# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

LARISSA COSTA ZORZANELLI

AVALIAÇÃO DO EFEITO CO-COMPATIBILIZANTE DE NANOARGILA EM
SISTEMAS IMISCÍVEIS À BASE DE POLIETILENO E DE FIBRAS DE POLIÉSTER
PROVENIENTES DE CABOS DE ANCORAGEM PÓS-CONSUMO DE
PLATAFORMAS OFFSHORE

## LARISSA COSTA ZORZANELLI

# AVALIAÇÃO DO EFEITO CO-COMPATIBILIZANTE DE NANOARGILA EM SISTEMAS IMISCÍVEIS À BASE DE POLIETILENO E DE FIBRAS DE POLIÉSTER PROVENIENTES DE CABOS DE ANCORAGEM PÓS-CONSUMO DE PLATAFORMAS OFFSHORE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof.ª Dra.Ana Lúcia Nazareth da Silva Coorientadores: Prof.ª Dra.Elen Beatriz A. V. Pacheco Prof.º Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva

Rio de Janeiro 2019

# FICHA CATALOGRÁFICA

# CIP - Catalogação na Publicação

283a

Zorzanelli, Larissa Costa
AVALIAÇÃO DO EFEITO CO-COMPATIBILIZANTE DE
NANOARGILA EM SISTEMAS IMISCÍVEIS À BASE DE
POLIETILENO E DE FIBRAS DE POLIÉSTER PROVENIENTES DE
CABOS DE ANCORAGEM PÓS-CONSUMO DE PLATAFORMAS
OFFSHORE / Larissa Costa Zorzanelli. -- Rio de
Janeiro, 2019.
128 f.

Orientadora: Ana Lúcia Nazareth Silva. Coorientadora: Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. Sistemas poliméricos. 2. Agentes compatibilizantes. 3. Cargas minerais. 4. HDPE Verde. 5. Fibras de PET. I. Silva, Ana Lúcia Nazareth, orient. II. Pacheco, Elen Beatriz Acordi Vasques, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

## LARISSA COSTA ZORZANELLI

# AVALIAÇÃO DO EFEITO CO-COMPATIBILIZANTE DE NANOARGILA EM SISTEMAS IMISCÍVEIS À BASE DE POLIETILENO E DE FIBRAS DE POLIÉSTER PROVENIENTES DE CABOS DE ANCORAGEM PÓS-CONSUMO DE PLATAFORMAS OFFSHORE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 30 /08 /2019
BANCA EXAMINADORA
As La A
Ocientádora Prof.º Dra. Ana Lúzia Nazáreth da Silva Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
- Copon Beaty Acord J. Peckers
Prof. Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva
PGMEC/UFF
Prof. Dra. Luciana Spinelli Ferreira Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Prof. Dra. Cristiane Kavier da Silva Campos CENPES/PETROBRAS
Prof Dra. Leila Yone Reznik EQ/UFRJ

### **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por sua imensidão e toda bênção e graças concedidas à minha vida.

Aos meus pais Adilmar e Gilmar, pelo amor, preocupação, zelo, por ser minha base, minha força, meu alicerce.

À minha irmã Bruna, que sempre serviu de inspiração na minha vida acadêmica devido ao seu grande empenho e comprometimento nos estudos.

À Professora Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva, pela excelência na orientação, por toda paciência, colaboração, incentivo, sabedoria e prestatividade.

Ao Professor Dr. Antônio Henrique da Fonseca Thomé da Silva, por ser um exemplo de professor, orientador. Por ter visto em mim um potencial, ter me notado nas aulas da graduação e com isso ter despertado o meu interesse à docência.

À Professora Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, pela sua co-orientação e disposição em tirar dúvidas.

À toda equipe de laboratório de Reciclagem IMA/UFRJ, técnicos Júlio e Amanda e a aluna Laiza Racca por terem sido bastante prestativos e atenciosos.

Gostaria de agradecer ao Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, IMA/ UFRJ, e ao CETEM por fornecerem gentilmente seus recursos para a realização deste projeto.

Aos meus amigos da minha cidade natal, Pablo, Carol e Letícia, por, mesmo distantes, sempre me apoiarem e me alegrarem com seu carinho.

A todos os amigos que Niterói me proporcionou, especialmente, Aline, Bruna, Carol, Érica, Thais, e Priscilla por sempre estarem presentes, mesmo nos momentos mais complicados.

À psiquiatra Júlia Carminatti, por todas as longas conversas e conselhos dados fazendo com que eu acreditasse em mim e buscasse o meu caminho.



### **RESUMO**

A mistura de polímeros imiscíveis fornece uma alternativa econômica para a síntese de novos materiais. Essas misturas combinam características de ambos os polímeros constituintes. Para que haja uma otimização das propriedades em sistemas à base de polímeros imiscíveis, é necessária a adição de agentes compatibilizantes. As cargas minerais vêm sendo largamente estudadas como agentes de reforço e agentes nucleantes para melhora de propriedades mecânicas e térmicas. Entretanto, atualmente, o efeito das cargas minerais como agentes compatibilizantes ou co-compatibilizantes de sistemas de polímeros imiscíveis também vem sendo investigado. O presente estudo visa avaliar o potencial de uso da nanoargila montmorilonita (MMT) como agente co-compatibilizante em conjunto com o agente compatibilizante HDPE-g-MA da mistura de polímeros imiscíveis à base de fibra de poliéster (PET), proveniente do descarte de cabos de ancoragem de plataformas offshore, e polietileno de alta densidade oriundo de fonte renovável (HDPE-Verde). Adotou-se a Análise de Variâncias (ANOVA) com base em um planejamento fatorial com n=3 fatores (Teor de fibras PET, Velocidade de mistura, Teor de MMT) e dois níveis cada. Os materiais foram processados em extrusora dupla rosca e as fibras de PET foram incorporadas à massa fundida através de um alimentador lateral, em condições tais que ainda mantivesse seu aspecto de fibras após o processamento. Foram analisadas as propriedades mecânicas, de escoamento, térmicas (DSC e TGA) e reológicas. Análise de microscopia SEM também foi realizada para correlacionar as propriedades obtidas com a morfologia final dos materiais. Os resultados sinalizaram efeito co-compatibilizante da nanoargila MMT devido à melhora nas propriedades de rigidez e térmicas em função da maior interação entre os polímeros imiscíveis. A menor velocidade de processamento indicou uma melhora nas propriedades. A análise de XRD também sinalizou a ocorrência de interação entre a nanoargila MMT e a matriz plástica. O ensaio reológico confirmou a ação co-compatibilizante da MMT nos sistemas HDPE-Verde/PET, na presença do compatibilizante HDPE-g-MA, através do aumento do comportamento elástico do compósito final.

Palavras chaves: Sistemas poliméricos, agentes compatibilizantes, cargas minerais, HDPE-Verde, fibras PET, MMT

### **ABSTRACT**

The blending of immiscible polymers is an economically attractive route to develop new materials that combine the desirable properties of more than one polymer. In order to optimize the properties of an immiscible polymer system, It is necessary the addition of compatibilizing agents. Mineral fillers have been studied as reinforcing agents and nucleating agents for the improvement of mechanical and thermal properties. However, the effect of mineral fillers as compatibilizing or cocompatibilizing agents of immiscible polymer systems has also been investigated. The present study uses the montmorillonite (MMT) as a co-compatibilizing agent of the blend of polyester fiber (PET), derived from offshore platformmooring ropes, and high density polyethylene from renewable sources (HDPE-Green), as well as the reuse of a post-consumer polymer. The Analysis of Variance (ANOVA) was adopted based on a factorial design with n = 3 factors (PET fiber content, screw speed and MMT content). The materials were processed in a twin screw extruder and PET fibers were incorporated into the melt through a side feeder under conditions such that it still retained its fiber appearance after processing. In this study, it was analyzed the mechanical, thermal, rheological and morphological properties. The results signaled co-compatibilizing effect of MMT due to the improvement in stiffness and thermal properties due to the higher interaction between immiscible polymers. The slower processing speed indicated an improvement in properties.XRD analysis also indicated the occurrence of interaction between MMT and plastic matrix. The rheological test confirmed the co-compatibilizing action of MMT in HDPE-Green / PET systems, in the presence of HDPE-g-MA compatibilizer, by increasing the elastic behavior of the final composite.

Keywords: Immiscible polymer systems, compatibilizing agents, mineral fillers, HDPE-Green, PET fibers, MMT

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama de Fase de misturas poliméricas	22
Figura 2: Propriedade reológica do módulo de armazenamento de misturas com	
diferentes quantidades de compatibilizantes:	26
Figura 3: Diagrama Esquemático	30
Figura 4: Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das misturas	
PLA / NR (90/10) com diferentes concentrações de argila (0,5-10% em peso).	35
Figura 5: Ilustração esquemática das evoluções da microestrutura nas misturas co	om
poliamida como fase em menor teor (a,b,c) ou maior teor (d,e,f) como resultado da	a
adição de argila orgânica	37
Figura 6: Representação esquemática do sistema ternário PP / PET / TiO2: (a) PE	ET /
PP / 3MA / 2T e (b) PET /PP / 6MA / 2T.	39
Figura 7: Módulo de Young versus fração de volume de argila.	40
Figura 8: Micrografias de TEM de misturas de PELBD / PA12 em (a) 0,25% em	
volume de C30B, (b) 0,5% em volume de C30B, (c) 1% em volume de C30B e (d) $$	
2,5% em volume de C30B.	40
Figura 9: Gráfico de normalidade dos resíduos.	46
Figura 10: Histograma - variável dependente.	47
Figura 11: Gráfico de distribuição dos resíduos.	47
Figura 12: Cabo de ancoragem. Zoom de um cabo sucateado, evidenciando as	
fibras de PET	48
Figura 13: Diagrama de blocos da metodologia desenvolvida para a produção das	;
misturas HDPE / PET	49
Figura 14: Configurações dos parafusos da extrusora TeckTrill	54
Figura 15: Representação da extrusora TeckTril DCT-20	56
Figura 16: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento	do
HDPE-VERDE	61
Figura 17: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento	do
PET	61
Figura 18: Gráfico de Pareto	66
Figura 19: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Módulo	67
Figura 20: Gráfico de Pareto – Tensão no Escoamento	69
Figura 21: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tensão i	no
escoamento	69

Figura 22: Gráfico de Pareto	72
Figura 23: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta	
Deformação no escoamento	72
Figura 24: Gráfico de Pareto	75
Figura 25: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tensão	na
ruptura	75
Figura 26: Gráfico de Pareto	78
Figura 27: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta	
Deformação na ruptura	78
Figura 28: Propriedades mecânicas dos sistemas HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PE1	Ге
HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT, processados a 200 rpm	79
Figura 29: Microscopia SEM com acessório EDS – sistema HDPE-Verde/HDPE-	g-
MA/PET/MMT (400 rpm)	81
Figura 30: Gráfico de Pareto	84
Figura 31: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta MFI	84
Figura 32: Gráfico de Pareto	87
Figura 33: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tmáx	87
Figura 34: Gráfico de Pareto	89
Figura 35: Influência dos fatores de entrada sobre a variável $\chi_c$	89
Figura 36: Difratogramas de XRD da nanoargila MMT, (a) HDPE-Verde (200 rpm	ı),
da mistura (b) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET (200 rpm), (c) HDPE-Verde/HDPE	-g-
MA/PET (400 rpm) e compósitos (d) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT (400 rpm)	om),
(e)HDPE-Verde/HDPE-g-MA/MMT (400 rpm) e (f)HDPE-Verde/HDPE-g-	
MA/PET/MMT (200 rpm)	91
Figura 37: Variação da viscosidade complexa em função da frequência dos mate	riais
produzidos	93
Figura 38: Variação do módulo elástico em função da frequência dos materiais	
produzidos	93
Figura 39: Variação da Tan $\theta$ (G"/G") em função da frequência dos materiais	
produzidos	94
Figura 40: Gráfico dos valores do Módulo de Young: valores preditos versus	
variação dos resíduos	106
Figura 41: Gráfico dos valores de Tensão no Escoamento: valores preditos versu	JS
variação dos resíduos	106

Figura 42: Gráfico dos valores de Deformação no Escoamento: valores preditos	
versus variação dos resíduos	107
Figura 43: Gráfico dos valores de Tensão na ruptura: valores preditos versus	
variação dos resíduos	107
Figura 44: Gráfico dos valores de Deformação na ruptura: valores preditos versu	S
variação dos resíduos	108
Figura 45: Gráfico dos valores de MFI: valores preditos versus variação dos resídentes de MFI: valores preditos versus variações de MFI: valores preditos versus variações de MFI: valores preditos versus valores de MFI: valores preditos versus valores de MFI: val	aoub
	108
Figura 46: Histograma Módulo de Young	109
Figura 47: Histograma Tensão no escoamento	109
Figura 48: Histograma Deformação no escoamento	110
Figura 49: Histograma Tensão na Ruptura	110
Figura 50: Histograma Deformação na Ruptura	111
Figura 51: Histograma MFI	111
Figura 52: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 1 (HDPE+10PET-	+
3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)	113
Figura 53: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 2	
(HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)	113
Figura 54: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 3 (HDPE+10PET-	+
3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	114
Figura 55: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 4	
(HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	114
Figura 56: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 5 (HDPE+10PET-	+
HDPE-g-MA 400RPM)	115
Figura 57: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 6 (HDPE 400RPM	<b>1</b> )
	115
Figura 58: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 7 (HDPE+10PET-	+
HDPE-g-MA 200RPM)	116
Figura 59: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 8 (HDPE 200RPM	<b>1</b> )
	116
Figura 60: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 9 (HDPE+5PET+	
1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)	117
Figura 61: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 10 (HDPE+5PET-	+
1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)	117

Figura 62: Curvas TGA EXP 1 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)	119
Figura 63: Curvas TGA EXP 2 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM	119
Figura 64: Curvas TGA EXP 3 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	120
Figura 65: Curvas TGA EXP 4 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	120
Figura 66: Curvas TGA EXP 5 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 400RPM)	121
Figura 67: Curvas TGA EXP 6 (HDPE 400RPM)	121
Figura 68: Curvas TGA EXP 7 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 200RPM)	122
Figura 69: Curvas TGA EXP 8 (HDPE 200RPM)	122
Figura 70: Curvas TGA EXP 9 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)	123
Figura 71: Curvas TGA EXP 10 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)	123
Figura 72: Curvas DSC EXP 1 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)	125
Figura 73: Curvas DSC EXP 2 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)	125
Figura 74: Curvas DSC EXP 3 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	126
Figura 75: Curvas DSC EXP 4 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)	126
Figura 76: Curvas DSC EXP 5 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 400RPM)	127
Figura 77: Curvas DSC EXP 6 (HDPE 400RPM)	127
Figura 78: Curvas DSC EXP 7 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 200RPM)	128
Figura 79: Curvas DSC EXP 8 (HDPE 200RPM)	128
Figura 80: Curvas DSC EXP 9 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)	129
Figura 81: Curvas DSC EXP 10 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-q-MA 300RPM)	129

