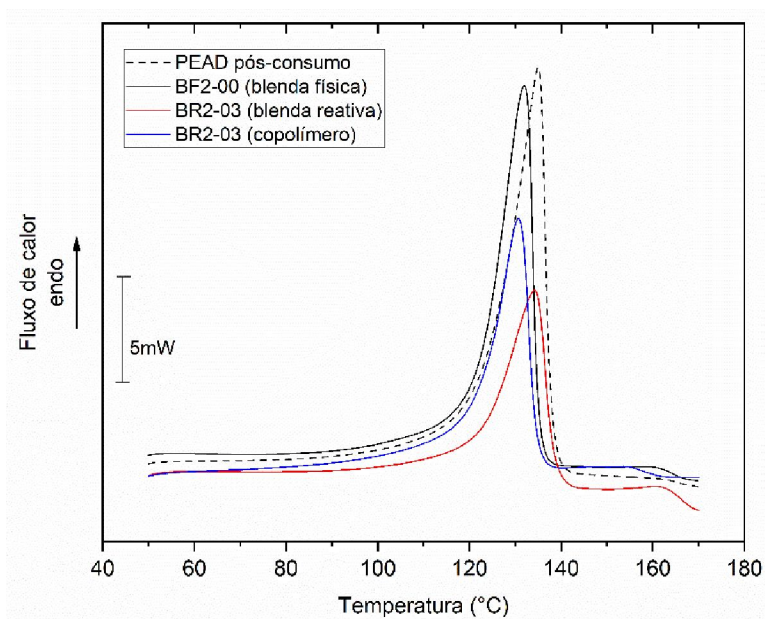


Tabela 10 – Temperatura de fusão, $T_{fusão}$ e entalpia de fusão, $\Delta H_{fusão}$, do conjunto SET 2 (80/00/20) e do respectivo copolímero extraído.

	$T_{fusão}$, (°C)	$\Delta H_{fusão}$, (J/g)
PEAD pós-consumo	135,0	151
BF2-00 (blenda física)	132,0	102,2
BR2-03 (blenda reativa)	134,2	72
BR2-03 (copolímero)	130,7	85,8

A redução nos valores de temperatura e de entalpia de fusão da fração cristalina do polietileno pós-consumo, é observada no comportamento do polímero na presença de PS. Esse efeito é atribuído à dificuldade de organização das regiões cristalinas durante a formação das micelas, devido à interferência dos segmentos de poliestireno. O comportamento é observado em blendas binárias e tem sido atribuído ao efeito interplastificante causado por algumas moléculas do PS atuando como diluente nas regiões cristalinas do PEAD ¹⁵⁴.

A redução no grau de cristalinidade do polietileno pós-consumo pode ser atribuído à densidade de reticulação ¹⁵⁵. Harper ¹⁵⁶ explica que, à medida que a reticulação se intensifica, ocorre uma redução na cristalinidade devido à interferência na organização das cadeias poliméricas, resultando em cristalitos menores. Além disso, a reticulação afeta a fase amorfa do material, ocupando espaços anteriormente pertencentes a essa fase, o que contribui para a diminuição do grau de cristalinidade.

Quando da presença de um agente compatibilizante, há redução na cristalinidade. O efeito é causado pela presença dos outros polímeros na blenda e pela presença do compatibilizante na mistura com estes. O fato tem explicação similar ao anterior, e é atribuído à presença das moléculas do copolímero nas interfaces dos polímeros. ¹⁵⁷

No copolímero resultante do procedimento de extração, para a blenda BR2-03 (copolímero), observou-se a presença de segmentos do PEAD cristalizado. A porcentagem de enxerto reflete as áreas do copolímero onde a formação de cristais é viável. O enxerto apresenta efeito na organização cristalina da blenda.

A análise DSC para o conjunto SET 3 (00/80/20) revelou a presença de duas porções cristalinas participando do processo de compatibilização. Na Figura 33 são observadas as variáveis do comportamento de fusão, de segundo ciclo, para o conjunto.

Os valores para as entalpias e temperaturas de fusão para a dinâmica de cálculo das frações cristalinas foram obtidas pelo software do equipamento de DSC, TA60 (Figura 33) para a curva da amostra PP pós-consumo. Para referência da entalpia das poliolefinas cem (100) por cento cristalinas foram utilizados os valores de 293 J/g para o polietileno e 207 J/g para o polipropileno ¹⁵⁸. O resultado para as variáveis é apresentado na Tabela 11.

Figura 33 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD e PP pós-consumo no conjunto SET 3 (00/80/20).

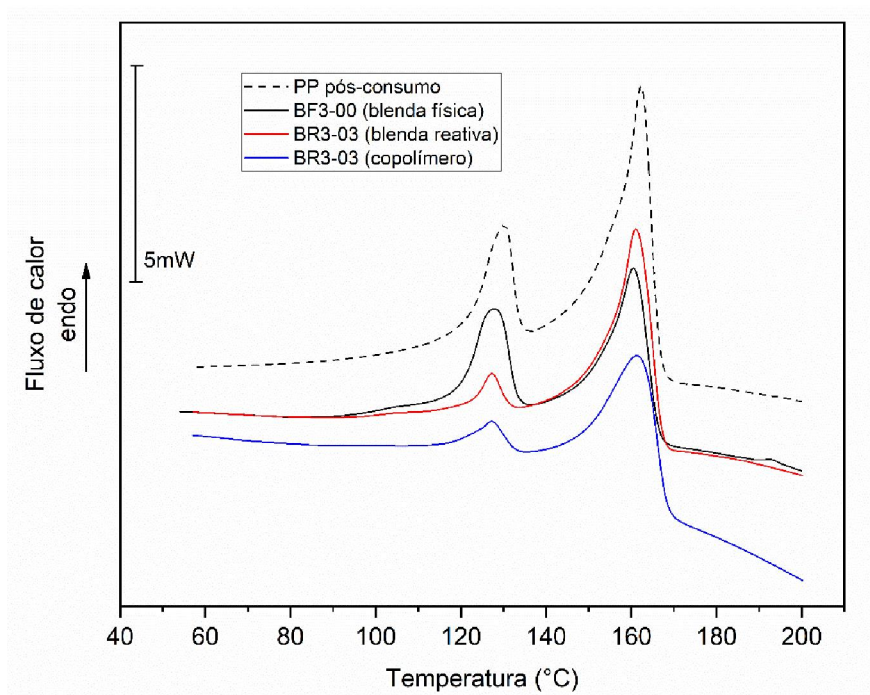


Tabela 11 - Temperatura do(s) pico(s) de fusão, $T_{fusão}$ e entalpias de fusão, $\Delta H_{fusão}$ do conjunto SET 3 (00/80/20) e do respectivo terpolímero extraído.

	$T_{fusão}$ 1 (°C)	$\Delta H_{fusão}$ 1 (J/g)	$T_{fusão}$ 2 (°C)	$\Delta H_{fusão}$ 2 (J/g)
PP pós-consumo	130,2	20,1	162,4	62,5
BF3-00 (blenda física)	128	17,4	160,5	31,2
BR3-03 (blenda reativa)	127,4	4,8	161,2	50,2
BR3-03 (terpolímero)	127,3	5,3	161,4	43

1. Referente ao PEAD

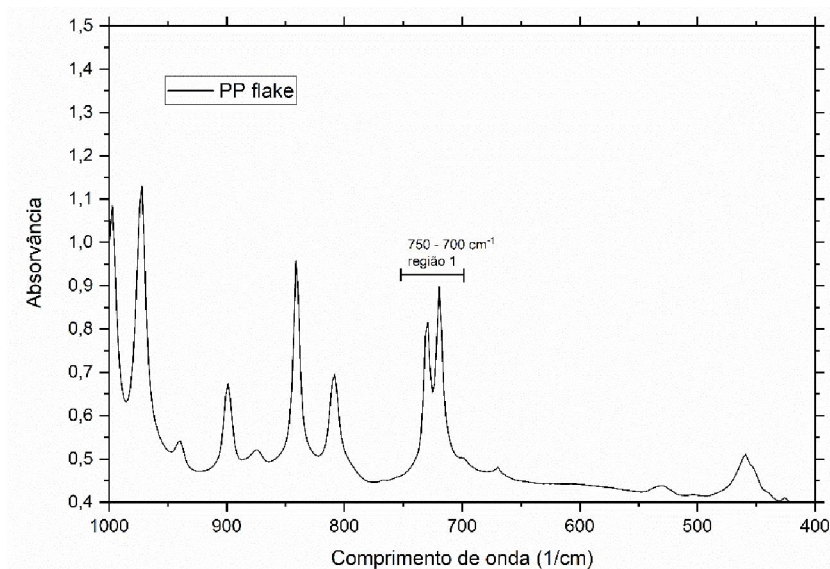
2. Referente ao PP

Há o mesmo padrão de comportamento quanto ao grau de cristalinidade, para as fases PEAD e PP, como o apresentado no conjunto SET 2 (80/00/20). A

observação da redução de cristalinidade das porções poliolefínicas com a presença do PS na mistura física deve-se ao efeito de haver porções de um terceiro polímero no conjunto. Com a reação de compatibilização houve maior participação de interfaces, que promoveram a nucleação durante a cristalização, com núcleos adicionais de PP facilitando a cristalização. Porém, a capacidade de crescimento de lamelas está limitado pelo impedimento espacial e pela dispersão de mais uma fase; além de que, os crescimento dos núcleos é mais distribuído e disperso ²⁷.

O pico de fusão apresentado para o PEAD, em mistura com o PP pós-consumo, mostrado na Figura 33, está próximo ao do polietileno linear de alta densidade. Para investigar a possibilidade da presença de outro polietileno, em contraste ao PEAD, o espectro de infravermelho do mesmo material (PP pós-consumo) é apresentado na Figura 34. Na faixa de comprimento observada, aparecem as bandas a 731 e 719 cm^{-1} , correspondentes às deformações das ligações C–H do polietileno. Os espectros de infravermelho para polietilenos e polipropilenos pós-consumos comerciais na faixa de banda 750 – 700 cm^{-1} do destaque da Figura 34 confirmam o PEAD na mistura com PP ^{159; 160}.

Figura 34 - Espectro de infravermelho do polipropileno (PP) pós-consumo com a presença de PEAD como contaminante.



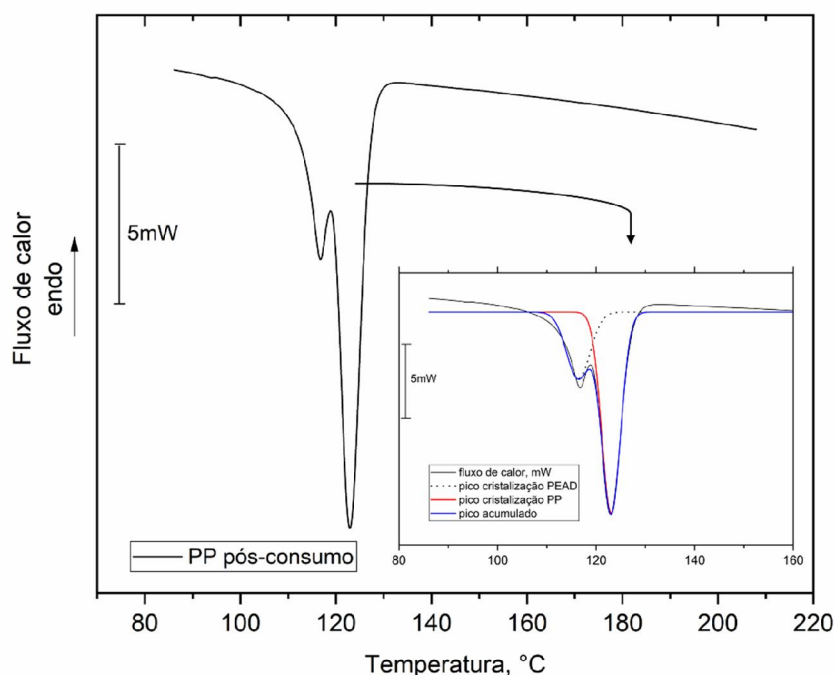
A quantidade de PEAD presente na blenda do conjunto SET 3 (00/80/20), observado na Figura 33, pode ser estimada utilizando as variáveis de entalpia de

fusão e cristalização das fases presentes, bem como a fração cristalina na mistura, conforme descrito pela Equação (17).^{161; 162}

$$\phi_i = \frac{\Delta H_{\text{fusão},i} - \Delta H_{\text{cristalização},i}}{\Delta H_{\text{fusão},i}^{\circ} \cdot X_{c,i}} \quad (17)$$

A amostra de PP pós-consumo foi selecionada, por essa mesma fração compor todas as demais quando de origem pós-consumo. O valor para a entalpia de cristalização da fase PEAD presente na amostra, destaque da Figura 33, foi de $\Delta H_{\text{cristalização,PEAD}} = 26,6 \text{ J/g}$, apresentada na Figura 35. A deconvolução na região dos picos de cristalização da amostra, tratamento matemático realizado no software Origin, revelaram as fases sobrepostas de PEAD e PP. As temperaturas de cristalização para as fases PEAD e PP presentes no pico sobre posto foi de 116,4 e 123 °C, respectivamente. A quantidade de PEAD presente na mistura com PP pós-consumo, em fração em peso, encontrada pela Equação (17), foi de 34%.

Figura 35 - Curvas DSC para os picos de cristalização das fases PEAD e PP presente na amostra PP pós-consumo.

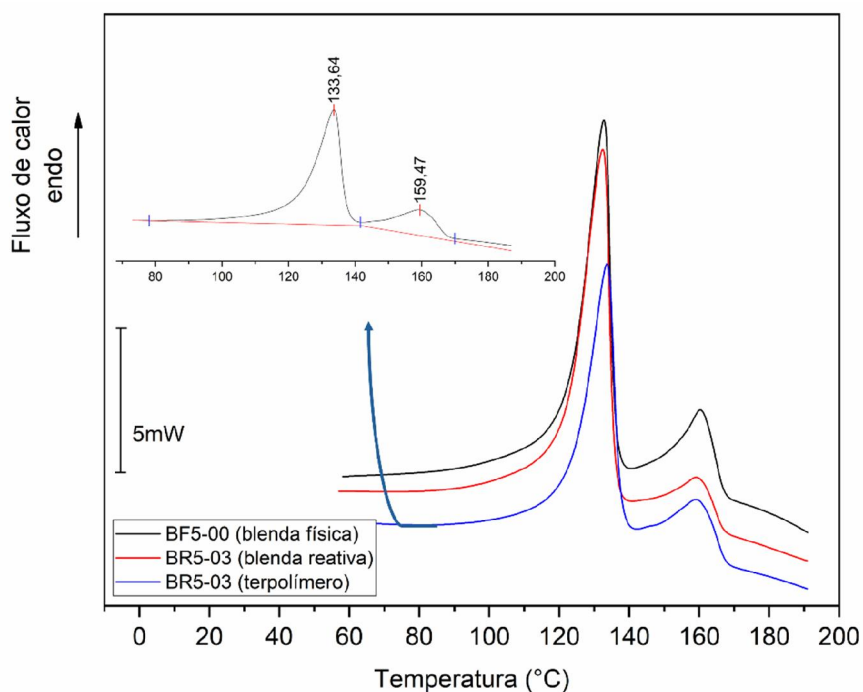


Para o conjunto SET 5 (45/45/10), das blendas ternárias com resultados mecânicos e efeitos morfológicos mais aptos à presença de um compatibilizante, a

análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) confirmou a presença desse agente compatibilizante e permitiu uma estimativa de sua quantidade. A Figura 36 apresenta o comportamento de fusão nas curvas de DSC para as blendas desse conjunto. O destaque na figura é do terpolímero obtido a partir da extração da blenda reativa BR3-03. As temperaturas e entalpias de fusão estão listados na Tabela 12. As entalpias de referência utilizadas para determinar a porcentagem de cristalização das fases foram as mesmas adotadas no conjunto SET 3 (00/80/20).

A estrutura química do agente compatibilizante foi analisada em conjunto do tratamento matemático da curva de calorimetria exploratória diferencial obtida no material resultante da extração da blenda ternária BR5-03 (Tabela 9) e a Equação (17).

Figura 36 - Curvas DSC para as temperaturas de fusão do PEAD e PP no conjunto SET 5 (45/45/10).



O grau de cristalinidade na blenda reativa mostrou uma variação na fração de PP em comparação à blenda física. No conjunto SET 3 (00/80/20), essa redução não se observa, apesar da presença de PEAD derivado do PP pós-consumo na composição. A menor proporção de PP, associada a um aumento na quantidade de

PEAD, que atua aumentando o impedimento espacial, contribui para a diminuição da cristalinidade na fase PP.

Tabela 12 - Temperatura do(s) pico(s) de fusão, $T_{fusão}$ e entalpias de fusão, $\Delta H_{fusão}$, do conjunto SET 5 (45/45/10) e do terpolímero extraído

	$T_{fusão}^1$ (°C)	$\Delta H_{fusão}^1$ (J/g)	$T_{fusão}^2$ (°C)	$\Delta H_{fusão}^2$ (J/g)
BF5-00 (blenda física)	132,7	93,5	160,6	24,2
BR5-03 (blenda reativa)	132,5	117,7	159,4	17
BR5-03 (terpolímero)	133,6	109	159,5	31

1. Referente ao PEAD

2. Referente ao PP

A tendência geral é que o efeito da presença do compatibilizante, quando eficaz, irá resultar em uma redução da cristalinidade dos polímeros na blenda. Assume-se a afirmação quando o compatibilizante está localizado nas interfaces entre os constituintes da blenda. Se o compatibilizante não se localizar na interface, mas no interior das fases, a cristalinidade também pode ser afetada^{151; 163}.

A fase PEAD, na blenda reativa (BR5-03), sofreu aumento na quantidade da porção cristalizada com a presença do agente compatibilizante na blenda. O aumento é causado pela confirmação que o compatibilizante não está somente localizado nas interfaces, mas na superfície de uma das fases específica. O agente tem uma atuação na melhoria da compatibilização e na redução da tensão interfacial, efeitos observados nos parâmetros mecânicos e morfológicos da blenda BR5-03. A porção cristalina do PEAD é a que apresentou aumento no grau de cristalinidade, acrescentando a interação específica do agente compatibilizante com essa fase na blenda.