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de resistência à tração (módulo de Young, E;tensão na	
ruptura,σb e alongamento na ruptura,εb)	25
Tabela 2: Efeito de nucleação de talco natural para diferentes formulações e teore	es
variáveis da carga	31
Tabela 3: Efeito de nucleação de talco sintético para diferentes formulações e teo	res
variáveis da carga	31
Tabela 4:Resultados mecânicos de nanocompósitos de PA / PP combinados na	
saída da matriz.	41
Tabela 5: Fatores e níveis estabelecidos no planejamento 2n	51
Tabela 6: Matriz planejamento apresentando as variáveis codificadas e não	
codificadas	52
Tabela 7: Perfil de Temperatura da extrusora	53
Tabela 8: Especificações dos elementos da extrusora	55
Tabela 9: Dados da análise de TGA do HDPE-VERDE e do PET	60
Tabela 10: Dados da análise de DSC do HDPE-Verde e fibras PET	62
Tabela 11: Propriedades das misturas HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET e dos	
compósitos HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET/MMT	62
Tabela 12: Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de Young	64
Tabela 13: Tabela de Efeito do Módulo de Young (R²=86%)	65
Tabela 14: Tabela ANOVA para os resultados da Tensão no escoamento	67
Tabela 15: Tabela de Efeitos da Tensão no escoamento (R <sup>2</sup> =74%)	68
Tabela 16: Tabela ANOVA para os resultados da Deformação no escoamento	70
Tabela 17: Tabela de Efeitos da Deformação no escoamento (R2=86%)	71
Tabela 18: Tabela ANOVA para os resultados da Tensão na Ruptura	73
Tabela 19: Tabela de Efeitos da Tensão na Ruptura (R2=98%)	74
Tabela 20: Tabela ANOVA para os resultados da Deformação na Ruptura	76
Tabela 21: Tabela de Efeitos da Deformação na Ruptura (R²=98%)	76
Tabela 22: Tabela ANOVA para os resultados do MFI	82
Tabela 23: Tabela de Efeitos do MFI (R²=99%)	83
Tabela 24: Tabela ANOVA para os resultados do Tmáx	86
Tabela 25: Tabela de Efeitos dos valores de $T_{M\acute{A}X}$ ( $R^2$ =99%)	86
Tabela 26: Tabela de Efeitos dos valores de χ <sub>c</sub> (R²=94%)	88

90

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Analysis of Variance, Análise de Variância

ASTM – American Society for Testing and Materials

DSC - Differential Scanning Calorimeter, Calorimetria Exploratória de Varredura

HDPE - High-density polyethylene, Polietileno de alta densidade

HDPE-g-MA – *maleic anhydride-grafted high density polyethylene*, Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico

HDPE-Verde – Polietileno de alta densidade de origem renovável

LCST - Temperatura crítica mínima de solução

MFI - Melt Flow Index, Índice de Fluidez

MMT – Montmorilonita

PET – Polyethylene terephthalate, Polietileno tereftalato

SEM – Scanning Electron Microscopy, Microscopia Eletrônica de Varredura

SQ - Soma Quadrática

Tc – Temperatura de Cristalização

Tg - Temperatura de Transição Vítrea

TGA - Thermogravimetric Analysis, Termogravimetria

Tm – Temperatura de Fusão

Tmax – Temperatura de degradação máxima

Tonset – Temperatura de início de degradação

UCST - Temperatura crítica máxima de solução

XRD – X-ray diffraction, Difração de raio-X

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO GERAL	19
1.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	SISTEMAS POLIMÉRICOS	20
2.2 POLIN	EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES EM SISTEMAS MÉRICOS	22
2.3	EFEITOS DE CARGAS MINERAIS EM SISTEMAS POLIMÉRICOS	26
2.3.1	Efeito da adição de cargas minerais como agentes reforçantes	26
2.3.2	Efeito da adição de cargas minerais como agentes nucleantes	27
2.3.3	Efeito da adição de cargas minerais como agentes compatibilizantes	31
2.4	ANÁLISES DE PROPRIEDADES POLIMÉRICAS	41
2.4.1	Índice de fluidez (MFI)	41
2.4.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
2.4.3	Termogravimetria (TGA)	42
2.4.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM)	42
3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	43
4.	EXPERIMENTAL	47
4.1	MATERIAIS	47
4.2	METODOLOGIA	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	48
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	49
4.5 POR	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS – PROCESSAMENTO POR MOLDAGE EXTRUSÃO	EM 53
4.6 MA / I	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS PE-VERDE / HDP PET E COMPÓSITOS PE-VERDE / HDPE-G-MA / MMT / PET	E-G 55
4.6.1	Análise de índice de fluidez – MFI	56

4.6.2	Análise de resistência à tração	56
4.6.3	Análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM)	56
4.6.4	Análise reológica	56
4.6.5	Propriedades térmicas	57
4.6.6	XRD	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	58
5.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	60
5.2.1	Avaliação estatística nas propriedades mecânicas de tração	62
	Módulo de young ou módulo de elasticidade	62
	Tensão no escoamento	65
	Deformação no escoamento	68
	Tensão na ruptura	72
	Deformação na ruptura	74
5.2.2	Avaliação estatística na propriedade de fluidez (MFI)	81
5.2.3	Avaliação estatística nas propriedades térmicas	84
5.3	AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS POR XRD	90
5.4	AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS POR REOLOGIA	91
6.	CONCLUSÃO	94
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE A – GRÁFICOS VALORES PREDITOS VERSUS VARIAÇÃ RESÍDUOS PARA ANÁLISE DA HOMOSCEDASTICIDADE E OGRAMAS COM TESTES DE SHAPIRO-WILKS E LILLIEFORS PARA	(O
ANÁL	LISE DA NORMALIDADE DE RESÍDUOS	105
	APÊNDICE B – MICROGRAFIAS SEM	112
	APÊNDICE C – TGA	118
	APÊNDICE D – DSC	124

# 1. INTRODUÇÃO

A mistura de dois ou mais polímeros pode dar origem a novos materiais com propriedades diferenciadas em relação as dos polímeros puros, eliminando, assim, a rota de síntese de novos polímeros, o que permite, muitas vezes, a redução de tempo e de custo. (SIONKOWSKA, 2011)

Entretanto, os polímeros geralmente formam misturas imiscíveis e incompatíveis, exibindo uma morfologia grosseira, com baixa interação entre os domínios da fase dispersa e da fase contínua (matriz). (SHOKOOHI; AREFAZAR, 2009)

Consequentemente, é necessário um processo de compatibilização para modificar as propriedades interfaciais na mistura entre polímeros imiscíveis, levando a uma redução do coeficiente de tensão interfacial e à formação e estabilização da morfologia desejada. (MEWIS; JANSSEUNE, 2001)

Várias estratégias de compatibilização, que incluem a adição de copolímeros em bloco, agentes compatibilizantes e nanopartículas, foram desenvolvidas nas últimas décadas. (DING et al., 2017)(FORTELNÝ; JOSEF, 2018)(RIGOUSSEN et al., 2017)(CANTO, 2019)

O papel de um compatibilizante inclui: reduzir a tensão interfacial, que leva a um aumento da adesão interfacial e a uma redução do tamanho do domínio da fase dispersa; estabilizar a fase dispersa, impedindo a ocorrência de mecanismo de coalescência e promover uma transferência efetiva de tensão entre as fases, levando a uma melhoria do desempenho da mistura (PALACIOS et al., 2016).

A mistura de polímeros imiscíveis, com uma morfologia estabilizada, fornece uma alternativa econômica para a síntese de novos materiais, com propriedades diferenciadas. Essas misturas combinam características de ambos os polímeros constituintes. Como já mencionado, para que haja uma otimização das propriedades em sistemas à base de polímeros imiscíveis, é necessária a adição de agentes compatibilizantes. Dentro desse contexto, o efeito das cargas minerais como agentes compatibilizantes ou co-compatibilizantes de sistemas de polímeros imiscíveis também vem sendo investigado. (OCK et al., 2016)(ABREU; OLIVEIRA; MACHADO, 2015)(ALMEIDA et al., 2018)

As cargas minerais, em sua maioria, são usadas como agentes reforçantes e nucleantes para matrizes poliméricas, em aplicações onde são necessárias propriedades de resistência mecânica e térmica. Como já dito, estudos mais atuais vêm apresentando a ação dessas cargas também como agentes compatibilizantes ou co-compatibilizantes de sistemas poliméricos à base de polímeros imiscíveis. (ABREU; OLIVEIRA; MACHADO, 2015).

Os resíduos pós-consumo apresentam uma grande variedade de constituintes. Dentre eles os materiais poliméricos são os que se encontram mais presentes no lixo; ocupam grande volume em relação ao peso, o que os tornam mais visíveis, como poluidores do meio ambiente. Assim, a reciclagem desses materiais torna-se uma opção atraente do ponto de vista ambiental ao diminuir a quantidade de material refugado e proporcionando o retorno ao ciclo produtivo de parte das matérias-primas. Os cabos de ancoragem à base de fibras sintéticas são estruturas com aplicação em sistemas de ancoragem em águas profundas e ultraprofundas. Quando as plataformas são descomissionadas, ou mesmo ao término do tempo de operação desses cabos, essas estruturas são descartadas. É importante ressaltar que as fibras à base de poli (tereftalato de etileno) (PET), mesmo após seu descarte, permanecem com sua integridade mecânica (elevada tenacidade), permitindo a obtenção de produtos finais de alto desempenho. (ROUSE et al., 2018)

A reutilização das fibras de PET provenientes do descarte dos cabos de ancoragem está alinhada à Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) — Lei nº 12.305/10. Com a sanção e vigência dessa Lei Federal, ao término do ciclo de vida de utilização dos produtos, as empresas são responsáveis pelo destino adequado desses materiais. Sendo assim, é de grande relevância a realização de estudos que envolvam o desenvolvimento de tecnologias socioambientais de agregação de valor, promovendo a reutilização do produto como insumo de um novo processo produtivo.

Diante desse cenário, o presente teve como motivação gerar novos compósitos com a finalidade de fornecer ao mercado materiais alternativos, utilizando um polímero pós-consumo, fibras de PET provenientes do descarte de cabos de ancoragem de plataformas *offshore*, e polietileno de alta densidade (HDPE), de origem renovável. Uma carga mineral também foi usada para avaliar seu

potencial como agente co-compatibilizante dessa mistura (nanoargila, montmorilonita), em conjunto com o compatibilizante tradicional, polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico – HDPE-g-MA.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da dissertação é a avaliação do potencial de uso da nanoargila montmorilonita (MMT) como agente co-compatibilizante de uma mistura de polímeros imiscíveis à base de fibra de poliéster (PET), proveniente do descarte de cabos de ancoragem de plataformas *offshore* (reaproveitando um polímero pósconsumo), e polietileno de alta densidade oriundo de fonte renovável (HDPE-Verde proveniente do etanol da cana de açúcar) através de um planejamento fatorial de experimento (DOE) e análise de Variância (ANOVA).

## 1.1.1 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de metodologia de incorporação dos resíduos de PET na matriz de HDPE-Verde mantendo suas características de fibra na mistura;
- Avaliação do efeito do teor de resíduos de fibras de PET na matriz de HDPE-Verde e da velocidade de processamento nas propriedades finais da mistura através de um planejamento fatorial de experimentos e análise de Variância (ANOVA);
- Avaliação do possível efeito co-compatibilizante da nanocarga MMT nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas da mistura imiscível à base de HDPE-Verde/HDPE-g-MA / PET, usando um planejamento fatorial de experimentos e ANOVA.
- Estudo da morfologia gerada nos sistemas HDPE-Verde / MMT / PET através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e sua correlação com as propriedades finais da mistura;
- Avaliação da ocorrência de mecanismos de intercalação ou esfoliação da
   MMT nas misturas através da análise de difração de raios-X (XRD).
- Avaliação do efeito co-compatibilizante da nanocarga MMT através do comportamento reológico dos sistemas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 SISTEMAS POLIMÉRICOS

A mistura de polímeros com diferentes características é considerada um método aplicável para desenvolver novos materiais com propriedades desejadas. Simplicidade, reprodutibilidade, benefícios comerciais, propriedades almejadas e custo reduzido são algumas das vantagens da mistura de polímeros. No estudo de sistemas poliméricos, o conhecimento acerca da miscibilidade, compatibilidade e interface polímero-polímero é de grande importância para alcançar novos polímeros com propriedades satisfatórias, visto que tais características estão diretamente relacionadas às propriedades finais dos materiais (MAZINANI et al., 2017).

Segundo LUCAS e colaboradores (1994), o termo compatibilidade descreve os sistemas poliméricos que apresentam separação de fases, mas têm propriedades desejáveis e boa adesão entre as fases. Já o termo miscibilidade, descreve os sistemas poliméricos (sólidos ou líquidos) que formam uma única fase.

Em princípio, as misturas de polímeros podem ser classificadas em três categorias: miscível (homogêneo), imiscível (heterogêneo) e parcialmente miscível (compatível). Em misturas miscíveis, os polímeros interagem fortemente um com o outro, representando um sistema homogêneo. Na verdade, a homogeneidade é observada pelo menos em nível molecular. As misturas totalmente imiscíveis apresentam uma morfologia grosseira e uma fraca adesão entre as fases da mistura. Em misturas parcialmente miscíveis (compatíveis), uma pequena parte de um dos componentes da mistura interage com o outro componente, em uma quantidade suficiente para alterar as propriedades dessa fase (MAZINANI et al., 2017).

Apesar da maioria dos pares de polímeros serem imiscíveis ou apenas parcialmente miscíveis, várias combinações de polímeros possuem boas propriedades mecânicas e térmicas, que são úteis em determinadas aplicações, sendo chamadas, na maioria das vezes, de misturas compatíveis tecnologicamente (FEKETE; FÖLDES; PUKÁNSZKY, 2005).

A miscibilidade e a homogeneidade termodinâmica podem ser alcançadas quando a energia livre da mistura é negativa (MAZINANI et al., 2017). A Equação 1 representa a relação entre a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia de misturas.

$$\Delta G_{\rm m} = \Delta H_{\rm m} - T\Delta S_{\rm m}$$
 (Eq. 1)

Onde  $\Delta Gm$  é a variação molar de energia livre de mistura,  $\Delta Hm$  é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e  $\Delta Sm$  é a variação molar de entropia de mistura. A derivada segunda da energia livre em relação à composição deve ser positiva em toda a faixa de composições, obedecendo a seguinte condição:

$$[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \emptyset^2}]_{T,P}>0$$
 (Eq. 2)

Onde Ø é a fração volumétrica de cada componente (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006).

A Figura 1 mostra o diagrama de fases que ilustra a dependência da energia livre com a temperatura.

1 fase 2 fases T, **UCST**  $T_2$  $T_c$ T, T, **LCST** Τ, 2 fases 1 fase 0 φ 1 φ (a) (b)

Figura 1: Diagrama de Fase de misturas poliméricas

Fonte: Adaptado de (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO JR, 2006)

Quando T1 > T2, Tc é chamada de temperatura crítica máxima de solução (UCST) (Figura 1a). Já quando T2 > T1, Tc é chamada de temperatura crítica mínima de solução (LCST) (Figura 1b). As condições para miscibilidade de misturas poliméricas são satisfeitas em T1, ocorrendo misturas miscíveis e monofásicas para todas as composições. Em T2, a segunda condição (Equação 2) não é satisfeita para todas as composições, e misturas entre B e B' separam-se em duas fases. O intervalo de todos os pontos entre B e B' é uma curva bimodal. Os pontos de

inflexão S e S' na curva de energia livre para T2 definem uma curva espinodal. A curva bimodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a curva espinodal está relacionada ao mecanismo e à cinética de processos de separação de fases.

Interações específicas, tais como forças de dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e complexos de transferência de carga são responsáveis pela miscibilidade (FEKETE; FÖLDES; PUKÁNSZKY, 2005).

Embora tenha sido feito um progresso significativo na descrição termodinâmica das misturas de polímeros, a predição da miscibilidade de polímero ainda é um tema bastante estudado, principalmente devido à própria natureza desses sistemas e suas complexas interações intermoleculares (PANAYIOTOU, 2013).

Para o desenvolvimento de produtos tecnologicamente adequados, a partir de misturas de polímeros, é necessária uma compreensão completa das correlações entre "compatibilidade" - estrutura - propriedades (HAMAD et al., 2016).

De acordo com FEKETE e colaboradores (2005), no caso de interações discretas intermoleculares, o grau de miscibilidade, bem como as propriedades macroscópicas de misturas de polímeros são afetados por vários fatores, tais como interação, flexibilidade das cadeias do polímero e condições de processamento.

A propriedade mecânica é frequentemente uma propriedade chave para avaliar a valor de aplicação prática e as perspectivas de desenvolvimento. É bem conhecido que, devido à imiscibilidade termodinâmica dos componentes poliméricos, as propriedades mecânicas das misturas poliméricas são fortemente dependentes da compatibilização de componentes poliméricos representados pela morfologia e interação interfacial (YANG et al., 2018)

Em misturas imiscíveis podem-se utilizar os chamados agentes compatibilizantes para auxiliar na interação entre os polímeros, melhorando suas propriedades finais, como será visto a seguir.