No terpolímero, observa-se a presença de uma fase cristalina, Figura 37, evidenciando o enxerto de somente um dos blocos das poliolefinas nas cadeias do poliestireno. A fase de PEAD apresenta maior quantidade de porção cristalina, corroborando a afirmação sugerida pelos resultados de solubilização da blenda descrito no início deste item, de que os segmentos alquila do PEAD são mais acessíveis aos carbocátions intermediários da reação de síntese dos compatibilizantes.

Para investigar a quantidades da fase cristalina no compatibilizante, utilizou-se a Equação (17) para o cálculo. A entalpia de fusão e o valor do grau de

cristalinidade foram determinados a partir do tratamento matemático ilustrado na Figura 36. Para a entalpia de cristalização da fase PEAD foi utilizado o mesmo tratamento no software Origin.

A Tabela 13 resume os valores das variáveis utilizadas na dinâmica de cálculo para estimar a quantidade em peso da fase poliolefínica enxertada na cadeia de PS do agente compatibilizante presente na blenda BR5-03.

Figura 37 - Curva DSC para o pico de cristalização para as fases PEAD presente no terpolímero.

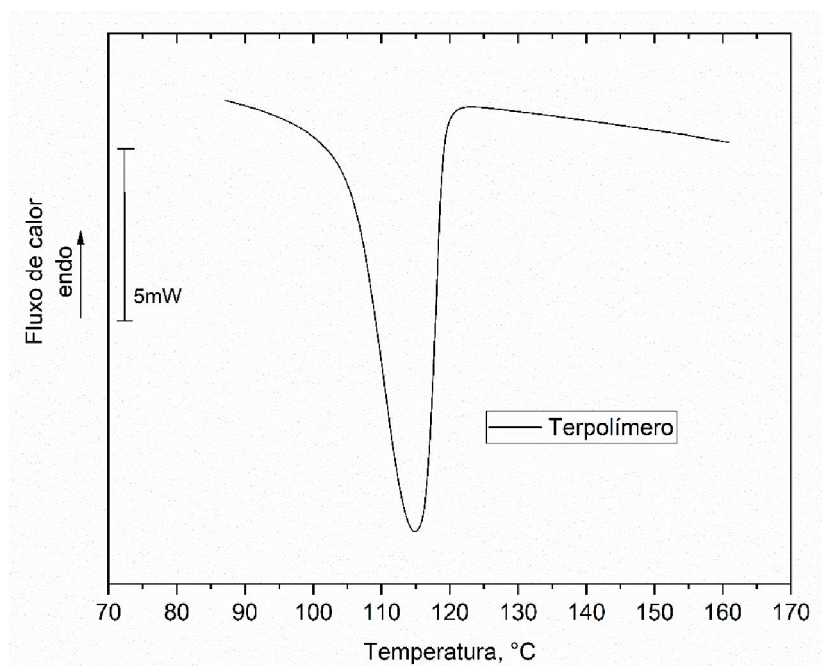


Tabela 13 - Resumo das variáveis para o cálculo da fração em peso dos segmentos poliolefínicos no compatibilizante presente na blenda BR5-03.

Terpolímero	$T_{fusão}$, (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J/g)	$\Delta H_{cristalização}$ (J/g)	ϕ_i , %
Fração de PEAD	133,6	109	104,5	4
$\Delta H_{fusão, polietileno}^\circ$		293*		

*referência ^{153; 158}

Os valores obtidos para ϕ_i refletem a fração em peso do constituinte semicristalino no componente polimérico, conforme determinado por DSC.

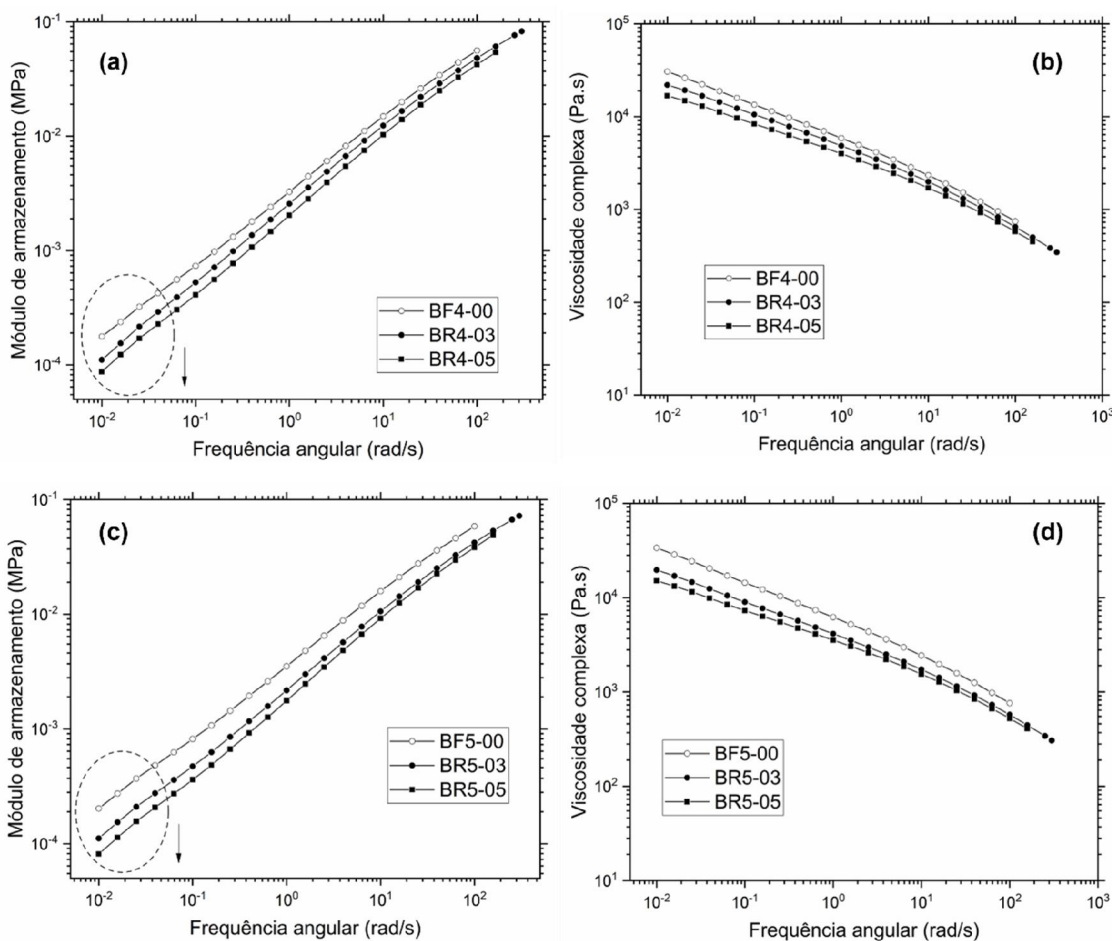
A presença dos segmentos alquila de PEAD e a ausência dos de PP no terpolímero confirma o mecanismo da reação de síntese dos copolímeros apresentado no item 2.8 e Figura 14. A presença de segmentos de PEAD em relação

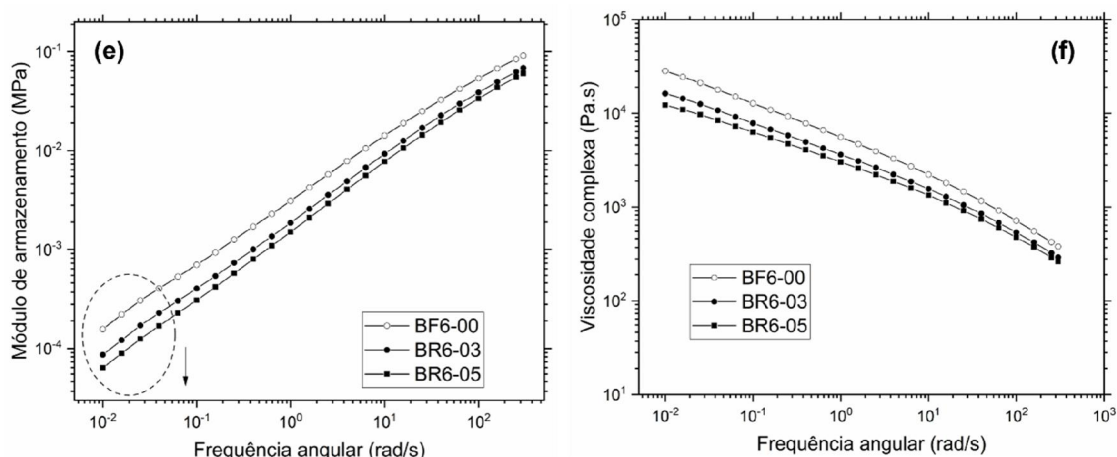
aos de PP no compatibilizante indica a preferência do intermediário da reação, E^+ , para a formação predominante de macrocarbocátions R^+ , derivados das cadeias do polietileno.

4.2.4 Comportamento reológico

As curvas obtidas nos ensaios reológicos de varredura de frequência estão apresentadas na Figura 38. Para todos os conjuntos analisados, não foi observado um aumento no módulo de armazenamento (destacado nos gráficos), uma variável indicativa do aumento da tensão interfacial, em comparação com a blenda física correspondente a cada composição. A viscosidade complexa segue essa mesma tendência, indicando que a ocorrência da reação de compatibilização resulta em um aumento da fluidez da blenda em relação às blends físicas.

Figura 38 – Ensaio de varredura de frequência para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5), SET 5 (45/45/10) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).

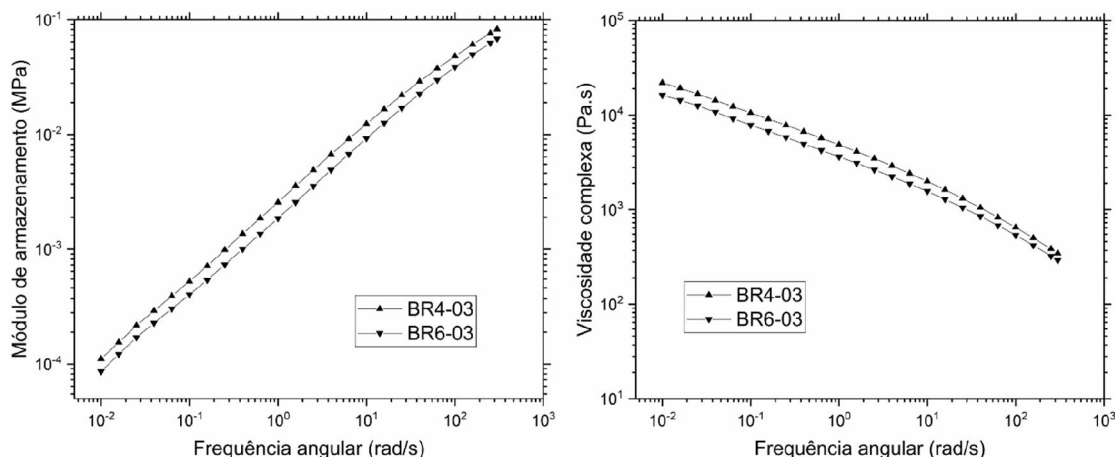




A variável viscosidade também ressaltou a diferença entre a blenda polimérica composta por material degradado de forma controlada e a blenda que utiliza material pós-consumo. Na Figura 21, os ensaios de viscosidade complexa mostram que a blenda controlada apresenta um nível de viscosidade uma ordem de grandeza superior em comparação com as propriedades das blends pós-consumo. Além disso, a redução quantitativa desse parâmetro é acentuada na blenda que contém uma matriz mais degradada. Um aspecto relevante da reação de compatibilização por meio da reação de Friedel-Crafts é a degradação catalítica observada durante o processo. O comportamento do PP e PS, que apresentam redução semelhante na massa molar, é refletido na viscosidade complexa das blends pós-consumo.

A Figura 39 compara as variáveis de interesse, como o módulo de armazenamento (G') e a viscosidade complexa, para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5PS_{R2}) ambos com 0,3% de catalisador, onde a principal diferença reside na origem do poliestireno. Uma comparação semelhante foi realizada para 0,5% de catalisador, apresentando a mesma tendência. Na blenda BR4-03, o poliestireno utilizado é proveniente de plástico pós-consumo, enquanto na blenda BR6-03, o PS é oriundo de isopor pós-consumo. Observando-se a fluidez, o PS mais degradado presente na BR6-03 resulta em maior facilidade de fluxo, o que favorece sua permeação no meio reativo. Além do que, a viscosidade desse poliestireno se aproxime da viscosidade do PP pós-consumo, o que leva a uma maior similaridade nas tensões interfaciais entre os dois polímeros no estado fundido, corroborando com as observações das Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

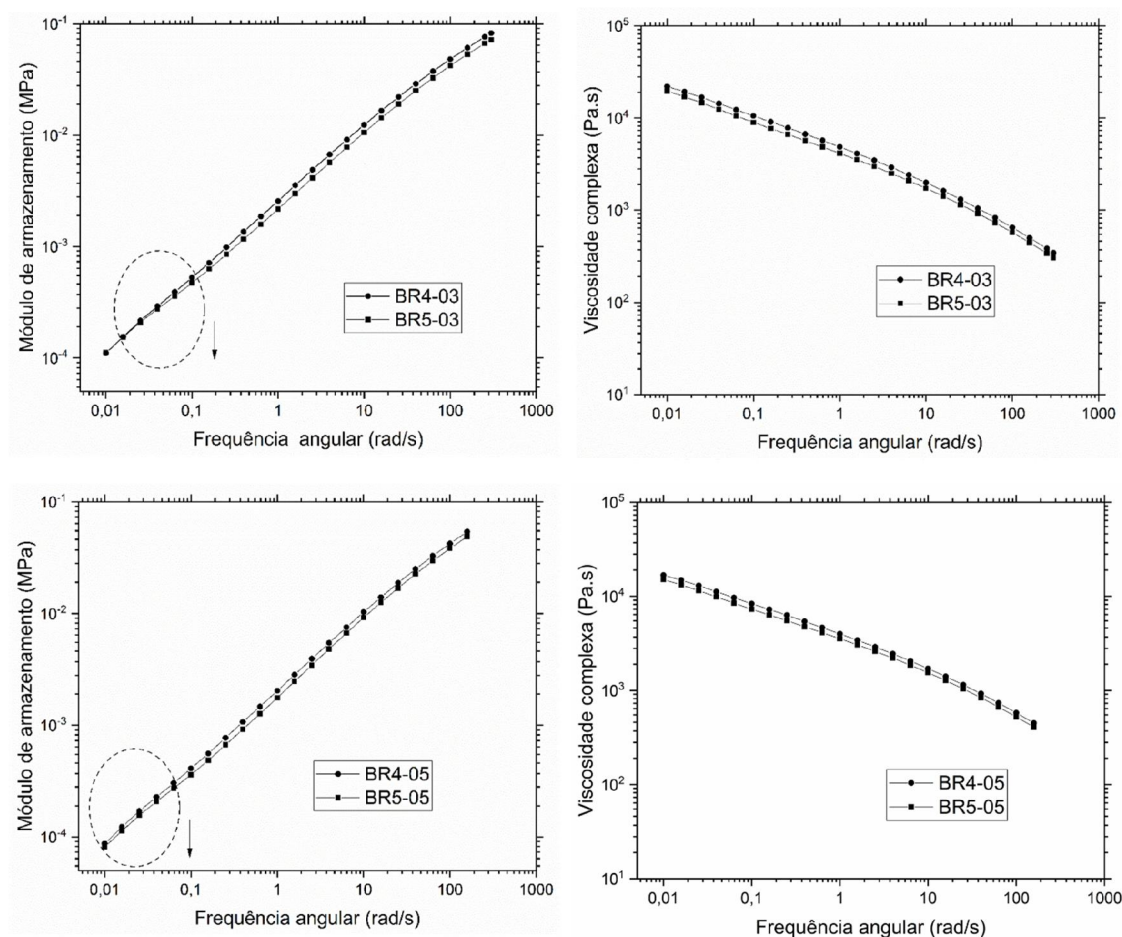
Figura 39 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).



Com relação à síntese, o módulo de armazenamento da blenda BR4-03 é maior que em comparação à BR6-03. Considerando a rota de compatibilização reativa via reação de F-C, derivada do processamento extrusão reativa e com base nos resultados da análise reológica, pode-se afirmar que o poliestireno com maior nível de degradação não contribui significativamente para o enxerto dos segmentos alquila dos polímeros pós-consumo.

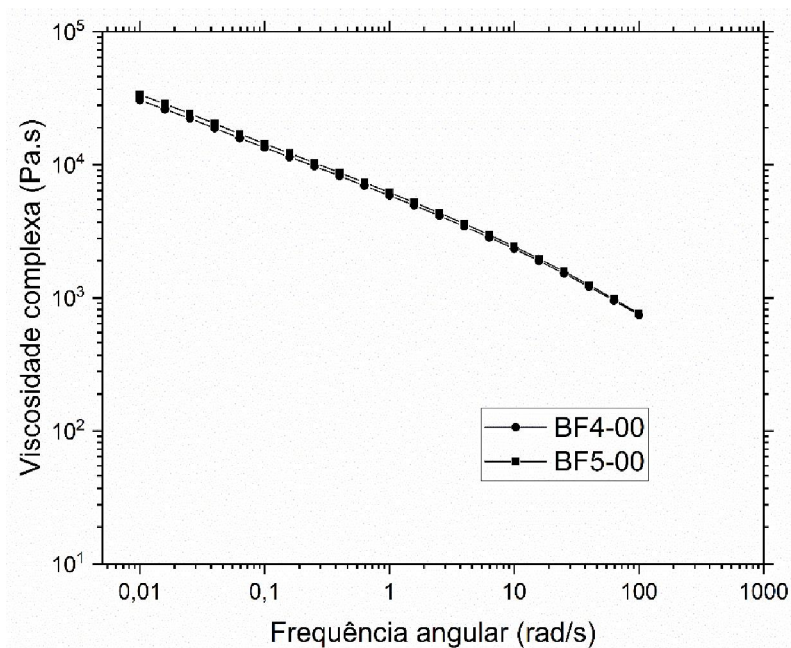
A Figura 40 examina se um maior número de sítios ativos (cadeias de PS) pode contribuir de forma mais efetiva para a reação de compatibilização reativa. A comparação entre os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10), visa determinar se o aumento na quantidade de PS promove o efeito desejado da reação de compatibilização, como o enxerto de grupos aquila, ou se a degradação catalítica induzida pelo catalisador está predominando. Assim como nas demais composições, não foi observado um aumento nas interações intermoleculares, indicando que a resistência dessas interações permaneceu inalterada, com apenas um pequeno desvio negativo, conforme evidenciado na reação proposta (área destacada na Figura 40).