## 2.2 EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES EM SISTEMAS POLIMÉRICOS

As misturas imiscíveis possuem muitas vezes propriedades inferiores em relação aos seus componentes puros, devido às interações interfaciais

desfavoráveis, que se manifestam como uma morfologia grosseira e instável com fraca interface entre as fases no estado sólido (SUNDARARAJ, 2006). A compatibilidade de misturas imiscíveis geralmente resulta em propriedades mecânicas melhoradas, com efeitos sinérgicos, pois reduz a tensão interfacial entre os componentes da mistura. (JOSE et al., 2013). Como pode ser observada na equação 3, a razão de viscosidade (K) entre as fases dispersa e matriz, viscosidade da matriz ( $\eta_m$ ), taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), tensão interfacial ( $\gamma_{12}$ ), e pelas frações volumétricas da matriz ( $\phi_m$ ) e fase dispersa ( $\phi_d$ ) orientam a morfologia da fase dispersa (R). (DE OLIVEIRA et al., 2016)

$$R = \frac{\left(\frac{\gamma_{12}}{\eta_m \cdot \dot{\gamma}}\right) (K)^{\pm 0.84} / (1 - 4(\emptyset_d \cdot \emptyset_m)^{0.8}) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde 
$$K = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

No estudo de JOSE e colaboradores (2015) foram realizadas análises das propriedades das misturas imiscíveis à base de poliamida12 (PA12) e polipropileno isotático (PP) com e sem o compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA). Os resultados mostraram que a utilização do PP-g-MA como compatibilizante promoveu uma melhora considerável no módulo de armazenamento das misturas, E' (propriedade relacionada à rigidez do material); porém, não houve deslocamento nas temperaturas de transição vítrea (Tg) em relação aos valores dos polímeros puros. Nota-se que o aumento da miscibilidade entre os componentes individuais irá diminuir o movimento segmentar micro-browniano das cadeias do polímero, aproximando os valores das Tgs dos componentes puros. Assim, uma mudança de valores das Tgs dos componentes sinaliza o aumento da miscibilidade entre os dois polímeros e, portanto, pode ser considerada como evidência da ocorrência de processo de compatibilização. Na realidade, isso não acontece sempre, uma vez que a quantidade de compatibilizante é muito pequena e por se encontrar, geralmente, localizado nas interfaces entre os polímeros, em vez de estar uniformemente disperso no material. Logo, os compatibilizantes aumentam a interações favoráveis na interface e não aumentam a miscibilidade a nível molecular.

Assim, na maioria dos casos, não ocorre uma mudança considerável nos valores de Tg na presença de compatibilizantes.

MARTINS e SANTANA (2016) analisaram os efeitos de três ácidos carboxílicos diferentes: ácido mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18), como agente compatibilizante natural (NCA) nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de misturas de polipropileno e termoplástico à base de amido (PP / TPS) e compararam com o sistema PP / TPS com e sem polipropileno graftizado (*Graft*) com anidrido maleico (PP-g-MA). Quando comparado à mistura PP / TPS, misturas com C18, PP-g-MA e C14 apresentaram melhora de 25, 22 e 17% na propriedade de tensão na ruptura e de 180,194 e 259% na propriedade de alongamento na ruptura, respectivamente. O maior aumento, 54%, na propriedade de resistência ao impacto foi obtido com incorporação do C14. Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades de resistência à tração (módulo de Young, E;tensão na ruptura,σb e alongamento na ruptura,εb)

Formulação	<i>E</i> (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)
PP	1301 ± 59	30.4 ± 1.7	535.6 ± 51.4
PP/TPS	1326 ± 29	15.5 ± 0.9	$73.4 \pm 26.5$
PP/TPS/PP-g-MA	1155 ± 48	$18.9 \pm 0.8$	216.1 ± 34.6
PP/TPS/C14	1141 ± 33	18.1 ± 0.8	263.2 ± 32.2
PP/TPS/C16	1082 ± 24	16.9 ± 1.3	$237.9 \pm 20.1$
PP/TPS/C18	1230 ± 30	19.5 ± 0.5	205.5 ± 20.1

Fonte: Adaptado de (MARTINS; SANTANA, 2016)

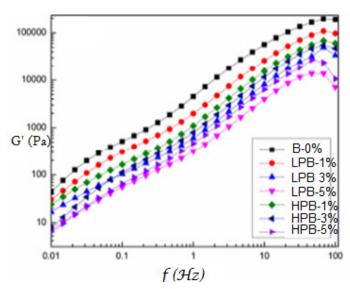
Os dados da Tabela 1 revelam que a incorporação dos agentes compatibilizantes na mistura PP/TPS levou a um aumento mais significativo na propriedade relacionada à deformação (alongamento na ruptura,  $\varepsilon b$ ) e que a adição do agente compatibilizante C14 (menor tamanho de cadeia hidrocarbônica) produziu um material com um balanço mais adequado entre rigidez e deformação (maior tenacidade), corroborando o resultado de resistência ao impacto que, como mencionado anteriormente, foi 54% superior aos valores obtidos nos demais sistemas analisados.

RIGOUSSEN e colaboradores (2017) utilizaram o cardanol, um composto fenólico natural, como um compatibilizante interfacial na mistura imiscível de poli

(ácido lático) (PLA) e poli (acrilonitrila – butadieno - estireno) (ABS). A incorporação de cardanol levou a uma maior compatibilidade entre as fases PLA e ABS, evidenciada pelo decréscimo dos domínios de ABS na matriz de PLA, além do aparecimento de um único pico relacionado à temperatura de transição vítrea (Tg) entre as dos polímeros puros. Segundo os autores, a adição de cardanol permitiu a compatibilização entre os polímeros PLA e ABS através de seu efeito plastificante e através do decréscimo da energia superficial do polímero ABS.

DING e colaboradores (2017), em seu trabalho, sintetizaram copolímero à base de poli(ácido lático) (PLA), poli(butilenoadipato - co-tereftalato) (PBAT) e PLA(PLA-PBAT-PLA),com diferentes comprimentos de cadeia, como compatibilizantes para as misturas PLA / PBAT. Foi observado que a adição do compatibilizante reduziu o tamanho do domínio da fase dispersa de 1,5 μm a 0,5 μm e melhorou a miscibilidade entre as fases PLA e PBAT. Esse efeito foi confirmado através de análises térmicas, morfológicas e reológicas. A Figura 2 mostra o efeito compatibilizante do copolímero na mistura PLA/PBAT na propriedade reológica (módulo elástico, G') dos sistemas estudados.

Figura 2: Propriedade reológica do módulo de armazenamento de misturas com diferentes quantidades de compatibilizantes:



Fonte: Adaptado(DING et al., 2017)

Legenda: LPB= teor de compatibilizantes de cadeias curtas dos blocos de PLA; HPB= teor de compatibilizantes de cadeias longas dos blocos de PLA

Conforme mostra a Figura 2, as misturas de PLA / PBAT sem compatibilizante apresentaram um "ombro" e zona terminal em baixa frequência, o que foi atribuído, pelos autores, ao relaxamento diferenciado das fases PLA e PBAT. A adição de compatibilizantes às misturas evita que esses fenômenos diferenciados de relaxamento sejam observados, o que sinaliza um efeito de interação entre as fases.

## 2.3 EFEITOS DE CARGAS MINERAIS EM SISTEMAS POLIMÉRICOS

Os efeitos das cargas minerais em matrizes poliméricas serão discutidos a seguir.

## 2.3.1 Efeito da adição de cargas minerais como agentes reforçantes

Como já mencionado, o uso de cargas minerais em misturas poliméricas é muito frequente. A incorporação da carga no polímero tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais e as propriedades finais dos compósitos são determinadas pelas características dos componentes individuais, composição, interações interfaciais e estrutura. Os polímeros reforçados com cargas minerais são usados em uma ampla gama de aplicações, principalmente onde é necessária uma maior rigidez e resistência térmica. (HRNJAK-MURGIĆ et al., 2002). Cargas minerais, tais como o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), o talco, a sílica e as argilas são as mais utilizadas comercialmente. (DO NASCIMENTO; EIRAS; PESSAN, 2016) (ZHAO; WANG; WANG, 2012)(WEI et al., 2017)(VERMA, 2019)

O carbonato de cálcio é bastante utilizado como agente de reforço inorgânico para obter compósitos com propriedades mecânicas desejadas. O efeito de reforço, manifestado através de mudanças nas propriedades de tensão-deformação dos compósitos, envolve interações físicas e químicas entre as fases orgânica e inorgânica e depende da estrutura e composição do polímero, do tipo de agente reforçante e do tamanho das partículas da carga (HRNJAK-MURGIĆ et al., 2002).

A aplicação de nanopartículas de carbonato de cálcio como agente tenacificador dos materiais poliméricos recebeu significativa atenção recentemente devido à possibilidade de aumentar, simultaneamente, a resistência ao impacto e o

módulo elástico (ou módulo de Young) do polímero. O mecanismo tenacificador desses sistemas tem sido descrito como o resultado do descolamento da interface polímero/partícula devido à concentração da tensão, seguido da ocorrência de mecanismos de deformação (DO NASCIMENTO; EIRAS; PESSAN, 2016).

Devido às suas propriedades de não toxicidade, a nano-sílica tem sido amplamente utilizada como material nanométrico inorgânico para melhorar as propriedades mecânicas. (JALALI DIL; VIRGILIO; FAVIS, 2016)

TAHERI-BEHROOZ, MEMAR MAHER e SHOKRIEH (2015) investigaram a adição de nanossílica em resina fenólica. Os autores observaram o aumento crescente das propriedades de dureza e módulo de Young com a incorporação das nanopartículas de sílica.

WEI e colaboradores (2017) apresentaram um estudo sobre as propriedades e o mecanismo de interação da nano-sílica nas misturas do poli(álcool vinílico) (PVA) / poliacrilamida (PAM). A incorporação de nano-sílica nas misturas à base de PVA / PAM melhorou significativamente a rigidez da mistura PVA / PAM, diminuindo as características de ductilidade das misturas.

ZHAO, WANG e WANG (2012) analisaram o poliuretano reforçado com partículas de talco até 9%, em massa, e foi observado que a resistência à tração era máxima com a adição de 5%.

Em estudo publicado por KATIYAR, SINHA e KUMAR (2016) diferentes teores de partículas de grafite e talco foram adicionados a um polímero à base de epóxi (SU-8), com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas. Nesse estudo foi observado que as propriedades mecânicas, tais como o módulo de elasticidade e a dureza, foram aumentadas, respectivamente, por três e duas vezes, com a adição do talco, sinalizando seu efeito reforçante no polímero SU-8.

## 2.3.2 Efeito da adição de cargas minerais como agentes nucleantes

Como já mencionado, as cargas minerais podem atuar como agentes reforçantes em sistemas poliméricos. Entretanto, sua ação como agente nucleante também deve ser considerada.

A adição de agentes nucleantes em matrizes poliméricas é um procedimento normalmente usado para melhorar o comportamento de cristalização do polímero, através do efeito de decréscimo da barreira de nucleação, permitindo a ocorrência do processo de cristalização em temperaturas mais elevadas. (SONG et al., 2012)

LIN e colaboradores (2011) analisaram os efeitos das nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> revestidas com estearato de cálcio na cristalização de PP. As nanopartículas revestidas têm um efeito de nucleação e as nanopartículas revestidas com monocamada são as que apresentam efeito mais pronunciado. Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com acessório de refletância difusa (DRIFT) revelaram que um revestimento do tipo monocamada, mesmo em temperaturas elevadas, é eficaz no fornecimento de sítios de nucleação. A boa dispersão das nanopartículas revestidas com monocamada na matriz polimérica explica o seu forte efeito de nucleação, levando ao número máximo de sítios de nucleação. Os revestimentos sub-monocamada podem levar à formação de partículas de CaCO<sub>3</sub> aglomeradas, reduzindo assim o número disponível de sítios de nucleação. Com teores de revestimento superiores a uma monocamada, a capacidade de nucleação das nanopartículas é diminuída, talvez porque o excesso de revestimento migre para a massa fundida, levando a um crescimento esferulítico mais rápido devido ao seu efeito plastificante, que diminui a interação do PP com a carga. A Figura 3 representa um diagrama esquemático que mostra uma comparação da eficiência de nucleação para o PP, entre a superfície de CaCO<sub>3</sub> com sub-camada, revestida com monocamada e a superfície de CaCO<sub>3</sub> revestida excessivamente.

Sabe-se que o talco atua como um agente de nucleação, modificando a cristalinidade e, consequentemente, as propriedades mecânicas de diversos polímeros.

Cadeias de Cadeias de Polipropileno Polipropileno Revestimento de estearato de cálcio CaCO<sub>3</sub> CaCO<sub>2</sub> CaCO. Revestimento Sub-Revestimento Revestimento Monocamada excessivo nonocamada

Figura 3: Diagrama Esquemático

Fonte: Adaptado de (LIN et al., 2011)

FIORENTINO e colaboradores (2015) compararam diferentes grades de talcos sintéticos com o talco natural e constataram que, embora o talco sintético tenha sido melhor disperso em relação ao seu contratipo natural, seu efeito de nucleação no PP foi muito menor que o efeito do talco natural. A Tabela 2 mostra que o aumento do teor de talco natural leva ao aumento da temperatura de cristalização (Tc) e da eficiência de nucleação (NE) do PP. Observa-se também que a adição de um agente compatibilizante (PP-g-MA), na composição com 5% de talco natural, não alterou o comportamento térmico analisado. Comparando o compósito talco natural/PP com o compósito com o talco natural modificado (talco-g-C18) / PP, na composição com 5% de carga, é possível observar que houve um leve aumento na temperatura de cristalização (Tc) e da eficiência de nucleação (EN) com o talco natural modificado (talco-g-C18). A adição do PP-g-MA no compósito com a carga modificada levou ao decréscimo das propriedades analisadas; entretanto, ainda está acima dos valores obtidos com a carga natural. Segundo os autores, tal efeito devese à cadeia hidrocarbônica presente no talco natural modificado, que leva a uma maior interação com o PP.

A Tabela 3 mostra o efeito da adição do talco sintetizado e do talco sintetizado modificado, com e sem agente compatibilizante (PP-g-MA), na matriz de PP. Os resultados mostram que, ao contrário do talco natural, a adição de teores mais altos da carga, na faixa de composição analisada, não altera significativamente a temperatura de cristalização, Tc, e tende a diminuir a eficiência de cristalização. A adição do compatibilizante, PP-g-MA, como ocorreu na mistura talco natural / PP-g-

MA / PP, também não teve efeito significativo nas propriedades térmicas dos compósitos com o talco sintético. Entretanto, sua adição ao compósito talco sintético-g-C18/ PP, em relação ao outro *grade* de talco sintético modificado, apresentou um efeito compatibilizante mais pronunciado. De um modo geral, o estudo mostrou que a carga natural parece ter sido um agente nucleante mais eficiente em relação ao talco sintético e, segundo os autores, tal comportamento deve-se à estrutura mais cristalina do talco natural.