Figura 40 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade complexa para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10) na análise do efeito da quantidade de catalisador.



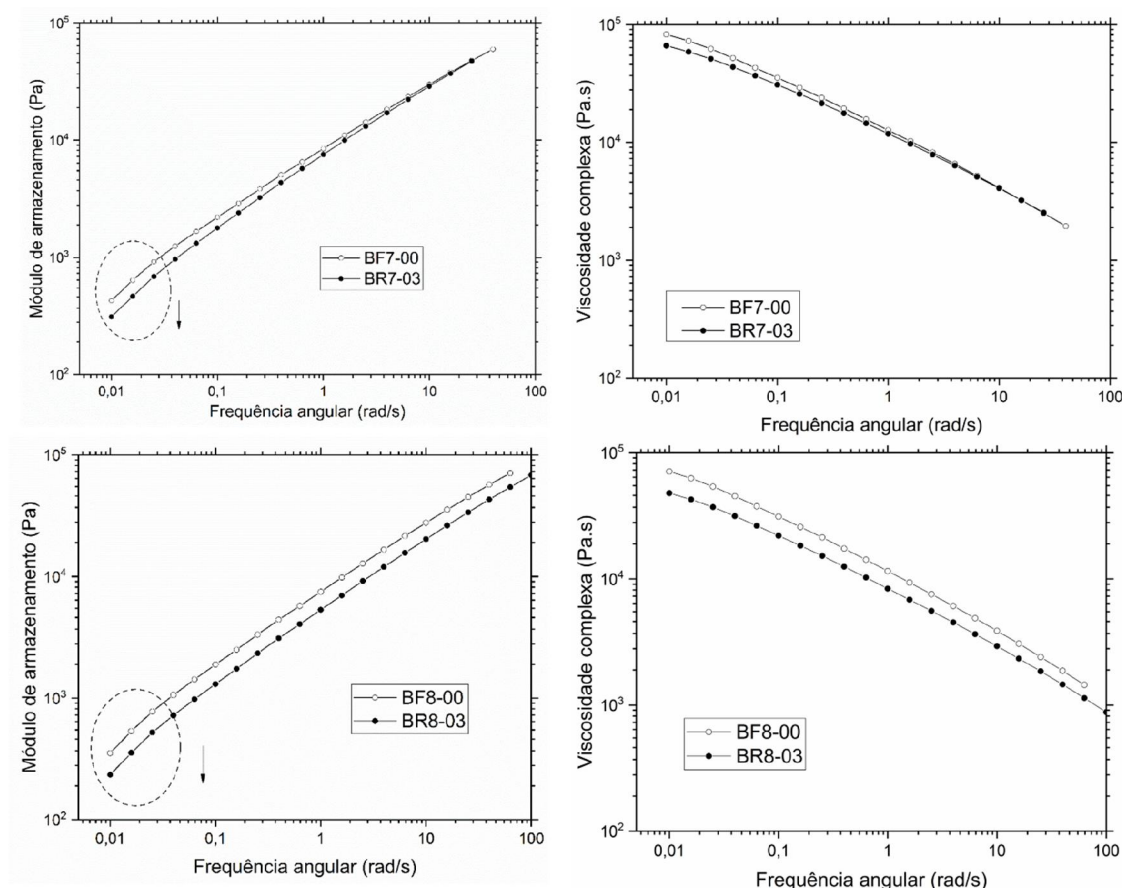
A Figura 41 apresenta um comparativo das viscosidades nas mesmas composições, sem a ocorrência reação, com o intuito de aprofundar a análise do fenômeno observado. Nota-se um pequeno aumento na viscosidade ao duplicar a quantidade de sítios ativos no meio reacional, um efeito esperado considerando o aumento de um dos constituintes com maior massa molar, o que influencia a viscosidade global da blenda. Contudo, ao analisar as blendas reativas com a mesma composição, observa-se uma queda na propriedade de viscosidade da mistura. Em uma compatibilização com ocorrência de agente compatibilizante, seria esperado um aumento na viscosidade, devido à presença de agentes poliméricos de maior massa molar no meio reacional. No entanto, os resultados confirmam novamente um efeito degradativo causado pela ação do catalisador.

Figura 41 – Comportamento da viscosidade complexa para os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10) indicando a ausência de alteração na viscosidade devido ao aumento da fase PS.



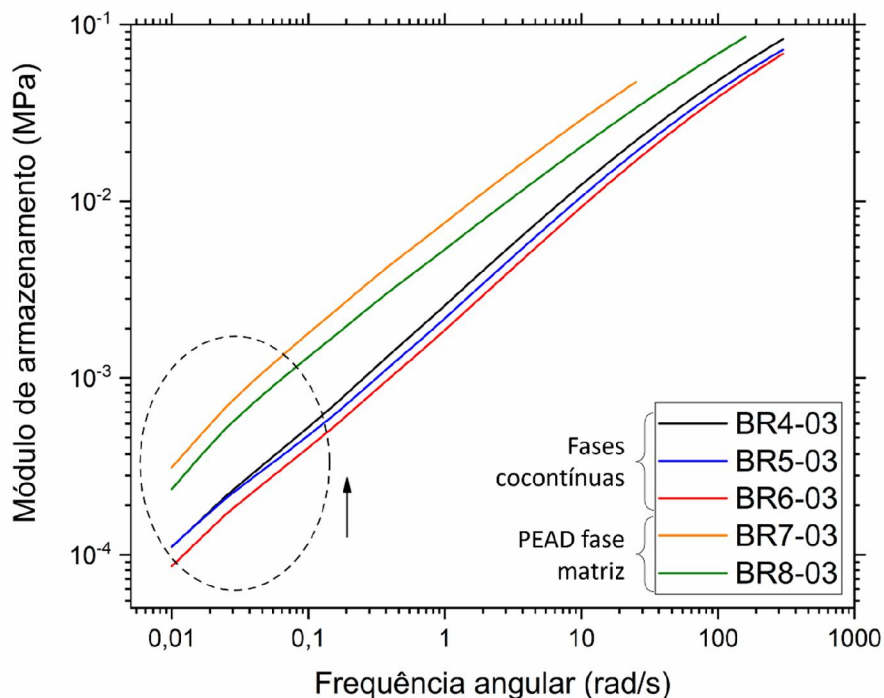
A análise reológica dos conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2}) avalia uma composição onde a quantidade de PP foi reduzida, em cinco vezes, mantendo-se constante o número de sítios ativos para a reação de compatibilização e mitigando o efeito de degradação observado na poliolefina. A Figura 42 apresenta as variáveis comuns dos conjuntos SET 7 e SET 8 em comparação com os grupos anteriores. Assim como os resultados anteriores, não houve aumento na interação entre as cadeias poliméricas na blenda, nem indícios de elevação na viscosidade devido a formação de agentes compatibilizantes. Ao analisar a curva de viscosidade complexa das amostras BF7-00 e BF8-00, verifica-se que ambas possuem comportamentos semelhantes, sugerindo que o efeito de degradação do PP não está interferindo na observação de uma possível reação de compatibilização.

Figura 42 – Comportamento das variáveis G' e viscosidade para os conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2}).



Concluindo a análise reológica, foi avaliado um grupo completo de amostras com a mesma quantidade de catalisador, com o objetivo de verificar se há indícios de interconectadas nas composições programadas. A Figura 43 apresenta as curvas compiladas do módulo de armazenamento para as composições contendo 0,3% de catalisador. Observou-se que, nas composições onde as poliolefinas formaram fases cocontínuas, o poliestireno (PS) com maior viscosidade e massa molar (conforme Figura 30) favoreceu o aumento do módulo de armazenamento, indicando uma melhor interação interfacial. Nas composições em que o polietileno de alta densidade (PEAD) forma predominantemente a fase matriz, com o polipropileno (PP) e PS como fases dispersas, o poliestireno mais viscoso e de maior massa molar também favorece as interações.

Figura 43 – Compilação para o módulo de armazenamento, G' , dos conjuntos contendo 0,3% de catalisador.



A reologia, entretanto, não apresenta evidências da formação de agentes de compatibilização ao comparar a blenda reativa com a não reativa. O incremento na interação intermolecular, observado ao variar a quantidade de sítios ativos, pode ser atribuído à formação de agentes compatibilizantes, ainda que de forma limitada, porém, tal correlação ainda carece de dados adicionais para ser confirmada.

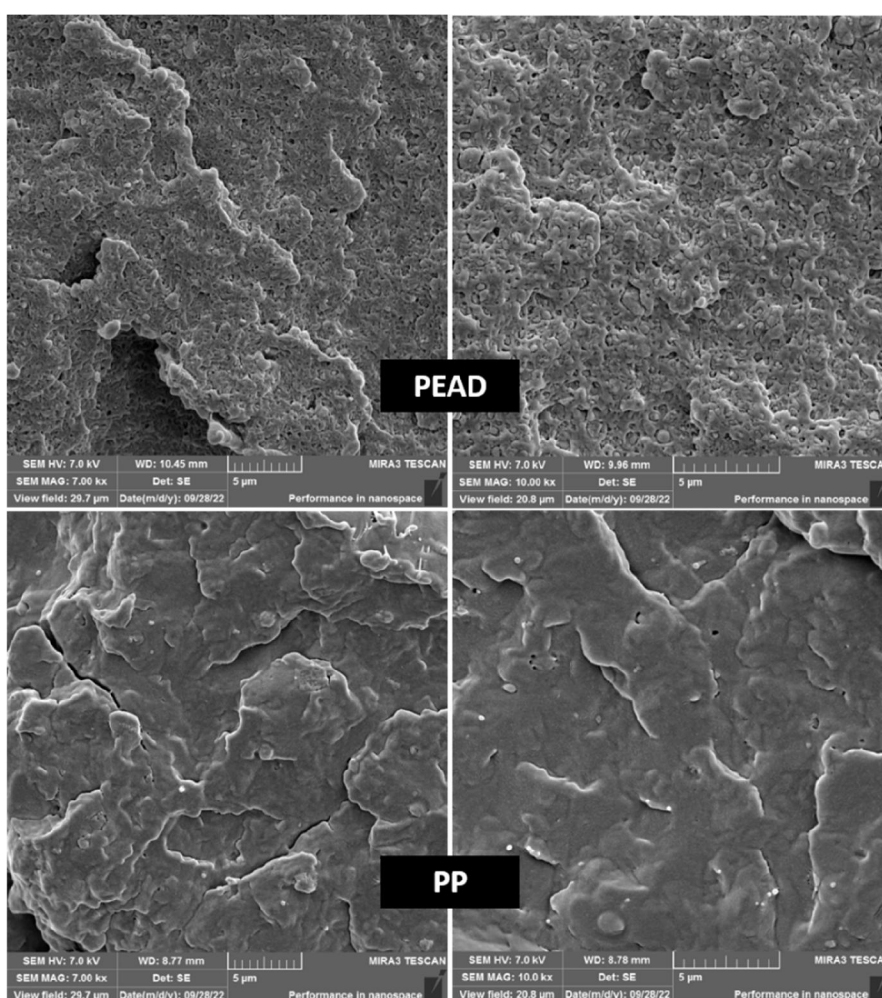
4.2.5 Comportamento morfológico

A composição das blendas, em sua maioria, segue uma condição de cocontinuidade para a fase matriz (PEAD e PP), na qual a morfologia se estabiliza dentro de uma faixa determinada pelas tensões interfaciais e pelas condições de processamento. Manter essa morfologia permite que a blenda contribua de maneira uniforme com os componentes em relação à fase matriz, em resposta a solicitações mecânicas. Além disso, possibilita a observação do efeito de um agente compatibilizante que modifica a estrutura morfológica ao alterar as tensões interfaciais ^{164; 165}. A adição do PS como componente em menor concentração permite essa observação, especialmente quando ele participa da formação de um

compatibilizante. Os coeficientes de espalhamentos, influenciados pelas tensões interfaciais entre as fases, são modificados na presença do agente compatibilizante, resultando em alterações na morfologia ³⁰.

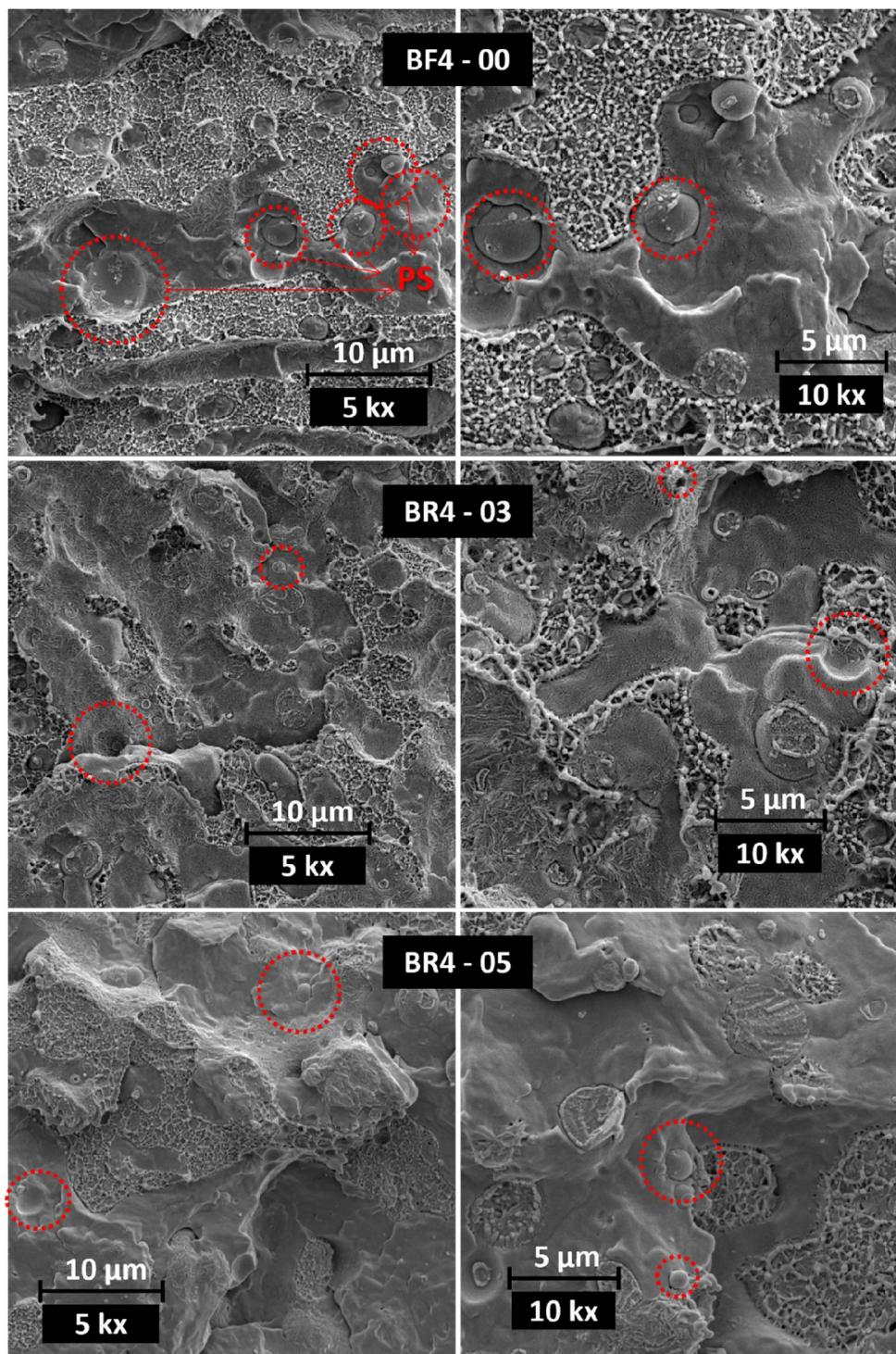
Na Figura 44, foi possível observar a superfície morfológica dos polímeros pós-consumo de forma individualizada. Nota-se que eles diferem na maneira como sofrem fratura criogênica – o PEAD exibe comportamento dúctil, enquanto o PP apresenta fratura frágil – e na forma como os cristalitos se organizam.

Figura 44 - Estrutura morfológica do PEAD e PP pós-consumo.



Na Figura 45, observou-se o arranjo morfológico do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5) à medida que a reação de compatibilização é promovida.

Figura 45 – Comportamento morfológico para o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).



Na blenda BF4-00, foi verificada a cocontinuidade de fase entre os polímeros da matriz e a dispersão das partículas de PS. Diferentemente da blenda ternária produzida a partir do material controlado (Figura 23), a fase PS não foi extraída, com

o objetivo de preservar sua observação ao se utilizar PS pós-consumo proveniente do isopor. Além disso, destaca-se o comportamento catalítico de degradação causado pelo catalisador nessa fase.