Tabela 2: Efeito de nucleação de talco natural para diferentes formulações e teores variáveis da carga

Teor de Talco	Tc	EN
(%, m/m)	(°C)	(%)
5	124.60	27
10	127.80	42
20	129.61	51
5	126.55	36
5	124.19	27
5	125.13	31
	(%, m/m)  5 10 20 5 5	(%, m/m)     (°C)       5     124.60       10     127.80       20     129.61       5     126.55       5     124.19

Fonte: Adaptado de (FIORENTINO et al., 2015)

Legenda:Tc= Temperatura de cristalização; EN= Efeito de Nucleação; TalcoNatural-g-C18= talco enxertado com álcool etílico

Tabela 3: Efeito de nucleação de talco sintético para diferentes formulações e teores variáveis da carga

Formulação	Teor de Talco	Tc	EN(%)
	(%)	(°C)	
Talco sintético/PP	5	120.99	9
Talco sintético/PP	10	120.32	6
Talco sintético/PP	20	120.65	8
Talco sintético-C18N <sup>+</sup> /PP	5	120.50	7
Talco sintético-g-C18/PP	5	122.41	16
Talco sintético /PP-g-MA/PP	5	120.18	9
Talco sintético-C18N <sup>+</sup> /PPgMA/PP	5	120.02	9
Talco sintético-g-C18/PPgMA/PP	5	122.67	20

Fonte: Adaptado de (FIORENTINO et al., 2015)

Legenda:Talco sintético-C18N+/ = Gel de talco sintético em álcool etílico

HONG e HUANG (2015) estudaram os comportamentos de cristalização isotérmica e dinâmica do poli(3-hidroxibutirato) (PHB) na presença de diferentes

nanopartículas de sílica (NPs) tratadas na superfície. Os autores relataram que o tipo de sílica e os modificadores de superfície usados afetaram significativamente a cinética de cristalização e o comportamento de fusão do PHB.

LAN e SUN (2017) compararam as propriedades dos nanocompósitos à base de PHB / nanossílica e PHB / nanossílica graftizado com poli(etileno glicol) (PEG-sílica). Foi observado que a adição das nanopartículas de sílica modificadas (PEG-sílica) diminuiu drasticamente a taxa de cristalização do PHB devido à interação e ao emaranhamento da cadeia entre o PEG graftizado e o PHB. Além disso, a presença de PEG-sílica reduziu a cristalinidade máxima do PHB durante o processo de anneling. O sistema PEG-sílica desempenha efeito como agente retardador de cristalização da matriz PHB, não só reduzindo a taxa de cristalização, mas também reduzindo o grau máximo de cristalinidade do PHB. Os autores concluíram que a cinética de cristalização e a capacidade de cristalização dos nanocompósitos não dependem apenas da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, mas também da interação entre a nanocarga e o polímero.

## 2.3.3 Efeito da adição de cargas minerais como agentes compatibilizantes

Como já foi mencionada anteriormente, a maioria das misturas de polímeros são imiscíveis e precisam ser compatibilizadas. A compatibilização visa alcançar o nível desejado de dispersão, uma morfologia inerte ao processamento e interações entre as fases no estado sólido para obter propriedades potencializadas. A compatibilidade pode ser realizada pela adição de um compatibilizante. Mais recentemente, uma nova abordagem tem sido apresentada em artigos técnicos, que é a utilização de cargas minerais como agentes compatibilizantes (KRÁČALÍK et al., 2007).

A presença de uma carga em misturas binárias tende a aumentar a estabilidade termodinâmica do sistema, produzindo uma mudança na energia livre da mistura entre os dois polímeros. (OMONOV et al., 2007)

Pode-se observar nas Equações 4 e 5 a descrição da energia livre de Gibbs de acordo com TAGUET, CASSAGNAU e LOPEZ-CUESTA (2014) em um sistema com 3 componentes:

$$\Delta G_{mix} = RTV \big[ \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{AP} \phi_A \phi_P + \chi_{BP} \phi_B \phi_P \big] \text{ Eq. 4}$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{AB} + \Delta G_{AP} + \Delta G_{BP}$$
 Eq. 5

Onde R é a Constante Universal dos gases, T a temperatura do sistema, V é o volume da mistura,  $\chi_{ij}$  é o parâmetro de interação entre os polímeros i e j e  $\emptyset_i$  é a fração volumétrica do componente i.

Se os polímeros A e B interagirem fortemente com a superfície da carga, considera-se que os parâmetros de interação dos polímeros A e B com a superfície da carga P são negativos, ou seja,  $\chi_{AP}$  e  $\chi_{BP}$  < 0. Para polímeros imiscíveis,  $\chi_{AB}$  > 0, a incorporação de uma carga irá diminuir o valor de  $\chi_{A+B+P}$  e aumentar a estabilidade termodinâmica do sistema. Então,

$$(1)|\Delta G_{PA} + \Delta G_{PB}| < \Delta G_{AB} \rightarrow \Delta G_{mix} > 0$$
 Eq. 6

$$(2)|\Delta G_{PA} + \Delta G_{PB}| > \Delta G_{AB} \rightarrow \Delta G_{mix} < 0$$
 Eq. 7

Sendo que no caso (2), a mistura é mais estável termodinamicamente.

O tamanho e a forma das cargas podem influenciar no comportamento de separação de fase. Quando as argilas se apresentam esfoliadas no sistema binário, há um aumento do comportamento elástico e da pseudoelasticidade deste sistema, devido às interações de fricção entre as lamelas das argilas. No caso do carbonato de cálcio e da sílica que possuem partículas esféricas, há um aumento do comportamento viscoso do sistema devido ao aumento da dispersão das partículas na matriz polimérica. (FENOUILLOT; CASSAGNAU; MAJESTÉ, 2009)

Ao estimar as interações entre os três componentes (polímeros A e B e carga P) é possível localizar as partículas em misturas poliméricas. Através do cálculo do parâmetro de molhabilidade ( $\psi_{ij}$ ) é capaz de se determinar o balanço das energias (Equação 8)

$$\psi_{AB} = cos\theta = \frac{\gamma_{PB} - \gamma_{PA}}{\gamma_{AB}}$$
 Eq. 8

Onde  $\theta$  é o ângulo de contato e o parâmetro  $\gamma$ ij é a tensão interfacial entre os componentes i e j.

Se yAB> 1, as partículas estão presentes apenas no polímero A;

Se ψAB< -1, as partículas estão presentes apenas no polímero B e

Se -1 <ψAB< 1, as partículas estão localizadas na interface entre os dois polímeros.

As condições de processamento como o perfil de temperatura, perfil de rosca e taxas de cisalhamento influenciam na localização final de uma partícula de um sistema imiscível.

Pode-se observar através da equação 9 que o mecanismo de migração da partícula é função do parâmetro coeficiente de difusão. (ZHANG, Meng et al., 2012)

$$D_0 = \frac{K_B T}{6\pi \eta R}$$
 Eq. 9

Onde  $K_B$  é a constante de Boltzman,  $\eta$  é a viscosidade da matriz e R o raio da partícula.

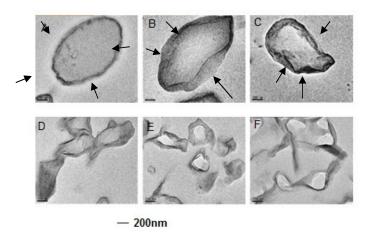
De acordo com a equação, para sistemas de alta viscosidade, o coeficiente de difusão da partícula é baixo, de modo que o movimento das partículas não é Browniano, o que dificulta atingir o parâmetro de molhabilidade (ψ), mesmo em tempos mais longos de mistura. Esta condição de tempos mais longos de processamento pode ser atingida diminuindo a velocidade de rosca e/ou através de elementos reversos de mistura.

No estudo de BORAH, KARAK e CHAKI (2011), ficou constatado que a localização das partículas da carga é regida por mecanismos termodinâmicos, que dependem do grau de afinidade e da cinética de transferência da carga de uma fase menos preferencial para uma fase mais preferencial, ou seja, o tempo de mistura pode atuar no sentido de manter a carga na interface, otimizando determinadas propriedades.

OCK e colaboradores (2016) estudaram o efeito de argila orgânica variando o seu teor de 0,5-10%, em massa, como compatibilizante em misturas imiscíveis de poli(ácido lático) (PLA) e borracha natural (NR). As misturas exibiram propriedades morfológicas e físicas diferentes, dependendo da localização e do teor da argila.

Abaixo da quantidade crítica (3%, em massa), a argila atuou como um compatibilizante efetivo. Todas as argilas foram localizadas na interface, reduzindo a tensão interfacial e diminuindo o tamanho do domínio de NR. Entretanto, quando uma quantidade acima de 3% foi adicionada, as argilas também ficaram localizadas na fase da matriz. A análise das propriedades reológicas, especialmente o aumento do módulo elástico, revelou que a mistura formou uma rede forte com a adição da argila. Quando um teor de argila na faixa entre 2 a 3%, em massa, foi incorporado, a mistura apresentou um forte comportamento de endurecimento por deformação. No entanto, tal comportamento não foi mais observado em teores mais altos de nanoargila. Essa tendência também foi observada nas propriedades mecânicas. Segundo os autores, quando a argila estava localizada apenas na interface, a propriedade de alongamento na ruptura aumentava devido ao efeito da argila como agente compatibilizante; enquanto que a resistência à tração apresentava significativa redução. Em teores superiores a 3%, onde a argila também estava presente na fase PLA, o alongamento na ruptura teve um decréscimo significativo. A Figura 4 mostra as micrografias de transmissão (TEM) das misturas PLA / NBR, com diferentes teores de argila.

Figura 4: Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das misturas PLA / NR (90/10) com diferentes concentrações de argila (0,5-10% em peso).



Fonte: Adaptado de (OCK et al., 2016)

Legenda: A=0.5% em massa de argila/ B=1% em massa de argila/ C=2% em massa de argila/ D=3% em massa de argila/ E=5% em massa de argila/ E=10% em massa de argila.

Conforme mostra a Figura 4, para teores entre 0,5 a 3%, as partículas de argila estão localizadas na interface entre os dois polímeros (indicadas na figura pelas setas). Em concentrações superiores a 5%, as nanoargilas estão localizadas na fase de PLA. No caso do nanocompósito com 5%, a argila forma uma estrutura do tipo "core-shell" nas vizinhanças da interface. Quando o teor de argila atinge 10%, uma quantidade significativa de argila sai da fase do PLA, formando uma estrutura do tipo ramificada.

No estudo de ABREU, OLIVEIRA e MACHADO (2015), foi investigado o efeito da adição da argila C30B (montmorilonita modificada com um sal de amônio quaternário) na morfologia e nas propriedades físicas de misturas à base de amido termoplástico (TPS) e polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA).

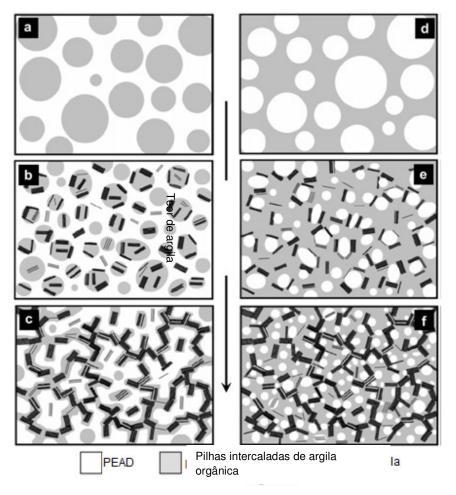
Foi observado que a adição de argila tem uma forte influência na morfologia dos sistemas poliméricos. Os resultados evidenciaram que o caráter polar da argila C30B é um fator importante na eficiência de interação entre a nanocarga e a matriz polimérica. Portanto, a nanoargila atuou como compatibilizante, diminuindo a tensão interfacial e o tamanho dos domínios, em todas as composições analisadas.

FILIPPONE e colaboradores(2010) investigaram o efeito de uma argila modificada organicamente sobre a morfologia e as propriedades de misturas à base de polietileno e poliamida 6 (HDPE / PA6), com diferentes teores de carga. Foram observadas variações na microestrutura dos compósitos, dependendo do teor da fase de PA6 no material. Em teores mais altos de PA6, observou-se uma redução significativa do tamanho médio dos domínios de polietileno dispersos, mesmo com baixos teores de carga. Este comportamento foi atribuído, principalmente, à inibição da coalescência dos domínios de HDPE pelas lamelas da argila, que atuaram como barreira física, dificultando a coalescência dos domínios. Quando a carga foi confinada no interior da fase dispersa, duas situações foram observadas: (i) em baixo teor, a argila provoca um refinamento gradual da morfologia que, no entanto, permanece com formato esférico e (ii) para um teor de carga mais elevado que um limiar crítico, a poliamida contendo a argila forma uma estrutura do tipo rede e tornase a fase contínua.

As Figuras 8a, 8b e 8c representam as misturas onde a carga está distribuída dentro da fase dispersa. Quando baixos teores de argila são adicionados, a

poliamida tende a encapsular as lamelas de argila. Com o aumento do teor de carga, a fase de poliamida torna-se contínua. A morfologia dessa composição é caracterizada pela formação de uma rede, cuja presença, de acordo com os autores, foi evidenciada através de resultados de análises reológicas com um aumento significativo nos valores de módulo elástico. Quando a carga localiza-se na matriz, ocorre uma redução do tamanho da fase dispersa, após a adição de baixos teores de argila (Figuras 8d, 8e e 8f). Os processos de coalescência dos domínios dispersos são dificultados devido à presença das lamelas de argila, que atuam como barreiras físicas.

Figura 5: llustração esquemática das evoluções da microestrutura nas misturas com poliamida como fase em menor teor (a,b,c) ou maior teor (d,e,f) como resultado da adição de argila orgânica



Fonte: Adaptado de (FILIPPONE et al., 2010)

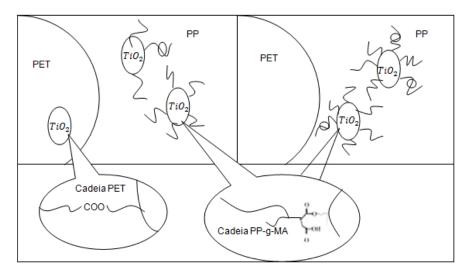
Observou-se um sinergismo entre a ação de reforço da carga e sua capacidade de afetar a microestrutura da mistura, indicando que a adição da carga mineral levou a uma melhor compatibilidade entre as fases.

Li e colaboradores (2009) compararam diferentes nanocompósitos com PP como matriz, PET como sendo a fase dispersa e TiO<sub>2</sub> (T) que poderia desempenhar um papel de compatibilizante. O PP e o TiO2, tratado com poliálcool foram processados em uma extrusora dupla rosca. O PET foi adicionado na presença de 0, 3 e 6%, em volume, de PP-g-MA (MA). As micrografias obtidas por TEM mostraram que, tanto nos sistemas PET / PP / 2T (mistura de PET com PP e 2 % de TiO<sub>2</sub>) quanto nos compósitos PET / PP / 4T (mistura de PET com PP e 4 % de TiO<sub>2</sub>), as nanopartículas TiO<sub>2</sub> migraram para a interface, mostrando uma redução no diâmetro médio dos domínios de PET, indicando um efeito compatibilizante do TiO<sub>2</sub>. No caso de PET / PP / 3MA/ 2T (mistura de PET com PP, contendo 3% PP-g-MA e 2 % de  $TiO_2$ ), as nanopartículas foram localizadas na interface e na matriz PP (contendo 3% de PP-g-MA). A Figura 9 mostra os diferentes tipos de mecanismos de interação que ocorrem na matriz PP (entre MA e TiO<sub>2</sub>) e a fase dispersa de PET (entre PET e  $TiO_2$ ). No caso do sistema PET / PP / 6MA / 2T (mistura de PET com PP, contendo 6% PP-g-MA e 2% de TiO<sub>2</sub>), havia um excesso de teor de anidrido maleico, capaz de permitir a reação entre os grupos hidroxila do TiO2 tratado com o PP-g-MA. Nessa situação, todas as nanopartículas estavam localizadas na matriz PP. Os sistemas de compatibilização mais eficientes foram aqueles em que as nanopartículas de  $TiO_2$  estão presentes e localizadas na interface entre PP e PET. Na verdade, nos nanocompósitos PET / PP / 2T e PET / PP / 4T, as nanopartículas na interface impedem a coalescência dos domínios dispersos de PET, levando à formação de pequenos tamanhos dos domínios.

O trabalho apresentado por HUITRIC e colaboradores (2017) avaliou as relações entre a morfologia, a estrutura entre interface e as propriedades de resistência à tração de misturas à base de polietileno linear de baixa densidade e poliamida 12 (PELBD / PA12) com nanoargilas montmorilonita (MMT) modificadas organicamente. Neste trabalho, foi observado que a nanoargila MMT encontrou-se, preferencialmente, localizada na interface entre os dois polímeros. A adição de argila às misturas de PELBD / PA12 mostrou influenciar fortemente as propriedades

mecânicas. A adição de um baixo teor de MMT à mistura PELBD /PA12 leva a uma redução significativa do tamanho do domínio da PA12, diminuindo o valor da propriedade módulo de Young. Entretanto, a incorporação de um maior teor de MMT, até 1% de C30B (MMT modificada com um sal de amônio quaternário), leva a um aumento da propriedade, indicando o aumento da rigidez do sistema com a incorporação da nanocarga. Em teores de argila mais elevados, onde uma interfase de argila totalmente desenvolvida estabiliza a morfologia e impede o contato entre os dois polímeros, o módulo de Young é quase constante. Essas discussões podem ser observadas na Figura 7. Os comportamentos observados sinalizam que existe um teor ótimo de carga adicionada, que atua como agente reforçante na mistura. Porém, foi observado decréscimo dos domínios da fase dispersa, indicando modificação da morfologia e, consequentemente, efeito compatibilizante. A morfologia pode ser observada na Figura 8.

Figura 6: Representação esquemática do sistema ternário PP / PET / TiO2: (a) PET / PP / 3MA / 2T e (b) PET /PP / 6MA / 2T.



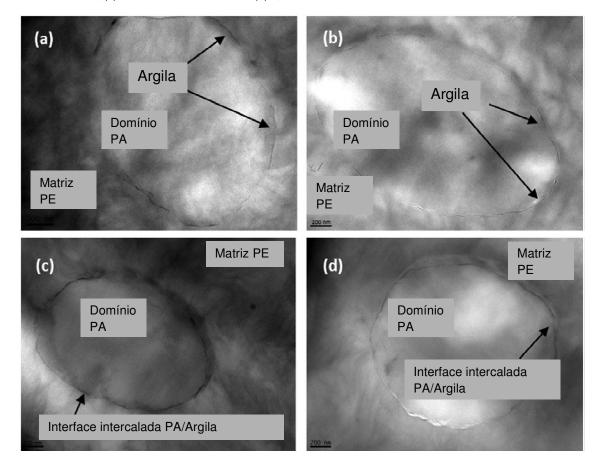
Fonte: Adaptado de (Li et al., 2009)

(WBa) 200 - 180 - 180 - 140 -

Figura 7: Módulo de Young versus fração de volume de argila.

Fonte: Adaptado de (HUITRIC et al., 2017)

Figura 8: Micrografias de TEM de misturas de PELBD / PA12 em (a) 0,25% em volume de C30B, (b) 0,5% em volume de C30B, (c) 1% em volume de C30B e (d) 2,5% em volume de C30B.



Fonte: Adaptado de (HUITRIC et al., 2017)

ALMEIDA e colaboradores (2018) estudaram o efeito de compatibilização de argilas organofílicas em misturas de polímeros de PA6 / PP. Este estudo enfoca a descrição da interfase na compatibilização pela adição das argilas organofílicas na mistura PA6 / PP por fusão usando uma extrusora dupla rosca.

A Tabela 4 apresenta os valores de média e desvio padrão para cada mistura polimérica. De acordo com resultados experimentais, a presença de argilas organofílicas C30B ou C15A melhora os resultados mecânicos. A presença da argila organofílica C30B parece ser a mais eficiente. A incorporação de C15A e C30B nas misturas poliméricas de PA / PP melhora a rigidez (módulo elástico, E) das misturas. Este aumento no módulo E, comparado aos sistemas PA / PP e PA / PP / PP-g-MA, teoricamente, significa que ocorre uma dispersão eficiente da argila na fase matriz, o que confirma seu efeito de compatibilização para essas amostras.

Tabela 4:Resultados mecânicos de nanocompósitos de PA / PP combinados na saída da matriz.

Misturas	E(MPa)	SD	σ (MPa)	SD	γ (%)	SD
PA/PP	988.30	35.90	27.00	0.80	63.30	11.30
PA/PP/C15A	1166.50	43.30	33.10	0.80	5.80	2.10
PA/PP/C30B	1359.20	145.70	34.60	1.20	8.30	1.30
PA/PP/PP-g-MA	1071.10	64.00	36.40	0.40	119.30	14.10
PA/PP/PP-g-MA/C15A	1180.40	21.60	36.80	1.30	10.60	3.50
PA/PP/PP-g-MA/C30B	1641.70	61.10	40.70	0.50	18.70	6.60

Fonte: Adaptado de (ALMEIDA et al., 2018)

Legenda: PA/PP = 70% em massa de Poliamida 6 e 30% em massa de Polipropileno

PA/PP/C15A= 70% em massa de Poliamida 6, 30% em massa de Polipropileno e 5 phr de Montmorilonita Cloisite 15A

PA/PP/C30B= 70% em massa de Poliamida 6, 30% em massa de Polipropileno e 5 phr de Montmorilonita Cloisite C30B

PA/PP/PP-g-MA= 70% em massa de Poliamida 6, 30% em massa de Polipropileno e 5 phr de Polipropileno graftizado com anidrido maleico

PA/PP/PP-g-MA/C15A= 70% em massa de Poliamida 6, 30% em massa de Polipropileno, 5 phr de Polipropileno graftizado com anidrido maleico e 5 phr de Montmorilonita Cloisite 15A

PA/PP/PP-g-MA/C30B= 70% em massa de Poliamida 6, 30% em massa de Polipropileno, 5 phr de Polipropileno graftizado com anidrido maleico e 5 phr de Montmorilonita Cloisite C30B

E= Módulo de Young

σ= Deformação

γ= Tensão

SD= Standard Desviation, Desvio Padrão

CANTO (2019) investigou os efeitos da sequência de mistura e tempo de mistura na eficiência da nanossílica (Aerosil® R805) como compatibilizante interfacial de uma mistura imiscível de Polipropileno e Etileno Acetato de Vinila (PP/EVA). Análises morfológicas revelaram que as partículas de nanossílica são adsorvidas na interface de mistura, independentemente das condições de processamento adotadas. Observou-se que a eficácia da nanossílica interfacial na compatibilização da mistura PP / EVA é muito dependente do tempo de mistura, sendo a sequência de mistura menos importante. O tamanho das gotículas de EVA é reduzido quando as misturas de PP / EVA são processadas com tempos de residência mais longos (154 segundos) e aumentam com tempos de mistura mais curtos (55 segundos). A morfologia da fase final e a localização da nanossílica foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), respectivamente. Os resultados são discutidos com base nos termodinâmicos, cinéticos e reológicos que controlam a localização da nanossílica na interface de mistura e o papel da camada de sílica interfacial nos mecanismos associados com a quebra e coalescência de gotículas de EVA durante a mistura de fusão de PP / EVA. Acredita-se que a camada de sílica tipo sólido formada ao redor das gotículas de EVA atue como uma barreira física que reduz a taxa de coalescência e, ao mesmo tempo, retarda a deformação e, assim, dificulta a quebra das gotículas de EVA durante a mistura de fusão PP / EVA.

# 2.4 ANÁLISES DE PROPRIEDADES POLIMÉRICAS

### 2.4.1 Índice de Fluidez (MFI)

O Índice de Fluidez (MFI – *Melt Flow Index*, em inglês) é um parâmetro importante muito usado industrialmente para caracterizar polímeros devido a sua fácil repetitividade e baixo custo de análise. A técnica consiste em um polímero fundido sendo comprimido por um capilar de dimensões específicas com o auxílio de uma carga, por um tempo específico e sob uma temperatura pré-determinada. Com o volume de massa fundida escoada na análise é possível obter informações sobre o comportamento de fluxo do polímero (RABELLO, 2000; GUERREIRO, JOÃO, REAL, 2012).

# 2.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos polímeros é dependente da sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura. As propriedades de polímeros amorfos, por exemplo, são altamente dependentes do grau de restrição de mobilidade das macromoléculas (Matos, 2004) Através de técnicas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), pode-se determinar transições térmicas importantes como temperatura de fusão (Tm) e a transição vítrea (Tg). A Tg é uma transição de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita devido à coesão molecular. Se à temperatura ambiente o polímero está acima da sua Tg, o material é flexível; se estiver abaixo da sua Tg e não apresentar outras transições secundárias, o material é rígido e frágil (Matos, 2004). As propriedades de polímeros semicristalinos, como o PE, são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem.

#### 2.4.3 Termogravimetria (TGA)

Para a caracterização de sistemas poliméricos multicomponentes, as curvas de perda de massa em função da temperatura apresentam regiões distintas de perda de materiais quando comparadas com as dos polímeros puros, que são relativas aos componentes presentes, quando a estabilidade térmica deles é diferente (Silva, 1995).

A análise termogravimétrica (TGA) consiste na monitoração da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e é considerada uma das mais importantes para o estudo da estabilidade térmica dos polímeros. As principais aplicações da análise termogravimétrica para sistemas poliméricos são: teor de umidade, determinação de pureza, teor de voláteis, teor de resíduos, caracterização de misturas poliméricas e copolímeros (Silva, 1995).

# 2.4.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O princípio do microscópio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

#### 3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O objetivo da Inferência Estatística é produzir afirmações (hipóteses) sobre dada característica da população, na qual estamos interessados, a partir de informações colhidas de uma parte dessa população (amostra).

O método de Análise de Variância (ANOVA – *Analysis of Variance*) apresenta em uma tabela, os valores de somas quadráticas (SS – *Square Sum*), graus de liberdade (dF – *degrees of freedom*) e médias quadráticas (MS – *Mean Square*) das variáveis analisadas com este modelo, bem como as interações entre essas variáveis e os resíduos do planejamento. Para tal determinação, neste trabalho, foram analisados os valores do coeficiente de determinação (R²) e a estatística p (NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

O valor do coeficiente de determinação (R²) indica a proximidade dos valores reais (os resultados obtidos) dos valores teóricos. Quanto mais próximo de 1 o valor de R² dos resultados obtidos, melhor será o ajuste do modelo (NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

O valor de p está relacionado à formulação de hipóteses, as quais, por sua vez, estão relacionadas com a rejeição ou não-rejeição de determinada afirmação acerca de um parâmetro. Para a realização dos testes de hipótese são consideradas duas suposições: a hipótese nula (Ho), onde se é admitida que não existe nenhuma diferença significativa entre os fatores analisados de uma população, sendo esta a

hipótese a ser posta à prova nos testes; e a hipótese alternativa (H1), onde se admite qualquer afirmação contrária a fixada na hipótese nula, e será considerada verdadeira, caso a hipótese nula seja rejeitada (comumente, ao se rejeitar a hipótese nula os dados são considerados significativos). Sendo o valor p o menor nível de significância na qual a hipótese Ho é rejeitada, então pode-se considerar como o menor nível  $\alpha$  aquele em que os dados apresentam fatores significativos. Logo se os valores p obtidos nas análises estatísticas forem iguais ou inferiores ao nível de significância  $\alpha$  (com  $\alpha$ =0,05), ou seja, p≤ $\alpha$ , a hipótese nula (Ho) será rejeitada, o que indica que o parâmetro analisado apresenta influência significativa sobre a variável de resposta. Caso o valor p obtido seja superior ao  $\alpha$  (p> $\alpha$ ), Ho será assumida como verdadeira, ou seja, o efeito de uma determinada variável de entrada ou interação entre as variáveis não é estatisticamente significativo (NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

Para a realização da análise estatística de um conjunto de dados, é necessário atender certas premissas para que os dados em questão possam ser devidamente representados por uma regressão linear estatística. As hipóteses básicas principais relativas à avaliação das premissas relativas ao modelo de regressão linear são as descritos a seguir:

(a) Normalidade dos resíduos: A normalidade dos resíduos para um dado conjunto de dados (sendo os resíduos a diferença entre os valores experimentais e os previstos para a equação de regressão em cada ponto avaliado) será avaliada a partir do gráfico de normalidade dos resíduos em que estes são distribuídos em torno da curva representativa dos valores esperados para a normalidade, como mostra o exemplo a seguir. Quanto mais próximos estiverem os pontos da curva normal, maior é a probabilidade de que os resíduos apresentem distribuição normal de probabilidade.

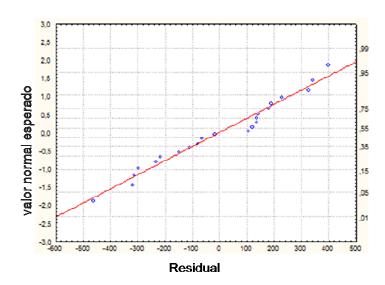


Figura 9: Gráfico de normalidade dos resíduos.

De forma que a análise não se baseie somente na verificação subjetiva de distribuição adequada dos valores de resíduos em torno da curva de normalidade, será obtido ainda um histograma (Figura 10) que apresentará a distribuição dos resíduos da variável de resposta ao redor da média e também os resultados dos testes da hipótese nula associada à Normalidade dos resíduos segundo Lilliefors e Shapiro-Wilks para um nível de significância de  $\alpha$ =0,05.

O teste de Lilliefors é uma adaptação do teste de Kolmogorov-Smirnov, usado para verificação de normalidade de um conjunto de dados (CALADO, 2009). A diferença básica entre os dois testes é que o de Kolmogorov testa a normalidade a partir da média e desvio-padrão fornecidos, enquanto Lilliefors usa a média e o desvio-padrão calculados a partir do próprio conjunto de dados.

Embora possa ser usado para qualquer tipo de distribuição, o teste de Kolmogorov não é aconselhável para análise de amostras menores que 30. Atualmente, o teste mais adotado por ser mais potente e pelo fato de poder ser utilizado em amostras tão grandes quanto 2000 ou tão pequenas quanto 3 é o teste de Shapiro-Wilks (CALADO, 2009).

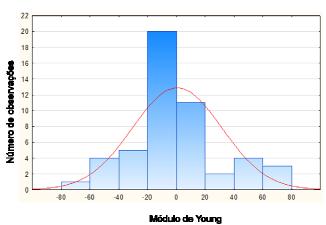


Figura 10: Histograma - variável dependente.

(b) Homocedasticidade (homogeneidade das variâncias): Para a análise da homogeneidade das variâncias, será analisado o gráfico que apresenta a distribuição dos resíduos em torno dos valores da variável dependente (chamados valores preditos). Neste momento, espera-se que os resíduos apresentem-se dispersos de forma homogênea, sem tendências notáveis ao longo do eixo da variável dependente. Um exemplo deste gráfico é apresentado a seguir. Neste exemplo, verifica-se que a dispersão dos resíduos (eixo y) em todos os valores preditos (variável dependente – eixo x) se dá de forma semelhante em termos de amplitude ao redor do valor nulo, sem tendências notáveis (Figura 11).

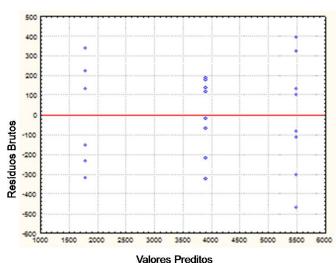


Figura 11: Gráfico de distribuição dos resíduos.

#### 4. EXPERIMENTAL

#### 4.1 MATERIAIS

O polímero utilizado como matriz neste trabalho foi o polietileno de alta densidade verde (HDPE-Verde) SHC7260 (Índice de fluidez = 7,2 g.10min<sup>-</sup>1, segundo a norma ASTM D1238), gentilmente fornecido pela Braskem SA. O Polietileno Verde é proveniente de fonte renovável, sua matéria prima é o etanol da cana-de-açúcar. As embalagens produzidas a partir deste polietileno são 100% recicláveis. (Braskem, 2018)

Fibras PET provenientes de cabos de ancoragem sucateados, cedidos pela empresa Petrobras, foram incorporadas à matriz de HDPE-Verde. A Figura 12 mostra o interior de um cabo de ancoragem sucateado, onde é possível observar o aspecto das fibras de PET.