Na blenda BF4-00, observa-se que a fase matriz apresenta maior continuidade nas porções das poliolefinas (PEAD/PP) em comparação à blenda BF1-00 (Figura 23). Esse fenômeno foi atribuído à diferença nas razões de viscosidade entre as fases. No caso da blenda com degradação controlada, a razão de viscosidade entre as fases PEAD e PP, sob aumento do cisalhamento, é maior (Figura 20) em relação à blenda pós-consumo (Figura 31), o que promove maior fragmentação e reduz a coalescência da fase. Além disso, a menor resistência das cadeias ao fluxo, quando o PP apresenta se encontra com certo nível de degradação, contribui para esse comportamento.

Ainda na blenda BF4-00, assim como na BF1-00, observa-se um equilíbrio entre a morfologia molhada (encapsulada) e parcialmente molhada (entre fases). A partícula de PS se distribui preferencialmente à fase PP, sem se espalhar na fase PEAD. Esse comportamento foi atribuído à maior tensão interfacial, interação intermolecular, com PEAD, refletindo nos coeficientes de espalhamento, que são todos negativos, conforme a relação $\Lambda_{PS/PEAD/PP} < \Lambda_{PS/PP/PEAD} < 0$. Isso indica uma maior dificuldade de molhamento do PS sobre o PEAD, em comparação com o PP.

Quando da ocorrência da reação de compatibilização, seria esperado observar uma redução dos domínios da fase PS, como efeito da emulsificação, com a migração dessa fase para o PEAD. No entanto, nas blendas BR4-03 e BR4-05, há uma redução na quantidade de fase PS, mas ainda são encontrados porções de PS fase PP. Como o efeito de compatibilização não foi verificado nas demais caracterização, pode-se concluir que o efeito concomitante do catalisador, a degradação catalítica, torna-se relevante. Observa-se uma redução na cocontinuidade de fase da matriz, causada pela degradação da fase PP (provocada pelo catalisador), o que resulta em um aumento nas porções e na capilaridade do PEAD, devido à mudança nas razões de viscosidade entre essas fases.

Na blenda BR5-05, ocorre um fracionamento da fase PP, enquanto na BR5-07 o PEAD assume o comportamento de fase dispersa, com o PP apresentando coalescência. Esse comportamento foi atribuído ao mecanismo de degradação do PP e PEAD pós-consumo, que altera as razões de viscosidade à medida que o

processo degradativo se intensifica. O PP, com redução de sua massa molar, apresenta maior mobilidade e capacidade de dobramento das cadeias, o que permite a formação de lamelas mais espessas e maior grau de cristalinidade¹⁶⁶. O PEAD, por outro lado, parece sofrer menor ataque dos intermediários formados na reação (eletrófilos) nas insaturações da cadeia principal, e a reticulação não se manifesta no aumento do domínio da fase PEAD. Os conjuntos SET 2 (80/00/20) e SET 3 (00/80/20), que investigaram a preferência dos segmentos acoplados à cadeia PS, corroboram a afirmação de que há mais segmentos de cadeia PP disponíveis no meio reacional para a síntese.

Na Figura 46, observou-se o comportamento morfológico do conjunto SET 5 (45/45/10), no qual a principal diferença é o aumento da fração de PS (destaques na imagem) na composição total da blenda. A maior quantidade de domínios PS é evidente ao comparar as blendas BF5-00 e BF4-00. No entanto, o aumento de sítios ativos para a reação de compatibilização não resultou em diferenças significativas.

Os domínios PS continuam a prevalecer na fase PP, sem apresentar redução significativa (efeito de emulsificação), enquanto a degradação catalítica permanece predominante. Esse processo torna os domínios de PS mais escassos e diminui a cocontinuidade da fase matriz, com perda de efeito à medida que a quantidade de catalisador aumenta. Observou-se uma similaridade no comportamento entre os dois conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10), causado pelo efeito degradativo do catalisador na fase PP, conforme ilustrado na Figura 47.

Figura 46 - Comportamento morfológico para o conjunto SET 5 (45/45/10).

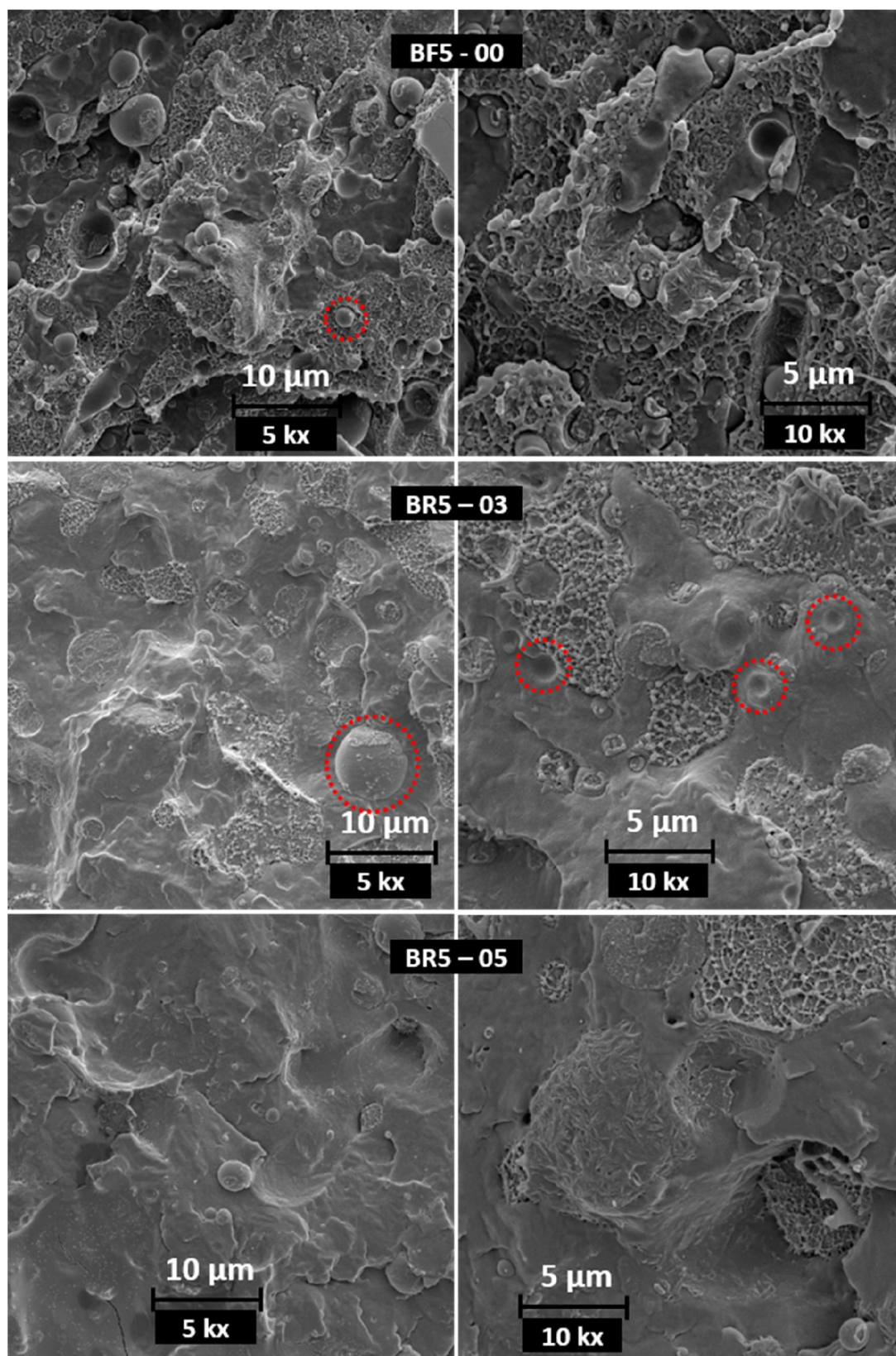
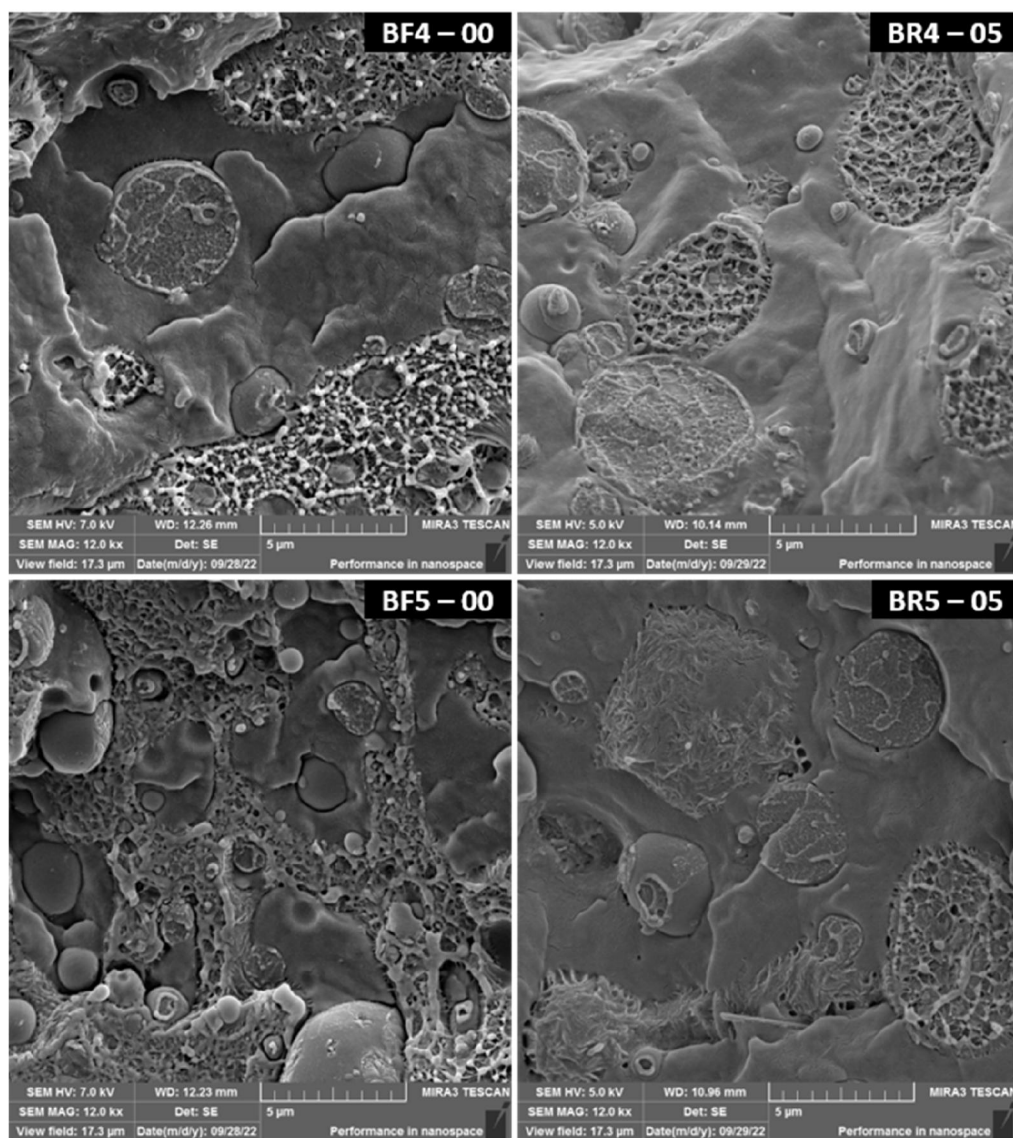


Figura 47 - Análise morfológica detalhada dos conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10), com ênfase nas interfaces entre fases.



Com a alteração no arranjo da fase matriz, devido ao aumento dos domínios de PP, observou-se uma perda da cocontinuidade da fase matriz. Esse fenômeno foi atribuído a uma mudança na razão de viscosidade, visto que a faixa de cocontinuidade depende dessa propriedade, bem como da tensão interfacial, enquanto a elasticidade e as condições de processamento permanecem constantes¹⁶⁷. Após a adição do catalisador, a fase PEAD passa a se comportar como uma fase dispersa dentro do domínio de PP, enquanto os domínios de PS também permanecem dispersos, mas localizados na fase PP.

Na Figura 47 também foi possível acompanhar uma alteração na interface PEAD/PP, na qual a interface das blendas reativas é mais estreita em comparação à das físicas. Esse estreitamento pode ser relacionado à presença de pequenas porções de agentes compatibilizantes. Todavia, esses agentes mostraram-se ineficazes de maneira geral, pois não proporcionaram um aumento significativo nos valores dos módulos de armazenamento da blenda.

Para o conjunto SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**), no qual a fração de PS é proveniente de isopor pós-consumo, as alterações morfológicas resultantes da compatibilização são apresentadas na Figura 48.

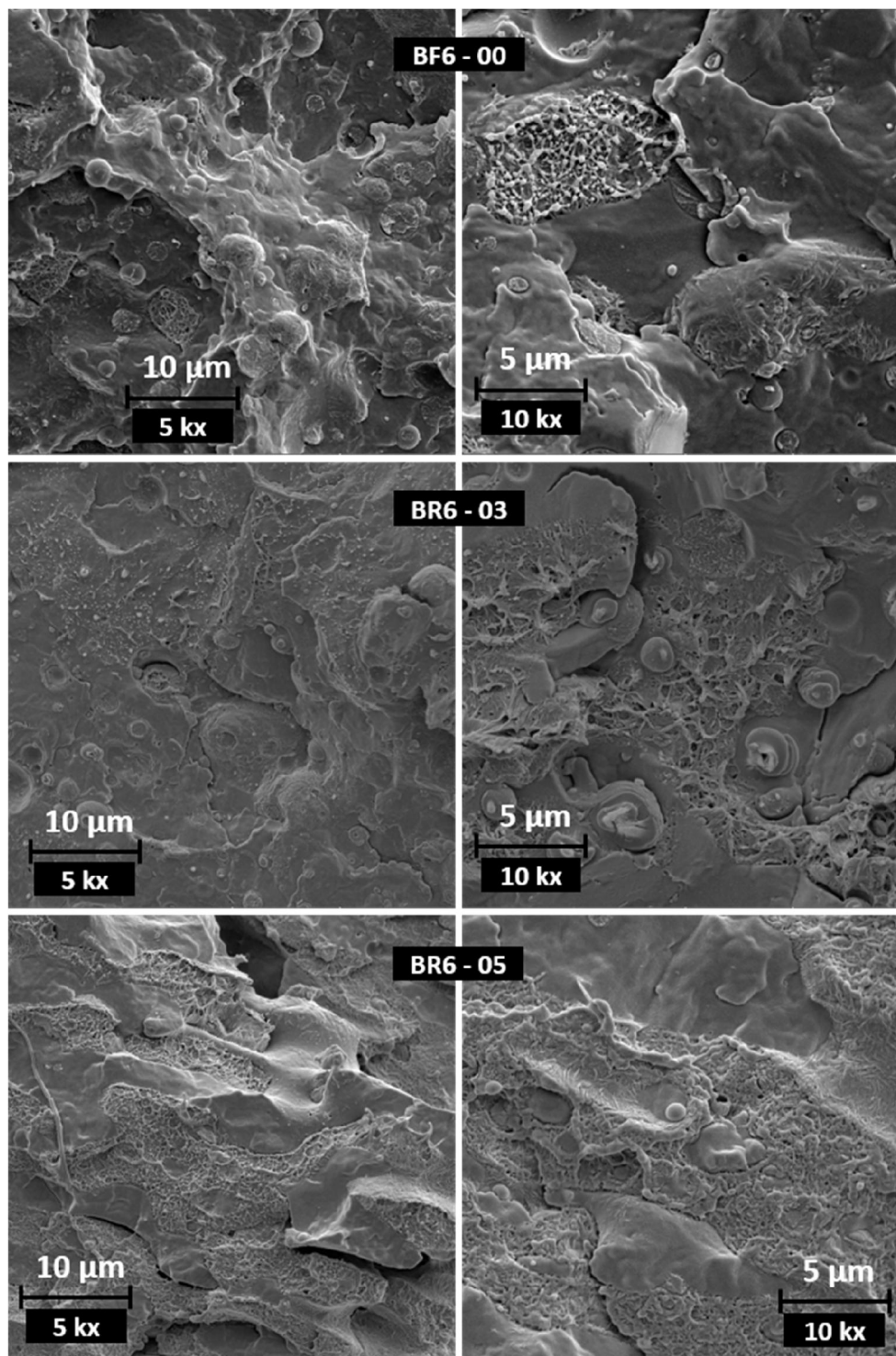
Ao analisar apenas a blenda física BF6-00 em comparação com a blenda correlata, BF4-00, observa-se que os domínios de PS são menores. Essa diferença foi atribuída à origem da fase dispersa. O PS proveniente do isopor pós-consumo apresentou um grau de degradação mais elevado em relação ao PS pós-consumo utilizado na blenda BF4-00, conforme evidenciado nas Figura 29 e Figura 30. Além disso, a redução dos domínios de PS contribui para a perda da cocontinuidade da fase matriz (PEAD/PP).

Esse comportamento pode ser relacionado a um efeito mais acentuado de dispersão das 'gotas' de PS, que impede a coalescência dos domínios na fase matriz. Corroborando essa observação, verifica-se que, com o aumento da quantidade de catalisador (na blenda BR6-05), a cocontinuidade é restabelecida, resultando em uma redução na razão de viscosidade entre as fases PEAD e PP. Além disso, os domínios de PS estão praticamente ausentes devido à degradação significativa. Um aspecto na composição são as interfaces PEAD/PP, que apresentam grandes vazios, resultantes da tensão interfacial entre os polímeros.