Figura 12: Cabo de ancoragem. Zoom de um cabo sucateado, evidenciando as fibras de PET



Fonte: Próprio autor

Nanoargila montmorilonita (MMT) foi usada como carga mineral e foi fornecida pela empresa Sigma-Aldrich

O agente compatibilizante foi o polietileno maleatado (HDPE-g-MA), com 0,4%, em massa, de anidrido maleico, Mw= 15.000 g/mol, da Sigma Aldrich.

#### 4.2 METODOLOGIA

A metodologia envolvida na obtenção das misturas imiscíveis à base de HDPE / PET está representada no diagrama de blocos da Figura 13.

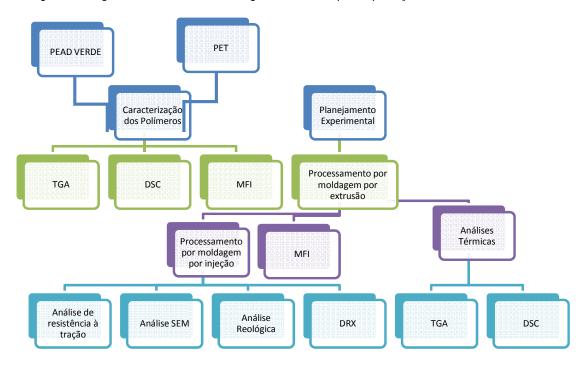


Figura 13: Diagrama de blocos da metodologia desenvolvida para a produção das misturas HDPE / PET

Todas as materiais primas (polímero e cargas minerais), antes de realizar qualquer mistura e/ou análise, foram submetidas à etapa de quarteamento para homogeneizá-las e garantir que qualquer amostragem seja representativa.

# 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A resina HDPE-Verde e as fibras PET foram caracterizadas através das análises de índice de fluidez; calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA), que serão descritas a seguir.

# Índice de Fluidez (MFI)

Para a análise de MFI no HDPE-Verde foram realizados cinco cortes, um a cada 15 segundos, a 190°C sob uma carga de 2,16Kg. Para a análise de MFI nas fibras PET foi utilizado o método automático, a 285°C sob uma carga de 2,16Kg. Os ensaios foram baseados na norma ASTM D1238 (2013).

#### Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O equipamento utilizado foi o Analisador da Perkim Elmer, modelo STA 6000 no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ.

A análise de DSC foi realizada com o objetivo de obter os valores de temperatura de fusão cristalina (Tm), temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade (χc) do HDPE-Verde e das fibras PET. O tratamento térmico das amostras, que ocorreu sob atmosfera de nitrogênio, procedeu da seguinte forma

- 1º Aquecimento: 30 a 300ºC a 10ºC/min
- Resfriamento: 300 a 30°C a 10°C/min
- 2º Aquecimento: 30 a 300ºC a 10ºC/min

O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) foi determinado no segundo aquecimento e foi calculado segundo a Equação (DIAS, 2014):

Grau de Cristalinidade 
$$(\chi_c) = \frac{\Delta H_m amostra}{\Delta H_{m\,100\%}} \times 100$$
 Eq. 10

Onde: ΔH<sub>m</sub>amostra – Variação de entalpia da amostra,

 $\Delta H_{m\,100\%}$  – Valor teórico de entalpia endotérmica para um HDPE 100% cristalino de 292.6 J/g. (AWAD et al., 2019). Para o PET 100% cristalino, o valor de 140 J/g foi adotado. (BANNACH et al., 2011)

## Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA para a avaliação da estabilidade térmica do HDPE-Verde puro e das fibras PET foi realizada sob as seguintes condições:

- Atmosfera de Nitrogênio 90 ml/min;
- Aquecimento de 30 a 900 °C;
- Taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

As análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ. O equipamento usado para realização do TGA foi um analisador termogravimétrico, modelo Q 500, da TA Instruments. Cerca de 20 mg de material foi submetido às condições de análise descritas anteriormente.

# 4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

A análise estatística dos dados foi realizada utilizando-se o planejamento de experimentos (DOE- *Design of Experiments*) com um planejamento do tipo 2<sup>3</sup> com

03 fatores de entrada a 02 níveis cada, adicionados de um ponto central com duplicata para efeitos de análise de curvatura com o intuito de estar cada vez mais próximo de réplicas verdadeiras, a um nível de significância de 0,05.

As variáveis de processo (fatores) adotadas neste trabalho foram:

- Teor de fibras PET a sua adição ao HDPE-Verde teve por objetivo verificar o efeito da reutilização de um material sobre as propriedades finais da mistura HDPE-Verde / PET, compatibilizada com HDPE-g-MA.
- Velocidade de mistura o efeito da velocidade de mistura está relacionado ao tempo de residência do material dentro da extrusora, impactando no nível de dispersão entre as fases.
- Teor da nanoargila Montmorilonita a sua adição teve por objetivo verificar o possível efeito co-compatibilizante dessa carga mineral sobre as propriedades finais dos compósitos.

A Tabela 5 apresenta os fatores e os níveis adotados para o processamento dos materiais. A Tabela 6 apresenta a matriz planejamento adotada no presente estudo.

Tabela 5: Fatores e níveis estabelecidos no planejamento 2<sup>n</sup>

Fator	Código	Nível Alto ( +1)	Nível Intermediário (0)	Nível Baixo (-1)
Teor de PET (%, m/m)	<b>X</b> <sub>1</sub>	10	5	0
Velocidade de mistura (rpm)	$\mathbf{X}_{2}$	400	300	200
Teor de MMT (%, m/m)	X <sub>3</sub>	3	1,5	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6: Matriz planejamento apresentando as variáveis codificadas e não codificadas

	Variáveis Codificadas			Variáveis Não Codificadas		
Experimento	X1	X2	Х3	PET	Velocidade	ММТ
Lxperimento	χı	ΛZ	ΛJ	(%, m/m)	(RPM)	(%, m/m)
1	+1	+1	+1	10	400	3
2	-1	+1	+1	0	400	3
3	+1	-1	+1	10	200	3
4	-1	-1	+1	0	200	3
5	+1	+1	-1	10	400	0
6	-1	+1	-1	0	400	0
7	+1	-1	-1	10	200	0
8	-1	-1	-1	0	200	0
9	0	0	0	5	300	1,5
10	0	0	0	5	300	1,5

Nota: Todos os níveis do fator MMT foram multiplicados por 10 porque o software não aceita níveis decimais. Isso, contudo em nada afeta o tratamento dos dados que é efetivamente realizado sobre as colunas de resultados que representam as variáveis de resposta.

O perfil de temperatura utilizado para o processamento de todos os compósitos está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Perfil de Temperatura da extrusora

Zona	Temperatura (°C)
1	90
2	160
3	165
4	170
5	175
6	180
7	185
8	190
9	195
Cabeçote	200

Para todos os experimentos foi adicionado o compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maleico (HDPE-g-MA) fixado em 5%, m/m, em todas as composições. Tal concentração foi definida com base em um bom desempenho deste teor observado na literatura (ALEXANDRESCU et al., 2017)(QUIROZ-CASTILLO et al., 2014).

As variáveis de resposta adotadas para análise foram:

- Módulo de Young, MPa (Y1);
- Tensão no Escoamento, MPa (Y2);
- Deformação no escoamento, % (Y3);
- Tensão na ruptura, MPa (Y4);
- Deformação na ruptura, % (Y5);
- Índice de Fluidez, g/10 min (MeltFlow Index) (Y6);
- Temperatura de máxima degradação, °C (Tmáx) (Y7);
- Grau de cristalinidade,  $\chi_c$ , % (Y8)

Vale ressaltar que o MFI não é uma propriedade do material. Entretanto, a partir dos dados de MFI pode-se inferir sobre a viscosidade e processabilidade dos materiais processados.

O número de experimentos (combinações) foi  $2^3 = 8$  experimentos + 1 ponto central com duplicata, com um total de 10 experimentos.

Os dados de resposta foram analisados estatisticamente com auxílio do programa *Statistica*, versão 8.0, da empresa *StatSoft*.

# 4.5 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS – PROCESSAMENTO POR MOLDAGEM POR EXTRUSÃO

Para a preparação dos compósitos, a quantidade de material total utilizada de cada processamento (experimento) foi de 700g. A fibra PET, a MMT e o HDPE-Verde foram colocados separadamente, em estufa a vácuo, durante 24 horas. AS fibras foram expostas à temperatura de 120°C, enquanto o HDPE-Verde, HDPE-g-MA e a MMT foram secos a 60°C.

A extrusora utilizada para processar os materiais foi a TeckTrill dupla rosca (Módulo DCT-20) com diâmetro de rosca (Ø)=20mm e L/D=36. O formato do material processado (matriz) foi cilíndrico, tipo monofilamento, sendo logo em seguida resfriado em água corrente na temperatura ambiente e granulado. O perfil de temperatura foi fixado em 90/160/165/170/175/180/185/190/195/200°C, como já apresentado anteriormente.

O perfil da rosca usado está representado pela Figura 14. A Tabela 8 mostra as especificações dos elementos de rosca.

A 40/40
A 40/40
A 40/40
A 40/40
C 30/15
C 30/30
C 20020
C 20040
C 30070
C 3007

Figura 14: Configurações dos parafusos da extrusora TeckTrill

Fonte: Adaptado de (CIPRIANO, 2013).

Tabela 8: Especificações dos elementos da extrusora

Elemento	Quantidade de elementos	Tipo	Passo (mm)	Comprimento (mm)	N° de discos	Ângulo de defasagem
A: 40/40	2	Condução	40	40	-	-
A: 40/20	1	Condução	40	20	-	-
C: 40/40	1	Condução	40	40	-	-
C: 30/15	1	Condução	30	15	-	-
C: 30/30	1	Condução	30	30	-	-
C: 20/20	2	Condução	20	20	-	-
KB: 45/5/36	1	Mistura	-	36	5	45°
KB: 45/5/18	4	Mistura	-	18	5	45°
C: 40/40	2	Condução	40	40	-	-
C: 30/30	1	Condução	30	30	-	-
C: 20/20	1	Condução	20	20	-	-
KB: 45/5/18	1	Mistura	-	18	5	45°
KB: 45/5/12	4	Mistura	-	12	5	45°
KB: 45/5/12L	1	Mistura	-	12	5	45° (passo esquerdo)
C: 40/40	2	Condução	40	40	-	-
C: 30/30	2	Condução	30	30	-	-
C: 30/15	1	Condução	30	15	-	-
C: 20/40	1	Condução	20	40	-	-

Fonte: Adaptado de (CIPRIANO, 2013).

Inicialmente foi preparado um masterbatch processando o HDPE-Verde com a carga MMT. Em seguida foi feita uma análise de TGA para determinar, quantitativamente, o teor real de MMT que foi incorporado ao HDPE-Verde. No processamento das misturas, a MMT já incorporada no HDPE e o compatibilizante HDPE-g-MA foram introduzidos no misturador principal em uma velocidade de 10 RPM. A incorporação das fibras PET foi realizada no alimentador lateral da extrusora (localizado na 5ª zona) (Figura 15) a uma velocidade de 40 RPM. A condição de perfil de temperatura definido foi tal que não permitisse a fusão do PET, mantendo seu aspecto de fibras na mistura.

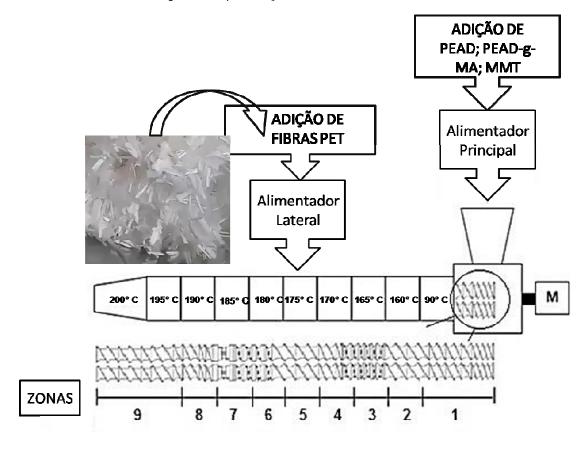


Figura 15: Representação da extrusora TeckTril DCT-20

Após processamento, os materiais foram moldados por injeção em injetora Arburg Allrounder, modelo 270 S, para a obtenção dos corpos de prova (ASTM D638 – tipo I) para a análise de resistência à tração,nas condições apresentadas a seguir:

Volume dosificação: 28 cm³

• Velocidade de injeção: 26 cm³/s

• Pressão de injeção: 1600 bar

Volume de comutação: 3 cm³

Pressão de recalque: 600 bar

Tempo de resfriamento do molde: 30s

Força para fechamento do molde: 300 kN

# 4.6 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS PE-Verde / HDPE-g-MA / PET E COMPÓSITOS PE-Verde / HDPE-g-MA / MMT / PET

#### 4.6.1 Análise de Índice de Fluidez – MFI

O material produzido foi submetido às análises de MFI no equipamento DYNISCO, modelo LMI 4000, segundo à norma ASTM D-1238 (2013). Para a realização deste teste, o material ficou durante 240s em condicionamento no equipamento para uniformizar a uma temperatura de 190 ºC na massa fundida. Após este período, a matriz foi desbloqueada para a passagem do material fundido, amostrando-se, a cada 15s, medindo-se, em seguida, sua massa.

## 4.6.2 Análise de Resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento EMIC, modelo DL3000, com velocidade de separação das garras de 50 mm/min, definida após testes preliminares. Cada corpo de prova teve que ter sua largura e sua espessura medidas e, para tanto, utilizou-se um paquímetro.

No ensaio de tração, tem-se uma faixa de tempo de 30s a 5min para ocorrer o rompimento do corpo de prova. Se não ocorrer o rompimento do corpo de prova nesse intervalo, o mesmo deve ser desconsiderado. O ensaio foi baseado na norma ASTM D638 (2014) e o corpo de prova analisado foi do Tipo I.

### 4.6.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O objetivo dessa análise foi avaliar a distribuição das fibras de PET na matriz de HDPE-Verde. A análise da distribuição da MMT foi feita através do acessório EDS, visto que por se tratar de uma nanoargila, sua identificação é mais adequada através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As amostras foram os corpos de prova de tração, fraturados em  $N_2$ líquido. A superfície de fratura foi previamente recoberta com ouro e analisada no microscópio eletrônico de varredura, Hitachi TM-3030 Plus. No presente trabalho, o mapeamento dos elementos Mg e Si, referentes à presença da nanocarga na matriz plástica, foi realizado através da análise de espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS). O acessório EDS encontra-se acoplado ao microscópio eletrônico. Esta análise foi realizada no laboratório do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

# 4.6.4 Análise reológica

As propriedades do fluxo oscilatório são a viscosidade complexa  $\eta$  \* (definida como  $\eta$  \*=  $\eta$  '- i $\eta$ ", onde  $\eta$ ' é a viscosidade dinâmica ou a parte real da viscosidade e i $\eta$ " é a parte imaginária da viscosidade); o módulo de armazenamento, G ' (definido como G' =  $\omega\eta$ ", onde  $\omega$  é a frequência da oscilação em rad/s) e o módulo de perda, G" (definido como G"=  $\omega\eta$ '). A propriedade de escoamento do HDPE-Verde puro, das misturas HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET e dos compósitos HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET / MMT foi avaliada através da técnica de reometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro, usando o equipamento reômetro TRIOS Discovery HR-1, da TA Instruments. A análise foi conduzida usando uma faixa de frequência de 0,1 a 600 rad/s, na temperatura de 200°C. A deformação de 2,5% foi definida a partir da análise de viscoelasticidade linear, realizada previamente. Através da análise de variação de frequência foi possível avaliar o comportamento da viscosidade complexa ( $\eta$ \*), do módulo elástico (G') e da Tan  $\theta$ (= G / G / G ) em função da frequência.

#### 4.6.5 Propriedades térmicas

A análise térmica é uma técnica extremamente útil para a caracterização de materiais poliméricos, pois pode fornecer informações sobre o nível de compatibilidade entre os componentes das misturas (Silva, 1995). As técnicas usadas para a caracterização dos compósitos foram: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), que serão descritas a seguir.

#### Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA para a avaliação da estabilidade térmica das misturas (HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET) e dos compósitos (HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT) foi realizada nas mesmas condições descritas no item 4.3.

### Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC para as misturas (HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET) e compósitos (HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT) foi realizada nas mesmas condições descritas no item 4.3.

# 4.6.6 XRD

A difração de raios X resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos componentes de um material, sem mudança de comprimento de onda, sendo obedecidas certas condições geométricas.

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (dispersão coerente ou de Bragg). Após colidirem com o material, os raios X mudam a sua direção de propagação, porém, mantêm o comprimento de onda da radiação incidente (KAPLAN, 1978; JENKINS e SNYDER, 1996).

A técnica de difração é descrita pela Lei de Bragg, conforme a Equação 11 abaixo (GHAMMRAOUI *et al.*, 2012):

$$2d \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = n\lambda$$
 Eq. 11

Onde:

d – Espaçamento no plano atômico;

 $\theta$  – Ängulo de incidência de raio-x;

n – Número inteiro (ordem de difração);

 $\lambda$  – Comprimento de onda dos fótons incidentes.

A análise de difração de raios-X da nanocarga MMT, das misturas HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET e compósitos HDPE-Verde/HDPE-g-MA/MMT/PET foi realizada em Difratograma Rigaku com uma angulação de 2 a 80°, com passo de 0,05mm e 1 minuto por passo.

#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

#### Índice de Fluidez – MFI

Os valores do índice de fluidez do HDPE-Verde e do PET obtidos foram de  $8,4\pm0,3$  e  $80\pm6$  g/10min respectivamente.

# Termogravimetria – TGA

A Tabela 9 mostra os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica.

Tabela 9: Dados da análise de TGA do HDPE-VERDE e do PET

	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Perda de massa (30-600ºC) (%)	Resíduo (> 800°C) (%)
HDPE-Verde	442	466	99,9	0,2
Fibra PET	388	428	85	12,8

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados apresentados na tabela mostram que a temperatura de máxima degradação do HDPE-Verde é em torno de 466ºC e que a perda de massa do polímero ocorreu em uma faixa usual de degradação de materiais poliméricos tal como foi observado por AWAD e colaboradores (2019), CUADRI e MARTÍN-ALFONSO (2017)

Já as fibras PET, a temperatura de máxima degradação é 428°C e a perda de massa foi de 85%. Conforme visto nos trabalhos de WANG e colaboradores (2019).

#### Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

As Figuras 16 e 17 ilustram a curva de DSC do HDPE-Verde e dês fibras PET, respectivamente.

131.92°C

124.69°C
138.4J/g

116.73°C

TEMPERATURA (°C)

Figura 16: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento do HDPE-VERDE

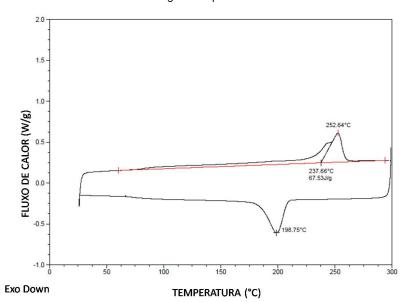


Figura 17: Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao resfriamento do PET

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 10 mostra os dados determinados a partir das Figuras 16 e 17.

Tabela 10: Dados da análise de DSC do HDPE-Verde e fibras PET

	Тс	Tm	ΔHm	Grau de Cristalinidade
HDPE-Verde	117	132	198,4	68
Fibras PET	199	253	67,5	48

Os dados da Tabela 10 são típicos de um HDPE comercial, apresentando temperatura de fusão (Tm) em torno de 132°C, temperatura de cristalização (Tc) de 117°C e grau de cristalinidade em torno de 68% (CUADRI; MARTÍN-ALFONSO, 2017). E o PET com temperatura de fusão (Tm) em torno de 253°C, temperatura de cristalização (Tc) de 199°C e grau de cristalinidade em torno de 48% (WANG et al., 2019)(ZHANG, Zishou; WANG; MAI, 2019).

#### 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 11 mostra os dados experimentais obtidos a partir das análises de tração, índice de fluidez (MFI) e térmicas (TGA e DSC).

Tabela 11: Propriedades e MFI das misturas HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET e dos compósitos HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET/MMT

	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)	MFI (g/10min)	Tmáx (°C)	χ <sub>c</sub> (%)
EXP 1	18,7 ± 0,4	3,2 ± 0,1	19,23 ± 0,2	22 ± 1	1169 ± 30	1,6 ± 0,2	478	58
EXP 2	$20,9 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,3$	13,31 ± 0,2	501 ± 0	994 ± 28	$5,6 \pm 0,2$	469	60
EXP 3	$19,0 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,4$	19,22 ± 0,6	25 ± 2	1139 ± 23	1,6 ± 0,2	477	54
EXP 4	$21,0 \pm 0,7$	$5,0 \pm 0,5$	13,40 ± 0,4	512 ± 0	1033 ± 29	$5,6 \pm 0,2$	469	63
EXP 5	$19,5 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,2$	10,87 ± 2,6	37 ± 5	1079 ± 20	$2,0 \pm 0,2$	470	61
EXP 6	$19,0 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,2$	$9,20 \pm 0,6$	268 ± 84	971 ± 36	$8,4 \pm 0,2$	472	70
EXP 7	$19.8 \pm 0.3$	$4,4 \pm 0,2$	11,65 ± 0,9	36 ± 6	1080 ± 30	$1,2 \pm 0,2$	469	59
EXP 8	$19,4 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	12,80 ± 1,2	509 ± 18	899 ± 18	$8,4 \pm 0,2$	471	66
EXP 9	$19.8 \pm 0.2$	$4,3 \pm 0,1$	$4,74 \pm 0,7$	39 ± 2	1113 ± 20	$2,4 \pm 0,2$	477	62
EXP 10	$19,7 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	4,51 ± 0,1	40 ± 6	1102 ± 9	$2.8 \pm 0.3$	479	52

Fonte: Elaborado pelo autor

Antes da avaliação do efeito dos fatores de entrada sobre as variáveis de resposta torna-se necessária a verificação do atendimento de premissas básicas como homocedasticidade e normalidade dos resíduos.

Para avaliação de homocedasticidade (homogeneidade das variâncias) foi utilizado o gráfico de resíduos versus valores preditos pelo modelo matemático. Para a avaliação da hipótese nula de normalidade dos resíduos, foram utilizados os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors a um nível de significância  $\alpha$ =0,05. A análise estatística dos dados foi realizada com suporte do software STATISTICA v.8.0. Tanto os gráficos de valores preditos versus variação dos resíduos para análise da Homoscedasticidade, quanto os Histogramas com testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise da normalidade de resíduos estão disponíveis no Anexo A. De um modo geral, as premissas das variáveis de resposta analisadas foram atendidas, permitindo o prosseguimento da análise estatística paramétrica proposta.

A discussão dos resultados apresentados na Tabela 11, baseada em análises estatísticas, será abordada a seguir. Neste momento, é importante ressaltar que as análises de erro das variáveis de resposta das propriedades mecânicas e de escoamento foram feitas em relação ao erro puro (*PURE ERROR*) de forma a considerar a variabilidade das replicatas existentes, sem atribuir todo o erro ao modelo adotado (*SS residual*). Já as variáveis das propriedades térmicas foram feitas em relação ao erro do modelo adotado (*SS residual*) por motivos que serão relatados oportunamente.

#### 5.2.1 Avaliação estatística nas propriedades mecânicas de tração

## Módulo de Young ou Módulo de elasticidade

A análise da hipótese nula associada à significância dos fatores de entrada pode ser feita verificando-se os valores da estatística p. Notadamente, serão considerados efeitos significativos para um nível de significância de  $\alpha$ =0,05 (95%) os fatores cujos efeitos apresentaram valores de p< $\alpha$  (ou seja, rejeita-se a hipótese nula de que os fatores não são significativos).

Tabela 12: Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de Young

Fator	SS	dF	р
Curvatura	21561	1	0,000001
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	197700	1	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	6839	1	0,002336
(3) Teor de MMT (%, m/m)	62643	1	0,000000
(1) por (2)	417	1	0,427592
(1) por (3)	11	1	0,895158
(2) por (3)	4294	1	0,013840
Erro Puro	26618	41	
Total SS	340497	49	

Para os valores do Módulo de Young, observa-se que o teor de PET, a velocidade de mistura e o teor de MMT são significativos ( $p\rightarrow 0$ ). O Efeito de Interação entre teor de PET e Velocidade de mistura e entre teor de PET e Teor de MMT não se mostraram significativos em relação ao Módulo de Young dos compósitos processados, pois p=0.43>0.05 e p=0.89>0.05, respectivamente. Já o efeito da interação entre a Velocidade de mistura e o teor de MMT é significativo.

A rigidez é uma das mais importantes propriedades do material, tendo em vista que muito dos componentes usados na engenharia são submetidos a carregamentos dentro do regime elástico. A literatura informa que a rigidez de um dado material é definida como sua capacidade de suportar deformações e sua magnitude pode ser determinada através de ensaios de tração (Díez-Gutiérez, 1999).

A tabela 13 apresenta os valores dos efeitos dos fatores de entrada sobre o Módulo de Young. Vale à pena lembrar que o efeito indica o grau de influência de cada fator de entrada sobre a variável de resposta (efeitos principais), assim como o efeito conjunto dos fatores de entrada sobre cada uma das respostas (efeito de interação).

Tabela 13: Tabela de Efeito do Módulo de Young (R<sup>2</sup>=86%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	103,828	0,000001
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	140,606	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	26,152	0,002336
(3) Teor de MMT (%, m/m)	79,147	0,000000
(1) por (2)	6,456	0,427592
(1) por (3)	1,068	0,895185
(2) por (3)	-20,722	0,013840

A partir da tabela acima, pode-se observar que a adição de 10%, m/m, de PET ao HDPE-Verde tende a aumentar o seu módulo de Young em média em 141 MPa, sendo o fator com efeito mais pronunciado sobre a variável de resposta, sinalizando que as fibras de PET proporcionam um aumento significativo da rigidez do material.

Analisando a adição de 3% m/m de MMT à mistura HDPE-Verde / HDPE-g-MA / PET, pode-se verificar que esta induz a um incremento do módulo de Young, em média, de 79 MPa. Tal comportamento indica que a adição da nanocarga leva a um aumento adicional na propriedade de rigidez do compósito final.

A velocidade de mistura também foi um efeito estatisticamente significativo, gerando um aumento do módulo em 26 MPa. Entretanto, tendo em vista os desvios obtidos nas médias (Tabela 11), esse aumento não é, na prática, pronunciado.

Os efeitos de interação entre o teor de PET e velocidade de mistura e entre o teor de PET e o teor de MMT não foram considerados significativos (p>0,05). Já o efeito de interação entre a velocidade de mistura e o teor de MMT foi considerado significativo, sinalizando que estes dois fatores de entrada devem ser avaliados conjuntamente caso sejam adotados em análise futura, e inversamente proporcional ao módulo (ou seja, possuem sinal negativo na tabela de efeitos). Isso quer dizer que essa interação proporciona uma redução em torno de 21 MPa do módulo. Provavelmente isso ocorreu porque em tempos de residência menores (velocidade de mistura mais alta), a distribuição das partículas de MMT não se deu de forma eficiente. Entretanto, mais uma vez, deve-se considerar a questão referente aos

desvios obtidos nas médias, que faz com que na prática essa redução não seja tão relevante.

É possível observar que o modelo em questão consegue explicar, segundo o coeficiente de determinação (R²), 86% da variabilidade do conjunto de dados.

A seguir, apresenta-se o diagrama de Pareto (Figura 18) que apresenta graficamente a significância e os efeitos discutidos anteriormente.

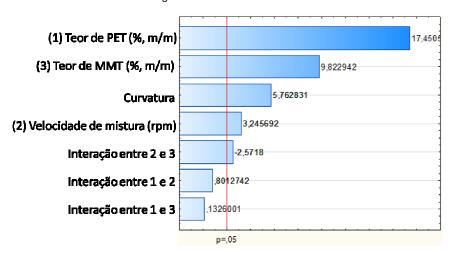


Figura 18: Gráfico de Pareto

Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, apresenta-se o gráfico das curvas de superfície (Figura 19) que mostra a influência do teor de PET e do teor de MMT no módulo de Young das amostras processadas. Quanto maior os teores de PET e MMT, maior o módulo de Young dos compósitos processados, de uma forma geral. A presença de linhas em diagonal aos eixos coordenados denota o efeito da interação dos fatores de entrada sobre a variável de resposta sob estudo, conforme observado anteriormente. Como mencionado, os resultados mostram que a adição de PET à matriz de HDPE-Verde, juntamente com o agente compatibilizante, HDPE-g-MA, leva a um aumento significativo na propriedade módulo de Young e a incorporação da nanocarga MMT incrementa esse comportamento, sinalizando que existe uma boa distribuição da carga mineral na matriz polimérica.

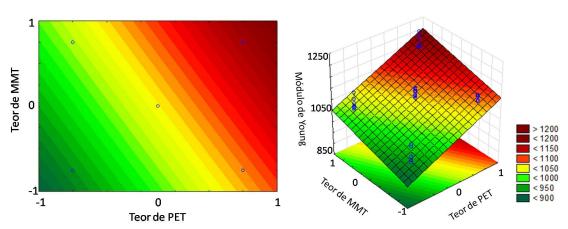


Figura 19: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Módulo

# Tensão no Escoamento

A Tabela 14 mostra a Tabela ANOVA para a variável de resposta tensão no escoamento.

Tabela 14: Tabela ANOVA para os resultados da Tensão no escoamento

Fator	SS	dF	р
Curvatura	0,18	1	0,38
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	9,9	1	0,00
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,25	1	0,30
(3) Teor de MMT (%, m/m)	1,34	1	0,02
(1) por (2)	0,00020	1	0,97
(1) por (3)	15,5	1	0,00
(2) por (3)	0,08	1	0,56
Erro Puro	9,5	41	
Total SS	36,6	49	

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a variável **tensão no escoamento**, observa-se que o teor de fibras de PET (p→0) e o teor de MMT (p=0,02) foram considerados significativos. O Efeito de interação entre, teor de fibras de PET e Velocidade de mistura, e entre velocidade de mistura e Teor de MMT não se mostraram significativos. Já o efeito da interação entre o teor de fibras de PET e o teor de MMT se mostrou significativo.

A Tabela 15 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

**Tabela 15:** Tabela de Efeitos da Tensão no escoamento (R<sup>2</sup>=74%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	0,30050	0,38
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	-0,9945	0,00
(2) Velocidade de mistura (rpm)	-0,1585	0,30
(3) Teor de MMT (%, m/m)	0,3665	0,02
(1) por (2)	-0,0045	0,98
(1) por (3)	-1,2455	0,00
(2) por (3)	0,08850	0,56

Fonte: Elaborado pelo autor

Primeiramente é possível observar que o modelo em questão consegue explicar, segundo o coeficiente de determinação (R²), 74% da variabilidade do conjunto de dados.

A hipótese nula associada a não significância da curvatura não foi rejeitada (p=0,38), mostrando que a curvatura não é, pois, significativa neste caso.

É possível observar que o fator de entrada associado ao teor de fibras de PET foi considerado significativo (p→0). Neste caso, um aumento do teor de fibras de PET de 0 para 10% tendeu a diminuir a tensão no escoamento dos materiais em média em apenas 1 MPa. Já o teor de MMT também foi considerado significativo, com o aumento de seu teor há um acréscimo na resistência ao escoamento em 0,37 MPa. Apenas o efeito de interação entre teor de fibras de PET e teor de MMT foi considerado significativo para o nível de significância adotado, denotando que estes dois fatores de entrada devem ser avaliados conjuntamente caso sejam adotados em análises futuras. Esse efeito de interação decresce a tensão no escoamento em 1,25 MPa. Entretanto, apesar dos dados estatísticos terem mostrado a significância de alguns fatores, é importante notar que, a partir dos dados apresentados na Tabela 11 e, tendo em vista os desvios padrões das medidas, pode-se dizer que apenas o fator de interação [PET] / [MMT] mostrou maior significância na propriedade tensão no escoamento. Para uma melhor discussão acerca desse

resultado, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 20) e de superfície de resposta (Figura 21) para a propriedade em questão.