A Figura 49 e a Figura 50 ilustram as modificações morfológicas resultantes da reação de compatibilização nas composições formadas pela relação 90/10 (PEAD/PP) nas fases poliolefínicas com 5% de fase PS. Essas composições refletem a fração plástica de PEAD encontrada nas centrais de reciclagem. A diferença observada nas imagens dos dois conjuntos deve-se à origem do PS (**PS_{R1}** e **PS_{R2}**). A quantidade de PS nos conjuntos está em conformidade com o comportamento morfológico apresentado no conjunto SET 4 (47,5/47,5/5) (Figura 45). As fases PEAD e PP também podem ser identificadas aqui, refletindo a morfologia do conjunto SET 4, embora agora apresentem duas fases dispersas em

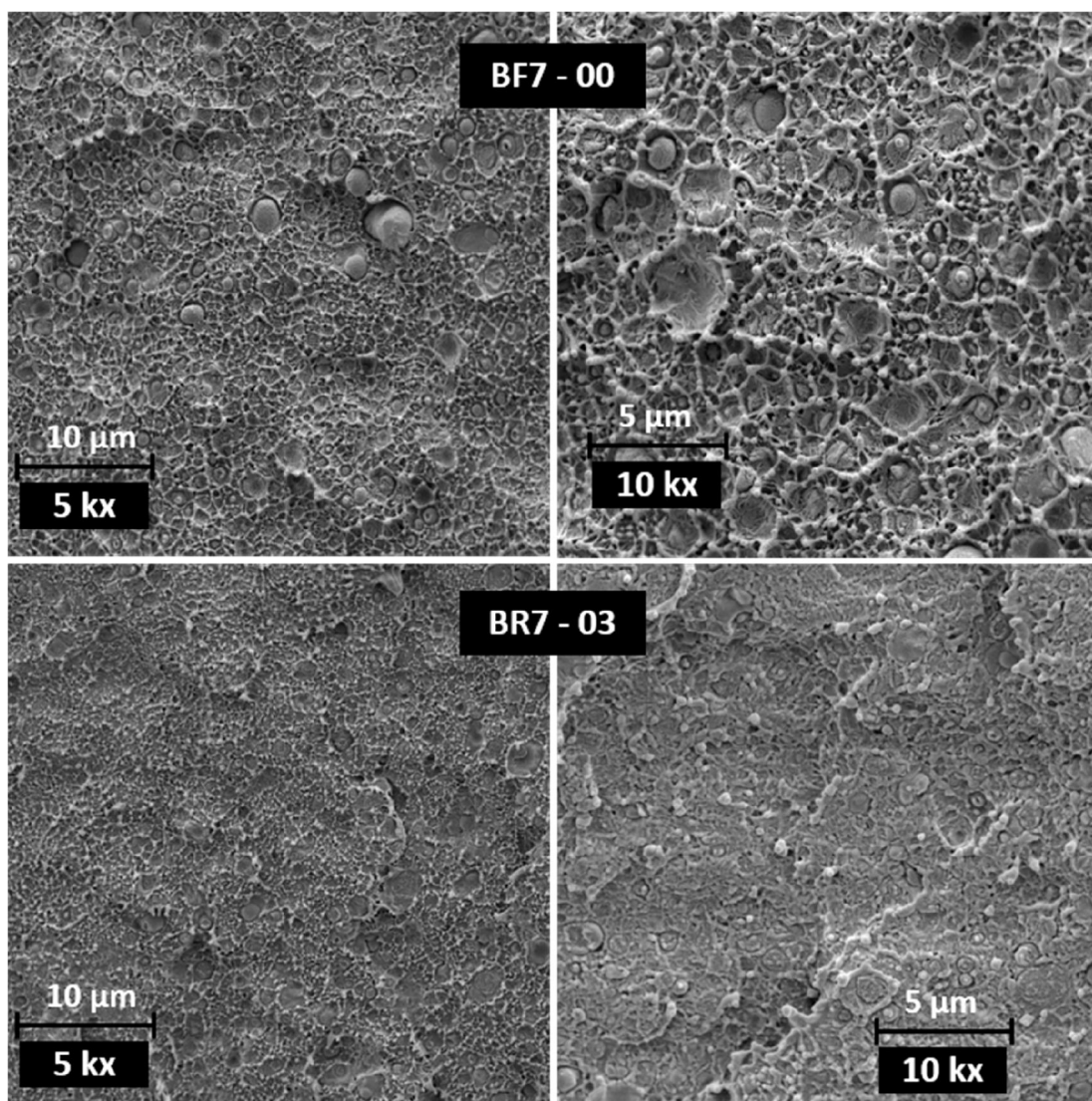
uma matriz. Essas fases estão agora separadas, em vez de uma estar encapsulada pela outra.

Figura 48 – Comportamento morfológico para o conjunto SET 6 (47,5/47,5/5PS_{R2}).



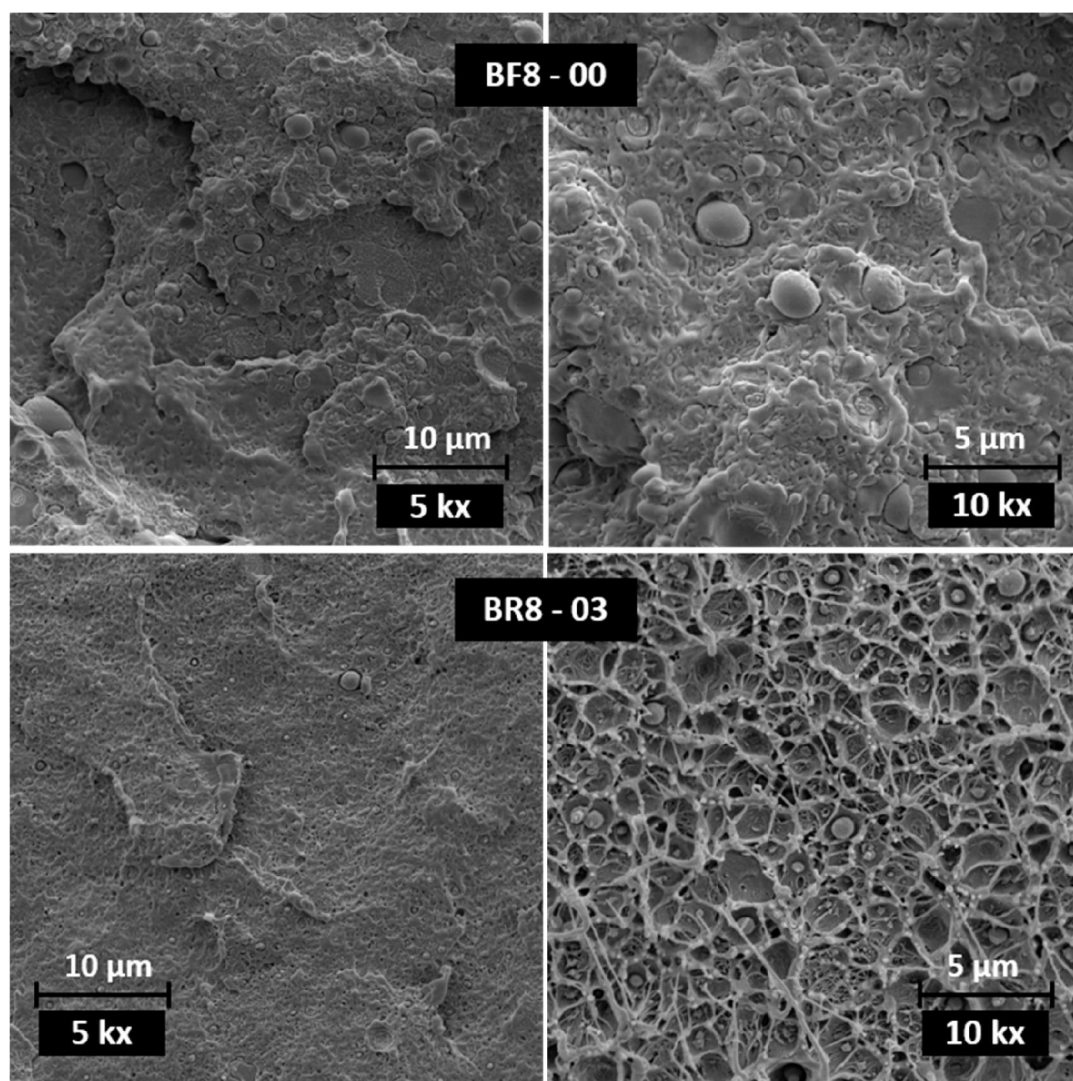
Esse resultado decorre da alteração na razão de viscosidade entre PEAD e PP em presença da fase PS, bem como das concentrações das fases. Neste contexto, o comportamento observado foi mais complexo do que o descrito por Li, Ma e Sheng^{34; 36; 117} para blendas binárias, nas quais em concentrações de catalisadores acima de 0,15% deveriam resultar em um padrão mais grosseiro para a fase PS. Essa complexidade pode ser atribuída à degradação do PS durante a síntese do compatibilizante, o que é evidenciado pelo aumento da fração de PS em ambas as blendas, Figura 49 e Figura 50.

Figura 49 - Comportamento morfológico do conjunto SET 7 (85,5/9,5/5).



Em relação aos efeitos da reação de compatibilização, o conjunto SET 8 (85,5/9,5/5/5 PS_{R2}) apresenta uma morfologia mais refinada nas fases minoritárias dispersas, com um resultado particularmente pronunciado para o PS de fonte mais degradada, PS_{R2} (EPS reciclado). As cadeias menores desse material parecem permitir uma maior mobilidade ao agente compatibilizante, facilitando sua permeação nas interfaces e reduzindo a tensão interfacial, o que se reflete em uma fratura mais dúctil. No entanto, em ambos os conjuntos SET 7 (85,5/9,5/5) e 8, observou-se uma redução no domínio da fase minoritária PS, embora com relativa dispersividade. Essa redução foi atribuída à reação de compatibilidade, correlacionando-se com a degradação da fase PS, uma vez que ambos os efeitos estão interligados.

Figura 50 – Comportamento morfológico do conjunto SET 8 (85,5/9,5/5 PS_{R2}).



4.2.6 Comportamento mecânico – Tração

O comportamento mecânico de uma blenda pode ser avaliado pela contribuição de cada um de seus constituintes, resultando em propriedades intermediárias entre os polímeros envolvidos. A morfologia e a adesão interfacial desempenham um papel crucial nesse comportamento. A intenção de correlacionar a adesão interfacial e a morfologia às propriedades mecânicas decorre da necessidade de associar os efeitos mecânicos às ações de compatibilização. As variáveis do ensaio são classificadas de acordo com a especificidade do estudo. A energia absorvida na ruptura (tenacidade) e a elongação na fratura estão correlacionadas à adesão interfacial, fornecendo informações sobre a resistência entre as fases compatibilizadas. A resistência à tensão (tensão máxima) e a tensão de escoamento estão associadas à morfologia e, portanto, ao tamanho de domínio da fase dispersa. Na ausência de alterações morfológicas, espera-se um aumento nessas propriedades com a redução do tamanho das partículas na fase dispersa ¹²⁸.

Os conjuntos avaliados no ensaio são aqueles em que a proporção entre as poliolefinas na composição se mantém equivalentes: SET 4 (47,5/47,5/5), SET 5 (45/45/10) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}). Nesses conjuntos, foi possível analisar as diferenças em relação à quantidade de PS na blenda e, conseqüentemente, a concentração de sítios ativos disponíveis para a reação. Além disso, busca-se verificar se há correlação entre a mobilidade e o tamanho das cadeias do PS, especialmente no caso do PS de origem mais degradada, durante a reação de síntese do agente compatibilizante.

A Figura 51 apresenta as curvas médias para o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5), selecionadas com base na Tabela 14, que contém o tratamento estatístico do ensaio. Para as variáveis elongação na ruptura e tenacidade, a análise de variância anova, aplicada em um total de dez (10) corpos de prova, apresentou razões estatísticas (F) de 39,9 e 35,8, respectivamente. Os graus de liberdade foram de 2, entre os grupos, e de 28 dentro dos grupos, para ambas as variáveis, o que resultou em um $F_{\text{tabelado}}(2;28)$ de 3,3; com nível de significância (p) de 0,05. Ambas as variáveis apresentaram significância estatística no comportamento da adesão interfacial. Nas variáveis resistência à tensão e tensão de escoamento, as razões estatísticas (F) obtidas foram de 1,1 e 0,3, respectivamente. Os graus de liberdade se mantiveram os mesmos, sendo o valor de F_{tabelado} de 3,3 para um nível de

significância (p) de 0,05. O conjunto das variáveis nesse caso não apresentou significância estatística. As variações morfológicas apresentadas na Figura 45 não são validadas pelas variáveis do ensaio mecânico.

Figura 51 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).

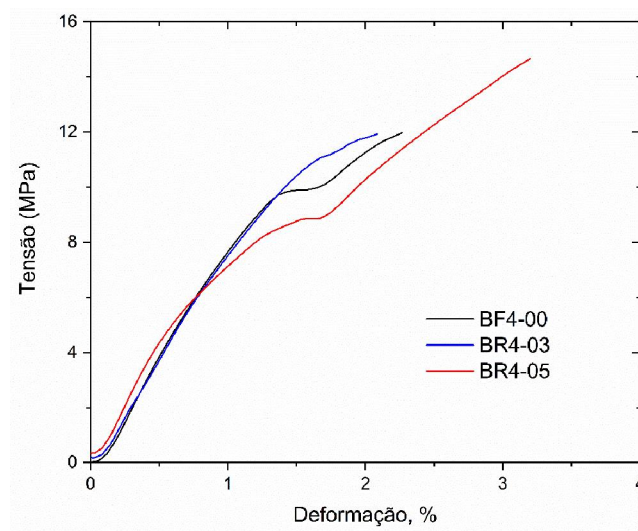


Tabela 14 – Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).

Alongamento na ruptura, (%)			
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	2,5	1,9	3,5
Desvio Padrão	0,5	0,3	0,3
Coef. variação	0,5	0,3	0,3
Tenacidade, (J)			
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	0,05	0,03	0,08
Desvio Padrão	0,02	0,01	0,01
Coef. variação	40	33,3	12,5
Resistência à tensão, (N/mm²)			
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	13,5	13,4	14,5
Desvio Padrão	2,2	1,5	1,3
Coef. variação	16,2	11,4	9,1
Tensão de escoamento, (N/mm²)			
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	16,8	16,3	13,6
Desvio Padrão	1,2	1,2-	1,6
Coef. variação	7,2	7,3	11,8

O aumento visual no comportamento da composição com maior concentração de catalisador não se reflete nos dados estatísticos. O que se pode afirmar é a ausência ou não formação de quantidades significantes de um agente de compatibilização. Ambos os grupos de parâmetros referentes aos efeitos derivados do compatibilizante são insuficientes para confirmar a existência de efeito decorrente desse agente.

Uma das explicações para a ausência da formação do agente compatibilizante é a impossibilidade de utilização do co-catalisador monômero de estireno no processo defendido. Como descrito na seção 2.8, o monômero desempenha papel crucial na eficiência da reação de compatibilização F-C, maximizando a formação do(s) agente(s) de compatibilização.

Outros fatores que podem contribuir para a ausência ou formação insignificante do compatibilizante incluem o fato do equipamento de processo (extrusora monorroscas) não proporcionar uma mistura suficiente entre as fases fundidas. A baixa interação entre essas fases dificulta a dispersão dos sítios ativos no meio polimérico, reduzindo a probabilidade de ocorrer a reação, que se dá principalmente nas interfaces poliméricas. Adicionalmente, o agente catalítico (ácido de Lewis) pode estar transformando-se na sua forma hidratada, perdendo seu poder de ativação, devido à presença de oxigênio durante o trajeto entre a zona de alimentação e a zona de compressão da extrusora.

A premissa de que as poliolefinas estejam degradadas pode comprometer o processo de enxerto, especialmente no caso do PP. Este sofre maior ataque catalítico, resultado que poderia levar a uma porcentagem mais elevada de enxerto de segmentos PP na blenda reativa com PS, em comparação à blenda PEAD/PS, conforme correlacionado no item 4.2.3. No entanto, na blenda ternária, os segmentos alquila do PP não conseguem se sobrepor aos segmentos de PEAD no meio reativo e alcançar os sítios ativos no PS. Esse comportamento é explicado pela degradação do PEAD, associada à ramificação de cadeia, conforme observado na reologia do PEAD pós-consumo.

A Figura 52 e a Figura 53 apresentam as curvas médias dos demais conjuntos analisados no ensaio de tração. Essas curvas foram selecionadas com base nos dados estatísticos apresentados nas Tabela 15 e Tabela 16.

Figura 52 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 5 (45/45/10).

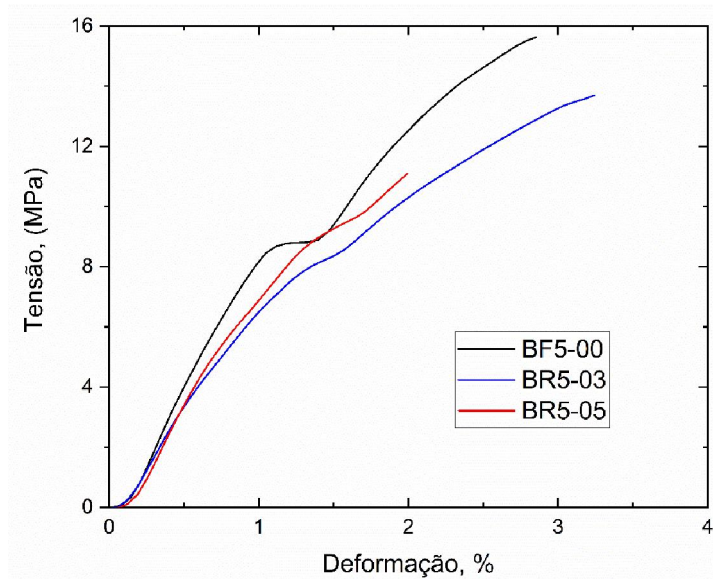
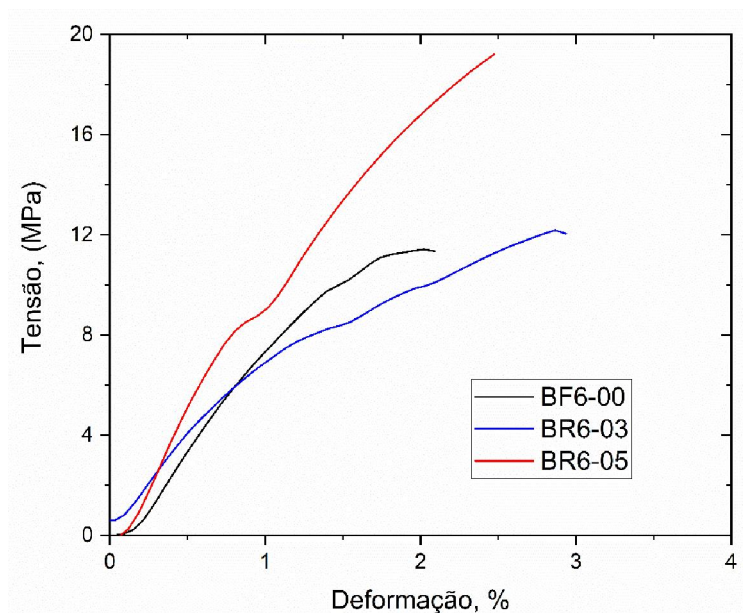


Figura 53 - Análise comparativa de tensão versus deformação do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).



A análise de variância anova para os conjuntos SET 5 (45/45/10) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}) foi aplicada em um total de dez (10) corpos de prova para cada conjunto. Os graus de liberdade foram de, 2 entre os grupos e 28 dentro dos grupos, para ambos os conjuntos, resultando em um F_{tabelado} de 3,3 para um nível de significância (p) de 0,05. Ao conjunto SET 5 (45/45/10), as variáveis alongação na ruptura e tenacidade apresentaram razões estatísticas (F) de 10,5 e 17,8,

respectivamente. Demonstrando significância estatística para o parâmetro em análise. Para as variáveis resistência à tensão e tensão de escoamento, as razões estatísticas (F) calculadas foram de 5,1 e 0,02. Havendo efeito estatisticamente significativo no desempenho mecânico avaliado somente pela variável resistência à tensão.

Em relação ao conjunto SET 6 (47,5/47,5/5PS_{R2}), as variáveis que implicam na análise de adesão interfacial apresentaram razões estatísticas (F) de 22,6 para alongamento na ruptura e 92,8 para tenacidade. Assim, observada a influência estatisticamente significativa. Para as variáveis morfológicas, resistência à tensão e tensão de escoamento, as razões estatísticas (F) foram 23 e 0,4. Novamente, a tensão de escoamento deixa de ser válida para correlacionar as alterações morfológicas provocadas pela presença de um agente compatibilizante.

Tabela 15 - Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 5 (45/45/10).

Alongamento na ruptura, (%)			
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	2,7	3	2,1
Desvio Padrão	0,23	0,6	0,43
Coef. variação	0,22	0,58	0,42
Tenacidade, (J)			
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	0,07	0,07	0,04
Desvio Padrão	0,01	0,02	0,01
Coef. variação	14,28	28,57	25
Resistência à tensão, (N/mm²)			
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	14,54	14,4	12,9
Desvio Padrão	0,8	1,25	1,63
Coef. variação	5,5	8,6	12,64
Tensão de escoamento, (N/mm²)			
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	14,6	13,93	13,68
Desvio Padrão	0,61	1,67	1,56
Coef. variação	4,18	11,99	11,4

No que se refere ao conjunto SET 5 (45/45/10), que contém uma quantidade maior de PS da mesma fonte, e conseqüentemente mais sítios ativos, o comportamento das blendas foi alterado. Na composição física, observou-se um aumento na resistência, resultado do crescimento dos domínios PS, que são mais

frágeis e degradados, além de um maior deslocamento dentro da fase matriz. A Figura 45 e a Figura 46, que ilustram o comportamento morfológico, confirmam uma maior dispersão dos domínios PS.

Em baixa concentração de catalisador, 0,3%, observou-se um aumento na tenacidade do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5) para o conjunto SET 5 (45/45/10) (linha azul, Figura 51 e Figura 52), devido à maior oferta de sítios ativos para o enxerto. Esse comportamento se mantém estável no conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}) (Figura 53). Os valores estatísticos apresentados nas respectivas tabelas atestam o fato.

Tabela 16 - Resultado do ensaio de tração para as composições do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).

Alongamento na ruptura, (%)			
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	1,7	2,7	2,8
Desvio Padrão	0,5	0,3	0,4
Coef. variação	0,5	0,3	0,4
Tenacidade, (J)			
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	0,03	0,07	0,07
Desvio Padrão	0,01	0,01	0,02
Coef. variação	33,3	11,4	28,57
Resistência à tensão, (N/mm²)			
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	11,8	13,3	16,6
Desvio Padrão	1,9	1,2	2,0
Coef. variação	16,5	9	12,3
Tensão de escoamento, (N/mm²)			
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	13,5	12,9	16,3
Desvio Padrão	1,7	1,5	1,2
Coef. variação	12,3	11,5	7,2

No conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}), verifica-se um comportamento favorável devido à origem do PS. Estando presente na mesma quantidade que o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5), é possível analisar a influência do tamanho da cadeia polimérica do PS na síntese. Em uma primeira observação, nas blendas físicas desses conjuntos, os domínios de PS dispersos na matriz são visivelmente menores no PS_{R2} (Figura 45 e Figura 48). Após a reação de síntese do agente

compatibilizante, nas composições BR4-03 e BF6-03, os domínios de PP apresentam uma mudança de comportamento, mantendo-se mais definidos e contínuos na primeira composição. Com o aumentando da quantidade de catalisador, observou-se uma maior dispersão da fase PP, correspondendo à alteração morfológica já observada anteriormente decorrente da síntese – o efeito de degradação causado pelo catalisador altera a razão de viscosidade entre as fases PEAD e PP.

Mantendo os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}) em análise, verifica-se que a composição BR6-03 apresenta um terço a mais de interação na adesão interfacial (com aumento na absorção de energia na ruptura) em comparação à composição BR4-03. Esse resultado sugere um ganho positivo nos enxertos, uma vez que as cadeias de PS, com maior mobilidade e menor enrosco lateral no meio fundido, conseguem disponibilizar mais sítios ativos para os segmentos eletrofílicos formados a partir dos grupos alquila.

4.2.7 Comportamento dinâmico-mecânico – DMA

O objetivo da análise dinâmica foi investigar as propriedades macroscópicas do material a partir da reação de compatibilização em relação à mistura polimérica pós-consumo. A correlação dessas propriedades em função da frequência e de uma deformação permite avaliar as relaxações moleculares, associadas tanto a mudanças conformacionais quanto a deformações microscópicas resultantes de rearranjos moleculares^{2; 168}.

Os módulos mecânicos em função do tempo e da frequência foram utilizados para caracterizar o material polimérico com base em sua resposta viscoelástica. Esses dados também podem ser empregados para avaliar a estrutura e a morfologia do material. O comportamento elástico é descrito pelo módulo de armazenamento, que é calculado em cada ciclo a partir da tensão (força) necessária para provocar a deformação ou deslocamento (amplitude); já o comportamento viscoso é determinado pelo módulo de perda, obtido pela diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante. Esse procedimento pode ser utilizado por comparação, para avaliar materiais poliméricos no que se refere ao grau na separação de fases em sistemas multicomponentes e à resistência do material. O módulo de armazenamento, determinado no ensaio dinâmico mecânico, possui uma

similaridade conceitual ao módulo elástico, calculado a partir da inclinação da curva tensão-deformação, embora os valores não sejam diretamente comparáveis.¹⁶⁹

Os valores obtidos do ensaio dinâmico oscilatório, que correlacionam as variáveis do ensaio mecânico com as estruturas morfológicas, estão apresentados nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19. Esses dados referem-se aos conjuntos analisados e incluem o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E''), o fator de amortecimento ($\tan \delta$) e o módulo elástico (E) obtido no ensaio de tração (item 4.2.6).

Tabela 17 – Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).

SET 4			
	E (módulo elástico), (MPa)		
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	339,3	417,5	420,7
Desvio Padrão	58,9	118,6	58,6
Coef. variação	17,4	28,4	13,9
	E' (módulo de armazenamento), (MPa)		
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	1194,4	1357,2	1474
Desvio Padrão	143,9	240,4	157,1
Coef. variação	12	17,7	10,6
	E'' (módulo de perda), (MPa)		
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	107,4	112,1	117,4
Desvio Padrão	15,9	13,5	24,4
Coef. variação	14,7	12	20,8
	$\tan \delta$		
	BF4-00	BR4-03	BR4-05
Média	0,09	0,08	0,08
Desvio Padrão	0,003	0,01	0,008
Coef. variação	3,7	11,8	10,9

A análise de variância anova foi aplicada para as variáveis módulo de armazenamento e módulo de perda. Um total de vinte e dois (22) corpos de prova para cada foram utilizados. Os graus de liberdade foram de 2 entre os grupos e 64 dentro dos grupos, para os 3 conjuntos analisados, resultando em um F_{tabelado} de 3,1 para um nível de significância (p) de 0,05. Para o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5), obteve-se $F_{\text{calculado}}$ de 12,3 para módulo de armazenamento e 1,6 para o módulo de perda. A parte de comportamento viscoso da blenda não apresentou significância

estatística. Esse resultado encontra similaridade de não efeito na propriedade de escoamento, tabulado pelas variáveis no comportamento morfológico do mesmo conjunto SET 4 (47,5/47,5/5).

Em relação ao conjunto SET 5 (45/45/10), foram obtidas razões estatísticas (F) para os módulos de armazenamento e perda de 5,2 e 0,7, respectivamente. Novamente, a variável que representa o comportamento elástico tem significância estatística, fazendo ressonância às variáveis do comportamento de adesão interfacial na análise mecânica. No conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}), as razões para os módulos foram de 3,9 para o de armazenamento, e 0,1 para o de perda. A significância estatística permanece na variável que representa o comportamento elástico, refletindo um aumento na adesão interfacial, resultado na análise de variância do ensaio mecânico.

Tabela 18 - Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 5 (45/45/10).

SET 5			
	E (módulo elástico), (MPa)		
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	367	494,8	435,7
Desvio Padrão	41	42,6	53,5
Coef. variação	11,1	8,6	12,3
	E' (módulo de armazenamento), (MPa)		
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	1267,2	1474	1382,4
Desvio Padrão	39,3	157,1	132,1
Coef. variação	3,1	10,6	9,5
	E'' (módulo de perda), (MPa)		
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	125,6	117,4	127,7
Desvio Padrão	27,9	24,4	19,5
Coef. variação	22,3	20,8	15,2
	tan δ		
	BF5-00	BR5-03	BR5-05
Média	0,1	0,08	0,09
Desvio Padrão	0,02	0,01	0,01
Coef. variação	20	10,9	15,2

Os módulos elásticos e de armazenamento apresentam uma tendência similar nos conjuntos analisados, indicando uma resposta correspondente ao comportamento quando as amostras são submetidas a diferentes solicitações de

carga e esforço. Embora os valores sejam distintos, ambos atestam a capacidade do material em absorver (ou reter) energia nas condições dos ensaios, sem causar desagregação da estrutura. Observou-se uma melhoria nesse parâmetro com a compatibilização reativa, sendo o aumento mais pronunciado no conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}), que utiliza PS pós-consumo. Os segmentos de cadeia do PS, que são fragmentados e oriundos do pós-consumo, exibem maior mobilidade no meio reacional, permitindo o acesso aos segmentos alquila funcionalizados formados durante a primeira etapa da reação de compatibilização.

Tabela 19 - Resultados dos parâmetros do ensaio DMA para as composições do conjunto SET 6 (47,5/47,5/5 PS_{R2}).

SET 6			
	E (módulo elástico), (MPa)		
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	401,3	394	582,6
Desvio Padrão	61,4	46,3	88
Coef. variação	15,3	11,7	15,1
	E' (módulo de armazenamento), (MPa)		
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	1325	1421	1483
Desvio Padrão	238,2	92,3	116,8
Coef. variação	18	6,5	7,8
	E'' (módulo de perda), (MPa)		
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	126,6	126,2	128,8
Desvio Padrão	25,9	17,3	17,9
Coef. variação	20,5	13,7	14
	tan δ		
	BF6-00	BR6-03	BR6-05
Média	0,1	0,09	0,09
Desvio Padrão	0,03	0,01	0,01
Coef. variação	32,4	9,7	17,2

Entre os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 5 (45/45/10), onde ocorre um aumento na quantidade de PS, o ganho no parâmetro não se mantêm na proporção com o aumento da quantidade de catalisador. Os segmentos de cadeia maiores de PS (polímero virgem) provocam entrelaçamento que dificultam o acesso dos macrorradicais alquila. Além disso, conforme observado nas análises de microscopia (Figura 45 e Figura 46), ao aumentar a concentração do catalisador de 0,3 para 0,5% nesses dois conjuntos, nota-se uma melhoria no primeiro, enquanto no segundo não

há tal efeito; neste caso, perde-se a eficácia da compatibilização em decorrência da degradação dos sítios ativos (anéis aromáticos).

Ao analisar os valores dos módulos de perda, que estão relacionados à energia dissipada devido às relaxações de longos segmentos laterais ou à rotação desses segmentos em torno de ligações químicas ¹⁷⁰, é importante considerar a hipótese de que podem ocorrer alterações nas cadeias principais devido à presença de longos segmentos enxertados, como grupos alquila. Dessa forma, é necessário realizar uma análise inicial dentro dos conjuntos para verificar a influência dessas movimentações nas propriedades reológicas do material.

As blendas do conjunto SET 4 (47,5/47,5/5) apresentaram um aumento na componente viscosa em decorrência da reação de compatibilização, quando comparadas aos conjuntos SET 5 (45/45/10) e SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**). A reação de enxerto de segmentos alquila nos anéis aromáticos resulta em uma redução da mobilidade da blenda, promovendo uma contribuição mais significativa da parte elástica em relação à porção viscosa. Contudo, é fundamental avaliar simultaneamente a degradação do poliestireno (PS) que não foi enxertado, o que leva à perda de sítios ativos e à redução dos segmentos de cadeia do polímero. Essa relação é observada ao comparar os conjuntos SET 4 (47,5/47,5/5) e SET 6 (47,5/47,5/5**PS_{R2}**); enquanto o primeiro demonstra um aumento na componente viscosa, os valores do permanecem constantes, mesmo na presença de PS pós-consumo. Essa constatação sugere que, no conjunto SET 6, ocorre efetivamente o enxerto e a compatibilização, uma vez que os valores de energia são mantidos, apesar da degradação do PS. Essa parcela de energia se origina da parte elástica, representada pelo módulo de armazenamento, uma variável que indica um aumento na adesão nas interfaces.

No conjunto SET 5 (45/45/10), a introdução de um maior número de sítios ativo resulta em uma diminuição da energia viscosa a baixos níveis de catalisador (BR5-03), enquanto em concentrações mais elevadas (BR4-05) a energia viscosa retorna a um patamar inicial. Isso indica uma compatibilização parcial no primeiro caso e a perda da reação devido ao consumo dos sítios com o aumento do catalisador. A Figura 46 ilustra a degradação do poliestireno (PS), levando à redução dos efeitos de um compatibilizante presente na blenda. As Tabela 14 e Tabela 15 corroboram essas observações, considerando os resultados do ensaio mecânico realizado nos filmes poliméricos, que analisam as variáveis de adesão superficial.

Observou-se um aumento na adesão para o conjunto SET 4 (47,5/47,5/5), enquanto no conjunto SET 5 (45/45/10) há uma manutenção dos valores, seguida de uma perda com o aumento da concentração do catalisador. Esse fenômeno evidencia uma vez mais o comportamento degradativo do catalisador na ausência de um co-catalisador que possa atuar como carreador ou preditor na reação proposta de compatibilização reativa.

Na avaliação do fator de amortecimento, $\tan(\delta)$, que permite analisar a absorção de energia como indicador direto da adesão interfacial resultante da reação de compatibilização, observou-se uma alteração quantitativa que se revela estatisticamente insuficiente para uma análise robusta. Esta variável também possibilita a observação de respostas mais significativas das porções viscosas em comparação com as elásticas, sugerindo a presença de uma estrutura, como a do compatibilizante, na blenda. No entanto, os valores obtidos não apresentam variações conclusivas, tanto dentro de cada conjuntos quanto entre os diferentes conjuntos, para esta variável importante. A ausência de uma correlação direta entre as variáveis do ensaio reforça os resultados das curvas do módulo de armazenamento, destacando, mais uma vez, a predominância do comportamento degradativo da rota em detrimento de um comportamento de enxerto ou síntese para um agente compatibilizante.

5 CONCLUSÃO

A compatibilização reativa da blenda ternária PEAD/PP/PS, utilizando polímeros pós-consumo via rota química Friedel-Crafts em extrusão monorroscas, apresentou desafios consideráveis quanto à sua aplicabilidade prática. Os principais obstáculos identificados no processo incluem o uso de catalisadores que resultaram em efeitos de degradação secundária durante o processo reativo. Esses efeitos foram particularmente acentuados nos polímeros pós-consumo, que exibiram maior quebra de cadeia em comparação com os polímeros virgens parcialmente degradados. O fator degradativo da síntese é concomitante à reação de compatibilização. As análises reológicas e de índice de fluidez evidenciaram variações na massa molar dos polímeros, de acordo com sua natureza e grau de degradação. Em condições de degradação parcial, a aplicação de agentes compatibilizantes derivados da rota Friedel-Crafts resultou em melhorias nas propriedades mecânicas, na adesão interfacial e no comportamento reológico da blenda. A presença de um co-catalisador mostrou-se essencial para mitigar os efeitos adversos do catalisador principal, sem causar degradação adicional significativa. A investigação, focada na utilização de polímeros pós-consumo na rota estudada, apresentou a formação de agentes compatibilizantes. Observou-se o enxerto de segmentos alquila nas cadeias de poliestireno, com a cristalização destes segmentos nos resíduos de extração das blends reativas, sendo preferencialmente provenientes dos derivados de polietileno. A análise reológica, comparando diferentes tipos de poliestireno e a quantidade de catalisador empregado, indicou melhorias com pequenas quantidades, 0,3% em peso, de catalisador e poliestireno de cadeias mais curtas. As propriedades mecânicas revelaram uma competição entre os processos de compatibilização e degradação, com aumento deste último à medida que se eleva a quantidade de catalisador utilizada. A estrutura morfológica final da blenda foi influenciada pelo nível de degradação dos polímeros, o que impactou diretamente suas propriedades mecânicas. Assim, os resultados indicam que a compatibilização reativa ainda não é completamente viável para polímeros pós-consumo em extrusão monorroscas, devido à necessidade de otimização dos catalisadores e métodos que previnam a degradação excessiva. Embora haja indícios da formação de agentes compatibilizantes, o efeito catalítico da síntese se sobrepõe à observação clara desses agentes.

6 Considerações Finais

As principais dificuldades observadas no processo de compatibilização reativa via reação de Friedel-Crafts, aplicada a polímeros com diferentes níveis de degradação, incluem a forma de utilização do catalisador principal, que afeta diretamente a eficiência da reação, e os aspectos relacionados à degradação durante a síntese. Considerando que o objetivo do processo estudado é aplicar essa rota a polímeros pós-consumo, e tendo em vista que o processamento da fração polimérica, PEAD e PP, ocorre predominantemente por extrusão monorroscas, as seguintes considerações se mostram importantes:

- 1) Modo de utilização do catalisador (cloreto de alumínio anidro): devido à sua característica de elevada reatividade, isto é, à capacidade do composto químico de absorver elétrons e sofrer alterações estruturais que inviabilizam a síntese, é necessário que sua aplicação seja realizada de maneira direta na zona onde a reação ocorre. No processo de extrusão monorroscas, essa etapa inicia-se no estágio de compressão. Na ausência de uma alimentação secundária nesse ponto, pode-se utilizar um solvente carreador, que não reaja com o sistema e possua volatilidade inferior à temperatura do estágio, a fim de evitar a modificação estrutural do catalisador por processo de hidratação deste.
- 2) Necessidade do co-catalisador para aumentar a eficiência: considerando o efeito degradativo simultâneo causado pelo ácido de Lewis nos polímeros polipropileno e poliestireno durante a reação de compatibilização, o uso de um co-catalisador torna-se necessário. O monômero de estireno favorece a síntese viabilizando um intermediário para a reação de enxerto mais estável, e prevenindo o ataque do catalisador aos segmentos de poliestireno. Também no processo de extrusão monorroscas, a aplicação adequada do co-catalisador seria por meio de alimentação secundária na etapa de ocorrência da reação. As propriedades físico-químicas do composto impossibilitam seu transporte por carregamento, tendo como alternativa, modificar a quantidade do catalisador principal.

Os resultados indicaram que com o aumento na concentração do catalisador levou a melhorias mais significativas nas propriedades mecânicas, mesmo com a presença de um mecanismo secundário de degradação. O processo de degradação catalítica durante a síntese pode ser superado pelos efeitos proporcionados pelo compatibilizante à blenda.

Embora a teoria da rota química sugira que níveis mais elevados de degradação, com cadeias poliméricas menores, possam favorecer o processo de compatibilização, o processamento reativo por extrusão monorroscas, sem modificações mecânicas, não é adequado para viabilizar a reação proposta. As principais condições para que o processo seja adequado a de polímeros pós-consumo, incluem a disponibilidade de um meio para inserir o co-catalisador na zona de ativação do catalisador, além de garantir que este seja transportado até essa zona sem sofrer alterações estruturais.

REFERÊNCIAS

- 1 JANDRIC, A. et al. Adding Rare Earth Oxide Markers to Polyoxymethylene to Improve Plastic Recycling through Tracer-Based Sorting. v. 16, n. 18, p. 2591, 2024. ISSN 2073-4360. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/18/2591> >.
- 2 Plastics - the fast Facts 2022. **Plastics Europe - enabling a sustainable future**, 2022. Disponível em: < <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> >. Acesso em: 13/11/2024.
- 3 Perfil 2021 - As indústrias de transformação e reciclagem de plásticos no Brasil. **Perfil 2021**, 2021. Disponível em: < <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/10/Perfil-2021-PT-vs2.pdf> >. Acesso em: 13/11/2024.
- 4 SIDOROV, O. F. et al. Environmental impact of polymer-waste disposal. **Coke and Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 117-121, 2016. ISSN 1068-364X 1934-8398.
- 5 GAWANDE, A. et al. An overview on waste plastic utilization in asphaltting of roads. **Journal of Engineering Research and Studies**, v. 3, n. 2, p. 01-05, 2012.
- 6 HONG, M.; CHEN, E. Y. X. Future Directions for Sustainable Polymers. **Trends in Chemistry**, 2019. ISSN 2589-5974. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589597419300486> >.
- 7 **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Rio de Janeiro. 2008
- 8 SANTOS, A. S. F. et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 3, p. 441-447, 2002. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002001015> >.
- 9 FORNARI, M. Está chegando a hora das soluções. **SANEAMENTO AMBIENTAL**, n. 167, p. 10, Fevereiro 2013.
- 10 SIDDIQUE, R.; KHATIB, J.; KAUR, I. Use of recycled plastic in concrete: A review. **Waste Management**, v. 28, n. 10, p. 1835-1852, 2008. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X07003054> >.
- 11 RAJENDRAN, S. et al. Environmental impact assessment of composites containing recycled plastics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 60, p. 131-139, 2012. ISSN 0921-3449. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344911002394> >.

- 12 POSPÍŠIL, J.; SITEK, F. A.; PFAENDNER, R. Upgrading of recycled plastics by restabilization—an overview. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 3, p. 351-358, 1995/01/01/ 1995. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391095000895> >.
- 13 KALLEL, T. et al. Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends. I. Effect of processing conditions and formulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 9, p. 2475-2484, 2003. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.12873> >.
- 14 UTRACKI, L. A. Thermodynamics of Polymer Blends. In: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer blends handbook**: Kluwer Academic Publishers, v.1, 2002. cap. 2,
- 15 FORTELNÝ, I.; MICHÁLKOVÁ, D.; KRULIŠ, Z. An efficient method of material recycling of municipal plastic waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 3, p. 975-979, 2004/09/01/ 2004. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100400165X> >.
- 16 SUN, Y.-J.; BAKER, W. E. Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel–Crafts alkylation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, n. 7, p. 1385-1393, 1997. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819970815%2965%3A7%3C1385%3A%3AAID-APP17%3E3.0.CO%3B2-U> >.
- 17 SUN, Y.-J. et al. In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel–Crafts alkylation through reactive extrusion. **Polymer**, v. 39, n. 11, p. 2201-2208, 1998. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386197004473> >.
- 18 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Polyethylene–polystyrene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight. **Polymer**, v. 43, n. 18, p. 4851-4858, 2002. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102003294> >.
- 19 DÍAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Polypropylene/polystyrene blends: In situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 3, p. 452-462, 2004. ISSN 0887-6266. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.10736> >.
- 20 _____. Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6096-6101, 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105006828> >.
- 21 _____. Addition compatibilization of PP/PS blends by tailor-made copolymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 3, p. 329-336,

2006. ISSN 0032-3888. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.20475> >.
- 22 _____ . Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 1058-1065, 2007. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106013930> >.
- 23 _____ . Effect of styrene addition on polystyrene molecular degradation by Lewis acids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 5, p. 3081-3086, 2009. ISSN 0021-8995. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.30797> >.
- 24 GAO, Y. et al. Morphology, structure, and properties of in situ compatibilized linear low-density polyethylene/polystyrene and linear low-density polyethylene/high-impact polystyrene blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 15, p. 1837-1849, 2003. ISSN 0887-6266. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.10545> >.
- 25 CARVALHO, V. L. et al. In situ compatibilization of a polyethylene, polypropylene, and polystyrene ternary blend through Friedel–Crafts alkylation. v. 137, n. 3, p. 48295, 2020. ISSN 0021-8995. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.48295> >.
- 26 DEMARQUETTE, N. R. et al. Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 43, n. 3, p. 670-683, 2003. ISSN 0032-3888. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.10055> >.
- 27 GROENINCKX, G.; VANNESTE, M.; EVERAERT, V. Crystallization. Morphological structure and melting of polymer blends. In: (Ed.). **Polymer blends handbook**. Heverlee, Bélgica cap. 3,
- 28 MEZGER, T. G. The Rheology Handbook. In: (Ed.). Hanover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2014. cap. 8, p.434.
- 29 DE FREITAS, C. A. et al. Morphology of Compatibilized Ternary Blends. **Macromolecular Symposia**, v. 247, n. 1, p. 260-270, 2007. ISSN 1022-1360. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.200750130> >.
- 30 GUO, H. F. et al. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems. **Polymer**, v. 38, p. 785-794, 1997. ISSN 4.
- 31 VIRGILIO, N. et al. Modified interfacial tensions measured in situ in ternary polymer blends demonstrating partial wetting. **Polymer**, v. 51, n. 6, p. 1472-

- 1484, 2010/03/11/ 2010. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110000467> >.
- 32 GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 6, p. 1127-1141, 1992. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550304> >.
- 33 A. UTRACKI, L. **On The Viscosity-Concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends**. 1991. 1615-1637
- 34 LI, J.; MA, G.; SHENG, J. Linear viscoelastic characteristics of in situ compatibilized binary polymer blends with viscoelastic properties of components variable. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 12, p. 1349-1362, 2010. ISSN 0887-6266. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.22034> >.
- 35 LACROIX, C.; GRMELA, M.; CARREAU, P. J. Relationships between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymers under shear flow. **Journal of Rheology**, v. 42, n. 1, p. 41-62, 1998. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550943> >.
- 36 LI, J.; MA, G.; SHENG, J. Rheological Characterization of in situ Compatibilized Binary Polymer Blends With Variable Steady Shear Viscosities of Components. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 48, n. 5, p. 979-1000, 2009. ISSN 0022-2348. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/00222340903012104> >.
- 37 PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta**, v. 29, n. 3, p. 204-214, May 01 1990. ISSN 1435-1528. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/BF01331356> >.
- 38 BOUSMINA, M. et al. Comparing the effect of corona treatment and block copolymer addition on rheological properties of polystyrene/polyethylene blends. **Journal of Rheology**, v. 39, n. 3, p. 499-517, 1995. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550709> >.
- 39 CAI, H.; AIT-KADI, A.; BRISSON, J. **Dynamic rheological analysis of a miscible blend showing strong interactions**. 2003. 1481-1489
- 40 GRAEBLING, D. et al. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt—experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends. **European Polymer Journal**, v. 30, n. 3, p. 301-308, 1994/03/01/ 1994. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305794902909> >.
- 41 BRAHIMI, B. et al. Rheological properties of copolymer modified polyethylene/polystyrene blends. **Journal of Rheology**, v. 35, n. 6, p. 1069-

- 1091, 1991. Disponível em: <
<https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550166> >.
- 42 GERMAIN, Y. et al. Rheological and morphological analysis of compatibilized polypropylene/polyamide blends. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 3, p. 681-697, 1994. Disponível em: <
<https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550602> >.
- 43 SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. LTC, 2000.
- 44 UTRACKI, L. A.; KAMAL, M. R. The rheology of polymer alloys and blends. In: (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Kluwer Academic Publishers, 2002. cap. 7,
- 45 UTRACKI, L. A. Introduction to polymer blends. In: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer blends handbook**: Kluwer Academic Publishers, v.1, 2002. cap. 1,
- 46 FELDMAN, D. Polyblend Compatibilization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 42, n. 5, p. 587-605, 2005/05/01 2005. ISSN 1060-1325. Disponível em: < <https://doi.org/10.1081/MA-200056331> >.
- 47 BROWN, S. B. Reactive compatibilization of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**. London: Kluwer academic publishers, v.1, 2002. cap. 5,
- 48 YOSHIDA, H. et al. Compatibility of Polymer Blends Evaluated by Crystallization Dynamics. Simultaneous DSC-FTIR method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 2, p. 577-583, May 01 2001. ISSN 1572-8943. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1023/A:1011559420408> >.
- 49 SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. LTC, 2000.
- 50 SANCHEZ, I. C. Polymer Phase Separation. In: (Ed.). **Encyclopedia of Physical Science and technology**. New York: Academic Press, v.13, 1992. p.153-170.
- 51 RODRIGUEZ, F. et al. **Principles of polymer systems**. New York: Taylor and Francis, 2003.
- 52 LE CORROLLER, P.; FAVIS, B. D. Effect of viscosity in ternary polymer blends displaying partial wetting phenomena. **Polymer**, v. 52, n. 17, p. 3827-3834, 2011/08/03/ 2011. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111005064> >.
- 53 HARKINS, W. D.; FELDMAN, A. FILMS. THE SPREADING OF LIQUIDS AND THE SPREADING COEFFICIENT. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, n. 12, p. 2665-2685, 1922/12/01 1922. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ja01433a001> >.

- 54 TORZA, S.; MASON, S. G. Three-phase interactions in shear and electrical fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 33, n. 1, p. 67-83, 1970/05/01/ 1970. ISSN 0021-9797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979770900731> >.
- 55 NEMIROVSKI, N.; SIEGMANN, A.; NARKIS, M. Morphology of ternary immiscible polymer blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 34, n. 4, p. 459-475, 1995/11/01 1995. ISSN 0022-2348. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1080/00222349508219503> >.
- 56 HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. J.; WATKINS, V. H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, n. 9, p. 1598-1602, 1988/09/01/ 1988. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386188902698> >.
- 57 NAKAMURA, G.-I.; INOUE, T. Morphology development in ternary polymer blends and the Neumann's triangle. **Kobunshi Ronbunshu**, v. 47, p. 409-414, 1990. ISSN 5.
- 58 VALERA, T. S.; MORITA, A. T.; DEMARQUETTE, N. R. Study of Morphologies of PMMA/PP/PS Ternary Blends. **Macromolecules**, v. 39, n. 7, p. 2663-2675, 2006/04/01 2006. ISSN 0024-9297. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/ma052571n> >.
- 59 RAVATI, S.; FAVIS, B. D. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. **Polymer**, v. 51, n. 20, p. 4547-4561, 2010/09/17/ 2010. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110006154> >.
- 60 INOUE, T. Morphology of polymer Blends. In: (Ed.). **Polymer blends handbook**: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, v.1, 2002. cap. 8,
- 61 REIGNIER, J.; FAVIS, B. D.; HEUZEY, M.-C. Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 49-59, 2003/01/01/ 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102006845> >.
- 62 REIGNIER, J.; FAVIS, B. D. Core-shell structure and segregation effects in composite droplet polymer blends. **AIChE Journal**, v. 49, n. 4, p. 1014-1023, 2003. ISSN 0001-1541. Disponível em: <
<https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690490418> >.
- 63 CAMPOS, E. A. Microbial, weather and chemical resistance of polymeric materials. In: (Ed.). **Selection of polymeric materials: How to select design properties from different standards**. New York: William Andrew, 2008. cap. 6,
- 64 PAOLI, M. A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys, 2008.

- 65 HINSKEN, H. et al. **Degradation of polyolefins during melt processing.** Polymer degradation and stability: 279-293 p. 1991.
- 66 POSPISIL, J.; SITEK, F.; PFAENDNER, R. **Upgrading of recycled plastics by restabilization - an overview.** Polymer degradation and stability: 351-358 p. 1995.
- 67 PINHEIRO, L. A.; CANEVAROLO, S. V.; CHINELATTO, M. A. The role of chain Scission and chain branching in high density polyethylene thermo-mechanical degradation. **Polymer degradation and stability**, p. 445-453, 2004. ISSN 86.
- 68 CANEVAROLO, S. V.; CÁCERES, C. A. **Cisão de cadeia na degradação termo-mecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. 18: 348-352 p. 2008.
- 69 LA MANTIA, F. P.; VALENZA, A.; ACIERNO, D. Thermomechanical degradation of blends of iPP-HDPE. **POLYMER Degradation and Stability**, p. 1-9, 1985. ISSN 13.
- 70 NANBU, H. et al. Catalytic degradation of polystyrene in the presence of aluminum chloride catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, v. 19, n. 1, p. 61-76, 1987/01/01/ 1987. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391087900139> >.
- 71 UTRACKI, L. A. Melt flow of polymer blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 23, n. 11, p. 602-609, 1983. ISSN 0032-3888. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760231103> >.
- 72 IZA, M.; BOUSMINA, M.; JÉRÔME, R. Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends. **Rheologica Acta**, v. 40, n. 1, p. 10-22, January 01 2001. ISSN 1435-1528. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s003970000112> >.
- 73 MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R.; DEALY, J. M. Nonlinear viscoelasticity of PP/PS/SEBS blends. **Rheologica Acta**, v. 44, n. 3, p. 295-312, January 01 2005. ISSN 1435-1528. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00397-004-0411-6> >.
- 74 VELANKAR, S. et al. Steady-shear rheological properties of model compatibilized blends. **Journal of Rheology**, v. 48, n. 4, p. 725-744, 2004. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.1765662> >.
- 75 HEMELRIJCK, E. V. et al. Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. **Journal of Rheology**, v. 48, n. 1, p. 143-158, 2004. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.1634987> >.

- 76 LEE, H. M.; PARK, O. O. Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 5, p. 1405-1425, 1994. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550551> >.
- 77 JACOBS, U. et al. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 6, p. 1495-1509, 1999. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.551056> >.
- 78 VAN PUYVELDE, P.; MOLDENAERS, P. **Rheology and morphology development in immiscible polymer blends**. 2016.
- 79 VLACHOPOULOS, J.; STRUTT, D. **The Role of Rheology in Polymer Extrusion**. Hamilton, Canada p.25. 2012
- 80 MARTÍN, G. P. **Estudo da viscoelasticidade linear e não linear de misturas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não**. São Paulo, SP: 2006.
- 81 SHAHBAZI, K. et al. Rheology, morphology and tensile properties of reactive compatibilized polyethylene/polystyrene blends via Friedel–Crafts alkylation reaction. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 241-259, July 01 2012. ISSN 1436-2449. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0751-9> >.
- 82 MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2543-2554, 2001/03/01/ 2001. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100006558> >.
- 83 UTRACKI, L. A.; WEISS, R. A.; WALSH, D. J. Polymer alloys, Blends and Ionomers. In: (Ed.). **Multiphase Polymer: Blends and Ionomers**. Washington: American Chemical Society, v.series 395, 1989. cap. 1, p.1-35.
- 84 HAN, C. D. **Multiphase Flow in Polymer Processing**. New York , Brooklyn: Elsevier Inc., 1981.
- 85 ARRHENIUS, S. **Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen**. International journal of research in physical chemistry and chemical physics: 285-298 p. 1887.
- 86 UTRACKI, L. A. On the methods of measurement of the flow properties of polyethylenes and their blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 5, n. 1, p. 41-53, 1985. ISSN 0730-6679. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.1985.060050106> >.
- 87 _____. Correlation Between PVT Behavior and the Zero-Shear Viscosity of Liquid Mixtures. **Journal of Rheology**, v. 30, n. 4, p. 829-841, 1986. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.549911> >.

- 88 GRAEBLING, D.; FROELICH, D.; MULLER, R. Viscoelastic Properties of Polydimethylsiloxane-Polyoxyethylene Blends in the Melt. Emulsion Model. **Journal of Rheology**, v. 33, n. 8, p. 1283-1291, 1989. Disponível em: < <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550051> >.
- 89 GRAEBLING, D.; MULLER, R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. **Colloids and Surfaces**, v. 55, p. 89-103, 1991/01/01/ 1991. ISSN 0166-6622. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662291800853> >.
- 90 MEZGER, T. G. Rotational tests. In: (Ed.). **The Rheology Handbook**: Vincentz Network, 2014. cap. 3, p.434.
- 91 BERRY, G. C.; FOX, T. G. **The viscosity of polymers and their concentrated solutions**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968. 261-357 p.
- 92 DALSIN, S. J.; HILLMYER, M. A.; BATES, F. S. Molecular Weight Dependence of Zero-Shear Viscosity in Atactic Polypropylene Bottlebrush Polymers. **ACS Macro Letters**, v. 3, n. 5, p. 423-427, 2014/05/20 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/mz500082h> >.
- 93 STADLER, F. J. et al. Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 5, p. 755-764, 2006/06/01 2006. ISSN 1435-1528. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00397-005-0042-6> >.
- 94 BERNREITNER, K.; NEIBL, W. **Correlation between molecular structure and rheological behavior of polypropylene**. Polymer testing: 89-100 p. 1992.
- 95 BERNREITNER, K.; NEIBL, W.; GAHLEITNER, M. Correlation between molecular structure and rheological behaviour of polypropylene. **Polymer Testing**, v. 11, n. 2, p. 89-100, 1992/01/01/ 1992. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142941892900401> >.
- 96 FLEISSNER, M. Characterization of polymer molecular mass distribution from rheological measurements. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 61, n. 1, p. 324-341, 1992. ISSN 0258-0322. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.19920610126> >.
- 97 FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. USA: John Wiley & Sons, 1980.
- 98 GRAESSLEY, W. W.; EDWARDS, S. F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. **Polymer**, v. 22, n. 10, p.

- 1329-1334, 1981/10/01/ 1981. ISSN 0032-3861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386181902317> >.
- 99 VOJISOVICOVÁ, M.; LIPTÁKOVÁ, T. **Changes of rheological parameters of polypropylene and polyethylene after exposure in aliphatic n-hexane.** *Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo*: 183-188 p. 2012.
- 100 HINSKEN, H. et al. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, n. 1, p. 279-293, 1991/01/01/ 1991. ISSN 0141-3910. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391091901239> >.
- 101 ELMENDORP, J. J.; DE VOS, G. Measurement of interfacial tensions of molten polymer systems by means of the spinning drop method. **Polymer Engineering & Science**, v. 26, n. 6, p. 415-417, 1986. ISSN 0032-3888. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760260607> >.
- 102 AJJI, A.; UTRACKI, L. A. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer engineering and science**, v. 36, p. 1574-1585, 1996. ISSN 12.
- 103 BROWN, S. B. Reactive Compatibilization. In: UTRACKI, L. A. e WILKIE, C. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p.517-675. ISBN 978-94-007-6064-6.
- 104 FINK, J. K. 18 - Grafting. In: FINK, J. K. (Ed.). **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third Edition)**: William Andrew Publishing, 2018. p.563-600. ISBN 978-0-12-814509-8.
- 105 UTRACKI, L. A.; SHI, G. Z. H. Compounding polymer blends. In: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, v.1, 2002. cap. 9,
- 106 GASPAR-CUNHA, A. et al. Reactive Extrusion - Optimization of representative processes. In: GASPAR-CUNHA, A. e COVAS, J. A. (Ed.). **Optimization in Polymer Processing**. UK: Nova Science Pub Inc, 2011. cap. 6,
- 107 JANSSEN, L. P. B. M. **Reactive Extrusion Systems**. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
- 108 TZOGANAKIS, C. Reactive extrusion of polymers: A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 9, n. 4, p. 321-330, 1989. ISSN 0730-6679. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.1989.060090406> >.
- 109 JOACHIM, R. et al. Prospects and challenges of reactive processing. **Macromolecular Symposia**, v. 102, n. 1, p. 241-254, 1996. ISSN 1022-1360. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.19961020130> >.

- 110 CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARÉ, V.; FENOUILLOT, F. Reactive processing of thermoplastic polymers: a review of the fundamental aspects. **International Polymer Processing**, v. 22, n. 3, p. 218-258, 2007 2007. Disponível em: < <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00372772> >.
- 111 BERZIN, F.; VERGNES, B. Modeling of twin screw reactive extrusion: Challenges and applications. In: BEYER, G. e HOPMANN, C. (Ed.). **Reactive Extrusion: Principles and Applications**. Alemanha: Wiley-VCH, 2018. cap. 3,
- 112 MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 1, p. 81-142, 1999/04/01/ 1999. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670098000173> >.
- 113 CARRICK, W. L. Reactions of polyolefins with strong lewis acids. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 215-223, 1970. ISSN 0449-296X. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1970.150080120> >.
- 114 BARENTSEN, W. M.; HEIKENS, D. Mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends. **Polymer**, v. 14, n. 11, p. 579-583, 1973/11/01/ 1973. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386173901432> >.
- 115 HEIKENS, D.; BARENTSEN, W. Particle dimensions in polystyrene/polyethylene blends as a function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer. **Polymer**, v. 18, n. 1, p. 69-72, 1977/01/01/ 1977. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386177902646> >.
- 116 HELFAND, E.; TAGAMI, Y. Theory of the interface between immiscible polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 9, n. 10, p. 741-746, 1971. ISSN 0449-2986. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1971.110091006> >.
- 117 LI, J.; MA, G.; SHENG, J. **Morphological aspects on in-situ compatibilized binary polymer blends with variable viscosity ratios of components**. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 48: 471-486 p. 2009.
- 118 CÁCERES C., C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a degradação termo-mecânica do polipropileno. **Polímeros**, v. 16, p. 294-298, 2006. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000400008&nrm=iso >.

- 119 GUO, Z.; TONG, L.; FANG, Z. In situ compatibilization of polystyrene/polyolefin elastomer blends by the Friedel–Crafts alkylation reaction. **Polymer International**, v. 54, n. 12, p. 1647-1652, 2005. ISSN 0959-8103. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.1896> >.
- 120 GUO, Z. et al. Degradation and thermal properties of in situ compatibilized PS/POE blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 545-551, 2007. ISSN 01413910.
- 121 PUKÁNSZKY, B. et al. Cationic reactions in the melt. **Polymer Bulletin**, v. 5, n. 8, p. 469-476, October 01 1981. ISSN 1436-2449. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/BF00255985> >.
- 122 HAMMANI, S. et al. Morphology, Rheology and Crystallization in Relation to the Viscosity Ratio of Polystyrene/Polypropylene Polymer Blends. v. 13, n. 4, p. 926, 2020. ISSN 1996-1944. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/4/926> >.
- 123 COX, W. P.; MERZ, E. H. **Correlation of dynamic and steady flow viscosities**. *Journal of polymer science*. 28: 119-122 p. 1958.
- 124 SYED MUSTAFA, S. J. et al. PP/PS Blends: Preliminary studies for compatibilization by aromatic-grafted-polypropylene. **Journal Applied polymer science**, v. 82, p. 428-234, 2001. ISSN 2.
- 125 LI, J. et al. Linear viscoelastic properties of high-density polyethylene/polyamide-6 blends extruded in the presence of ultrasonic oscillations. v. 43, n. 10, p. 1260-1269, 2005. ISSN 0887-6266. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.20407> >.
- 126 YAVARI, A. et al. Linear Viscoelastic Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends in the Melt State. v. 290, n. 11, p. 1091-1096, 2005. ISSN 1438-7492. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.200500184> >.
- 127 LEE, J.-S. et al. In situ compatibilization of PET/PS blends through carbamate-functionalized reactive copolymers. v. 38, n. 10, p. 1396-1404, 2000. ISSN 0887-6266. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-0488%2820000515%2938%3A10%3C1396%3A%3AAID-POLB170%3E3.0.CO%3B2-0> >.
- 128 XAVIER, S. F. Properties and performance of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**: Kluwer Academic Publishers, v.1, 2002. cap. 12,
- 129 IVANOV, I. et al. **Determination of Molecular Weight Distribution from the Rheological Data: commercial PP Homo- and Co-polymers**. 6th

World Congress of Chemical Engineering Melbourne: RMIT University, 2001. p.

- 130 ECKSTEIN, A. et al. Comparison of the viscoelastic properties of syndio- and isotactic polypropylenes. v. 48, n. 1-2, p. 41-46, 1997. ISSN 0323-7648. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1997.010480107> >.
- 131 PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. Evaluation of Philips and Ziegler–Natta high-density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2324-2332, 2006. ISSN 01413910.
- 132 MOSS, S.; ZWEIFEL, H. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, n. 2, p. 217-245, 1989/01/01/ 1989. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391089810092> >.
- 133 LOULTCHEVA, M. K. et al. Recycling of high density polyethylene containers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, n. 1, p. 77-81, 1997/07/01/ 1997. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391096002303> >.
- 134 GARCIA, P. S.; SCURACCHIO, C. H.; CRUZ, S. A. Effect of residual contaminants and of different types of extrusion processes on the rheological properties of the post-consumer polypropylene. **Polymer Testing**, v. 32, n. 7, p. 1237-1243, 2013/10/01/ 2013. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813001608> >.
- 135 DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ROCHA, M. C. G. Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion. **Polymer Testing**, v. 24, n. 1, p. 86-93, 2005/02/01/ 2005. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941804000923> >.
- 136 JANEIRO, S. D. I. D. M. P. D. E. D. R. D. A Escalada dos Preços da Resina e as Expectativas de Curto Prazo. Plástico.com.br, 2021. Disponível em: < <https://www.plastico.com.br/a-escalada-dos-precos-da-resina-e-as-expectativas-de-curto-prazo-simperj/> >. Acesso em: 04 de outubro.
- 137 PAIVA, R. et al. The Role of Residual Contaminants and Recycling Steps on Rheological Properties of Recycled Polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 2, p. 494-503, 2022/02/01 2022. ISSN 1572-8919. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02214-2> >.
- 138 SHENOY, A. V.; SAINI, D. R. Estimation of melt elasticity of degraded polymer from melt flow index. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, n. 4, p. 297-307, 1985/01/01/ 1985. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391085900345> >.

- 139 COSTA, H. M. D. et al. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 75-81, 2016. ISSN 1678-5169
0104-1428.
- 140 CRUZ, S.; ZANIN, M. **Evaluation of the incorporation of recycled material in the dielectric properties of high density polyethylene**. 2003. 503-505 vol.2 ISBN 0-7803-7725-7.
- 141 L. N. OLIVEIRAA, B., S. L. VIEIRAC, F. SCHIMIDTA, P. L. ANTONIOB, L.V.E. CALDASB. Evaluation of Polybutadiene Rubbers Using FTIR Spectra. **Brazilian journal of radiation sciences**, v. 5, n. 2, p. 01-07, 2017.
- 142 CASSANO, G. A.; VALLÉS, E. M.; QUINZANI, L. M. Structure of partially hydrogenated polybutadienes. **Polymer**, v. 39, n. 22, p. 5573-5577, 1998/10/01/ 1998. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386197100805> >.
- 143 WU, H.-D. et al. Novel determination of the crystallinity of syndiotactic polystyrene using FTIR spectrum. **Polymer**, v. 42, n. 10, p. 4719-4725, 2001/05/01/ 2001. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100008491> >.
- 144 JIANG, Q. et al. Investigation on the overlapping bands of syndiotactic polystyrene by using 2D-IR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1124, p. 98-102, 2016/11/15/ 2016. ISSN 0022-2860. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016303088> >.
- 145 CORPORATION, H. H.-T. S. **DSC Measurements of Polystyrene - The Effects of Molecular Weight on Glass Transition** HIGH-TECH, H.: 4 p. 1995.
- 146 LI, B.-T.; LIU, W.-H.; WU, Y.-X. Synthesis of long-chain branched isotactic-rich polystyrene via cationic polymerization. **Polymer**, v. 53, n. 15, p. 3194-3202, 2012/07/06/ 2012. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112003461> >.
- 147 RIDES, M. et al. Interlaboratory comparison of melt flow rate testing of moisture sensitive plastics. **Polymer Testing**, v. 28, n. 6, p. 572-591, 2009/09/01/ 2009. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941809000580> >.
- 148 BHATEJA, S. K.; ANDREWS, E. H. Thermal, mechanical, and rheological behavior of blends of ultrahigh and normal-molecular-weight linear polyethylenes. v. 23, n. 16, p. 888-894, 1983. ISSN 0032-3888. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760231606> >.
- 149 GHASEMI, S. M.; SADEGHI, G. M. M. General and more precise relationships between molecular weight, blend ratio, and melt index of binary

- polyethylene blends. v. 108, n. 5, p. 2988-2993, 2008. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.27788> >.
- 150 RAMACHANDRAN, A. A. et al. Role of Functional Polymers in the Compatibilization of Polymer Blends. In: GUTIÉRREZ, T. J. (Ed.). **Reactive and Functional Polymers Volume Two: Modification Reactions, Compatibility and Blends**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p.5-21. ISBN 978-3-030-45135-6.
- 151 TANG, X. et al. Upcycling of semicrystalline polymers by compatibilization: mechanism and location of compatibilizers. United States, v. 12, 2022-04-07 2022. Disponível em: < <https://www.osti.gov/pages/biblio/1861912> >.
- 152 STAMENKOVIĆ, N.; ULRIH, N. P.; CERKOVNIK, J. An analysis of electrophilic aromatic substitution: a “complex approach”. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 9, p. 5051-5068, 2021. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP05245K> >.
- 153 KIM, M.; LEE, C. H. **Hydrogenation of High-Density Polyethylene during Decompression of Pressurized Hydrogen at 90 MPa: A Molecular Perspective**. *Polymers*. 15 2023.
- 154 CAMACHO, W.; KARLSSON, S. NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 9, p. 1626-1635, 2001/09/01 2001. ISSN 0032-3888. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/pen.10860> >. Acesso em: 2024/11/06.
- 155 COSTA, H. M. D. et al. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Polímeros**, v. 26, 2016. ISSN 0104-1428.
- 156 HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites**. 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2002. ISBN 9780071384766. Disponível em: < <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071384766> >.
- 157 IGOR S. B. PEREZ, S. M., SILVIO MANRICH. Efeito da Adição de Diferentes Copolímeros em Blendas HDPE-HIPS Pós-Consumo Morfologia de Fases e Propriedades Térmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 03, p. 207-214, 2008.
- 158 BLAINE, R. L. **Polymer Heats of Fusion**. TA Instruments, p.2
- 159 GALL, M. et al. **Characterization of Composition and Structure–Property Relationships of Commercial Post-Consumer Polyethylene and Polypropylene Recyclates**. *Polymers*. 13 2021.

- 160 SHIVASHARANA C. T., S. S. K. PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE. **Journal of Advanced Scientific Research**, v. 10, n. 3, p. 30 - 34, 2019.
- 161 BASHIRGONBADI, A. et al. Accurate determination of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) content in polyolefin blends using machine learning-assisted differential scanning calorimetry (DSC) analysis. **Polymer Testing**, v. 131, p. 108353, 2024/02/01/ 2024. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941824000308> >.
- 162 VAN BELLE, A. et al. **Microstructural Contributions of Different Polyolefins to the Deformation Mechanisms of Their Binary Blends.** Polymers. 12 2020.
- 163 MOGHANLOU, S. et al. Influence of Chain Extension and Blending on Crystallinity and Morphological Behavior of Recycled-PET/Ethylene Vinyl Acetate Blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 5, p. 1526-1533, 2020/05/01 2020. ISSN 1572-8919. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01699-7> >.
- 164 VEENSTRA, H.; VAN DAM, J.; POSTHUMA DE BOER, A. Formation and stability of co-continuous blends with a poly(ether-ester) block copolymer around its order–disorder temperature. **Polymer**, v. 40, n. 5, p. 1119-1130, 1999/03/01/ 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386198003425> >.
- 165 VEENSTRA, H. et al. On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. **Polymer**, v. 41, n. 5, p. 1817-1826, 2000/03/01/ 2000. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199003377> >.
- 166 AURREKOETXEA, J. et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 11, p. 2607-2613, 2001/06/01 2001. ISSN 1573-4803. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1017983907260> >.
- 167 VEENSTRA, H. et al. Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers. **Polymer**, v. 40, n. 24, p. 6661-6672, 1999/11/01/ 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386198008751> >.
- 168 CHEN, F.; QIAN, J. Studies on the thermal degradation of polybutadiene. **Fuel Processing Technology**, v. 67, n. 1, p. 53-60, 2000/06/01/ 2000. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382000000734> >.
- 169 PAGNONCELLI LORANDI, N.; ODILA HILÁRIO CIOFFI, M.; ORNAGHI JR, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 1, p. 12, 2016. ISSN 23185279.

- ¹⁷⁰ FELISBERTI, S. N. C. M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.