Interação entre 1 e 3

(1) Teor de PET (%, m/m)

(3) Teor de MMT (%, m/m)

(2) Velocidade de mistura (rpm)

Curvatura

Interação entre 2 e 3

Interação entre 1 e 2

-029588

p=.05

Figura 20: Gráfico de Pareto - Tensão no Escoamento

Fonte: Elaborado pelo autor

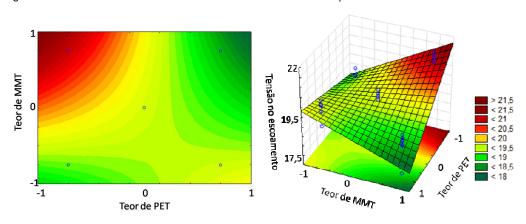


Figura 21: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tensão no escoamento

Fonte: Elaborado pelo autor

Mais uma vez, as curvas mostram que os fatores de entrada, teor de fibras de PET e teor de MMT, devem ser avaliados conjuntamente, e a interação entre eles tem o efeito mais pronunciado.

Os resultados apresentados nas Figuras 20 e 21 mostram que teores mais altos de PET e de MMT levam a valores mais baixos da propriedade tensão no escoamento. Entretanto, em condições com baixo teor de fibras de PET e teores mais elevados de MMT, é possível observar um incremento na propriedade,

sinalizando que na região de transição (elástico → plástico), a MMT atuou na rigidez do material, quando na presença de teores mais baixos de PET; porém, esse aumento não é tão pronunciado, tendo em vista os desvios das médias apresentadas na Tabela 11.

CHEN e colaboradores (2015) estudaram o efeito do agente compatibilizante HDPE-g-MA na interação entre o PE e uma nanoargila. Foi observado que a adição da nanoargila, mesmo na presença do agente compatibilizante, não alterou significativamente os valores de tensão no escoamento dos compósitos produzidos, corroborando os resultados obtidos no presente estudo. Mesmo resultado também foi evidenciado por KUSUKTHAM e TEERANACHAIDEEKUL (2014) em compósitos à base de HDPE e silicato de cálcio, mesmo também na presença de um compatibilizante.

### Deformação no Escoamento

A Tabela 16 mostra a Tabela ANOVA para a variável de resposta **deformação no escoamento**.

Tabela 16: Tabela ANOVA para os resultados da Deformação no escoamento

Fator	SS	dF	р
Curvatura	0,01	1	0,63
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	7,62	1	0,00
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,77	1	0,00
(3) Teor de MMT (%, m/m)	0,02	1	0,53
(1) por (2)	0,02	1	0,52
(1) por (3)	5,67	1	0,00
(2) por (3)	0,00003	1	0,98
Erro Puro	2,12	40	
Total SS	15,7	48	

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os valores da propriedade **deformação no escoamento**, observa-se na Tabela 16 que o teor de fibras de PET e a velocidade de mistura (p→0) foram

considerados significativos. O efeito de interação entre **teor de fibras de PET** e **velocidade de mistura** e entre **velocidade de mistura** e **teor de MMT** não se mostraram fatores significativos. Já o efeito da interação entre o teor de fibras de PET e o teor de MMT se mostrou fator significativo.

A Tabela 17 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 17: Tabela de Efeitos da Deformação no escoamento (R2=86%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	0,07981	0,6272
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	-0,88618	0,0000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	-0,28218	0,0004
(3) Teor de MMT (%, m/m)	0,04618	0,5350
(1) por (2)	-0,04781	0,5207
(1) por (3)	-0,76418	0,0000
(2) por (3)	0,00181	0,9804

Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo o coeficiente de determinação (R²), 86% da variabilidade do conjunto de dados são explicados pelo modelo utilizado.

É possível observar que os dois efeitos principais considerados significativos (teor de fibras de PET e velocidade de mistura) são inversamente proporcionais (ou seja, possuem sinal negativo na tabela de efeitos) à deformação no escoamento. Isso quer dizer que os valores da deformação no escoamento decrescem com a adição do PET (redução em torno de 0,89 % para 10% m/m de PET adicionado ao HDPE-Verde) e da velocidade de mistura (redução em torno de 0,28% para aumento de 200 para 400 rpm), sinalizando que a adição de fibras de PET tende a levar a obtenção de materiais capazes de se deformarem menos na região elástica, ou seja, materiais com maior rigidez são produzidos.É provável que a presença das fibras de PET na matriz de HDPE-Verde tenha resultado em uma restrição na mobilidade entre as cadeias, o que acaba por resultar em uma queda no valor de deformação reversível (elástica). Entretanto, em termos práticos, tais variações não são relevantes.

Apenas o efeito de interação entre teor de fibras de PET e teor de MMT foi considerado significativo para o nível de significância adotado, mostrando que estes dois fatores de entrada devem ser avaliados conjuntamente caso sejam adotados em análises futuras. Esse efeito de interação decresce a deformação no escoamento em 0,76 %. Entretanto, mais uma vez, em termos práticos, pode-se afirmar que tais variações não são relevantes.

Para uma melhor análise acerca desses resultados, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 22) e da superfície de resposta (Figura 23) para a propriedade deformação no escoamento.

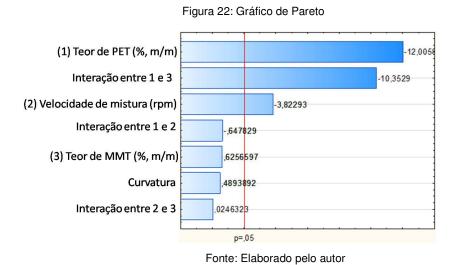
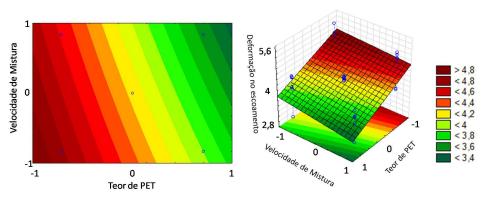


Figura 23: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Deformação no escoamento



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados estatísticos mostram que, quanto maior o teor de fibras de PET e velocidade de mistura, menor a deformação no escoamento dos compósitos

processados, de uma forma geral. A presença de linhas em diagonal aos eixos coordenados denota a influência similar dos fatores de entrada. Entretanto, deve-se novamente ressaltar que, em termos práticos, essas variações não são significativas. Sendo assim, para as propriedades mecânicas referentes à região de transição (elástico → plástico) − tensão e deformação no escoamento, o efeito das variáveis de processo, nos níveis definidos no planejamento experimental, não foi relevante.

É importante notar que muitos artigos envolvendo misturas e compósitos à base de matrizes poliméricas e cargas minerais observa-se, normalmente, o decréscimo da propriedade **alongamento no escoamento** (Kusuktham e Teeranachaideekul, 2014; Deshmuku e colaboradores, 2010). Entretanto, as variações observadas no presente estudo, conforme já mencionado, não foram pronunciadas, o que significa dizer que apesar da incorporação de fibras PET e de uma carga mineral, a MMT, não houve prejuízo nas propriedades de tensão e deformação na região de transição (elástico  $\rightarrow$  plástico).

#### Tensão na Ruptura

A Tabela 18 mostra a Tabela ANOVA para a variável de resposta **tensão na ruptura**.

Tabela 18: Tabela ANOVA para os resultados da Tensão na Ruptura

Fator	SS	dF	р
Curvatura	613	1	0,000000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	89	1	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	7,8	1	0,000161
(3) Teor de MMT (%, m/m)	273	1	0,000000
(2) por (2)	2,9	1	0,014911
(3) por (3)	84,3	1	0,000000
(4) por (3)	8,6	1	0,000087
Erro Puro	18	40	
Total SS	1117	48	

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os valores da propriedade tensão na ruptura, observa-se na Tabela 18 que todos os fatores principais de entrada e efeitos de interação foram considerados significativos.

A Tabela 19 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 19: Tabela de Efeitos da Tensão na Ruptura (R2=98%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	-17,565	0,00000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	3,0364	0,00000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	-0,899	0,00016
(3) Teor de MMT (%, m/m)	5,309	0,00000
(1) por (2)	0,549	0,01491
(1) por (3)	2,946	0,00000
(2) por (3)	0,942	0,00008

Fonte: Elaborado pelo autor

Primeiramente é possível observar que o modelo em questão consegue explicar, segundo o coeficiente de determinação (R²), 98% da variabilidade do conjunto de dados.

É possível observar que todos os fatores de entrada foram considerados significativos. Neste caso, um aumento do teor de fibras de PET de 0 para 10% tendeu a aumentar a tensão na ruptura dos materiais, em média, em 3 MPa. O fator velocidade de mistura apresentou um efeito inversamente proporcional à tensão na ruptura, ou seja, velocidades maiores proporcionam um decréscimo nessa tensão. Entretanto, em termos práticos e, tendo em vista os desvios das médias obtidos, esse decréscimo não é significativo.

Por fim, a adição de MMT provoca um acréscimo em 5,3 MPa na tensão na ruptura.

Para uma melhor avaliação dos resultados, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 24) e da superfície de resposta (Figura 25) para a propriedade tensão na ruptura.

Curvatura

(3) Teor de MMT (%, m/m)

(1) Teor de PET (%, m/m)

Interação entre 1 e 3

Interação entre 2 e 3

(2) Velocidade de mistura (rpm)

Interação entre 1 e 2

24,5888

24,5888

14,06177

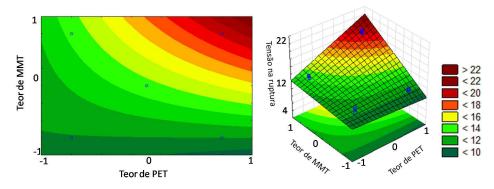
13,64568

4,16596

2,5444

Figura 24: Gráfico de Pareto

Figura 25: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tensão na ruptura



Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas mostram que teor de fibras de PET nas condições com maiores teores de fibras de PET e MMT ocorre um aumento dos valores de tensão na ruptura, sinalizando, mais uma vez, o efeito sinérgico da nanocarga na rigidez do material e provável atuação da MMT como agente co-compatibilizante no sistema. Filippone e colaboradores (2010), através de análise reológica, também observaram que a adição de uma nanoargila à uma mistura de HDPE e poliamida (PA) levou ao aumento da rigidez do compósito final.

## Deformação na Ruptura

A Tabela 20 mostra a Tabela ANOVA para a variável de resposta **deformação na ruptura**.

Tabela 20: Tabela ANOVA para os resultados da Deformação na Ruptura

Fator	SS	dF	р
Curvatura	326204	1	0,000000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	1790728	1	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	29780	1	0,000000
(3) Teor de MMT (%, m/m)	21759	1	0,000003
(3) por (2)	27878	1	0,000000
(5) por (3)	36159	1	0,000000
(6) por (3)	22436	1	0,000002
Erro Puro	30169	41	
Total SS	2308946	49	

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os valores da Deformação na Ruptura, observa-se na tabela 20 que todos os fatores principais de entrada e efeitos de interação foram considerados significativos.

A Tabela 21 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 21: Tabela de Efeitos da Deformação na Ruptura (R²=98%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	-403,859	0,000000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	-423,170	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	-54,571	0,000000
(3) Teor de MMT (%, m/m)	46,647	0,000003
(1) por (2)	52,800	0,000000
(1) por (3)	-60,132	0,000000
(2) por (3)	47,367	0,000002

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor de R², neste caso, é bastante próximo à unidade (R²=0,98), mostrando que, aproximadamente, 98% da variabilidade observada pode ser prevista pela equação de regressão proposta para avaliação do conjunto de dados,ou seja, através do modelo pode-se descrever 98% do que está correndo na análise experimental.

É possível observar que os efeitos principais, teor de fibras de PET e velocidade de mistura, são inversamente proporcionais (ou seja, possuem sinal negativo na tabela de efeitos) à deformação na ruptura. Isso quer dizer que os valores da deformação na ruptura decrescem com a adição do PET (redução em torno de 423 % para 10%, m/m, de PET adicionado ao HDPE-Verde) e da velocidade de mistura (redução em torno de 54% para aumento de 200 para 400 rpm), sinalizando que a adição de fibras de PET tende a promover uma fratura dos compósitos. A redução da propriedade de alongamento na ruptura está associada à perda da ductilidade devido ao aumento da rigidez do material final, o que leva à fratura dos compósitos. Este aumento deve-se à incorporação das fibras de PET de alta tenacidade e da nanocarga MMT, como evidenciado nas propriedades de módulo elástico e tensão na ruptura. Com relação à redução observada pelo aumento da velocidade de mistura, provavelmente, o menor tempo de residência do fundido dentro da extrusora, levou a uma ineficiência na distribuição da nanocarga e/ou das fibras de PET. Esta falha na distribuição pode ter ocasionado pontos de concentração das fibras e/ou uma ineficiência na ação da MMT como compatibilizante, o que ocasionou a fratura prematura dos materiais analisados. Entretanto, para uma melhor análise da real influência dos fatores na propriedade em questão, deve-se também analisar os resultados obtidos no gráfico de Pareto e das curvas de superfície.

Para um melhor entendimento acerca dos resultados acima descritos, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 26) e da superfície de resposta (Figura 27) para a propriedade **deformação na ruptura**.

(1) Teor de PET (%, m/m)

Curvatura

Interação entre 1 e 3

(2) Velocidade de mistura (rpm)

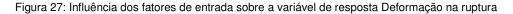
Interação entre 1 e 2

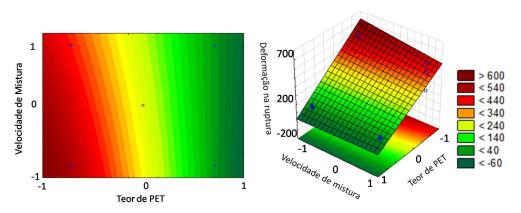
Interação entre 2 e 3

(3) Teor de MMT (%, m/m)

p=05

Figura 26: Gráfico de Pareto





Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas apresentadas nas Figuras 26 e 27 mostram que quanto maior o teor de fibras de PET e velocidade de mistura, menor a deformação na ruptura dos compósitos processados, de uma forma geral. As curvas paralelas ao eixo das ordenadas denotam uma influência não pronunciada do fator **velocidade de processamento**, na faixa de variação analisada, na propriedade de deformação na ruptura dos compósitos processados.

A partir dos resultados das propriedades mecânicas analisadas anteriormente, é possível destacar o efeito co-compatibilizante da incorporação da nanocarga MMT no sistema binário imiscível HDPE-Verde/PET, na presença do compatibilizante HDPE-g-MA, através da Figura 28 e 29. Esta figura também relaciona as propriedades mecânicas obtidas com a morfologia (micrografias SEM)

dos sistemas poliméricos HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET produzidos, com e sem a MMT. É importante ressaltar que as propriedades mecânicas apresentadas foram as obtidas na condição de menor velocidade de processamento (200 rpm), visto que foi sinalizado, através dos dados estatísticos, que a menor velocidade de rotação **tende** a levar a produção de materiais com maior rigidez.

PEAD-Verde/PEAD-g-MA/PET

PEAD-Verde/PEAD-g-MA/PET/MMT

PEAD-Verde/PEAD-g-MA/PET/MMT

PEAD-Verde/PEAD-g-MA/PET/MMT

PEAD-Verde (%)

Propriedades mecânicas

Figura 28: Propriedades mecânicas dos sistemas HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET e HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT, processados a 200 rpm

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 28 mostra que a incorporação das fibras PET na matriz de HDPE-Verde atuou principalmente na propriedade do módulo elástico e deformação na ruptura. Além disso, a figura também mostra que a interação entre as fibras de PET e a matriz HDPE-Verde é mais pronunciada no sistema contendo a nanocarga MMT. Observam-se maior quantidade de vazios na mistura HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET, provavelmente em função do descolamento das fibras de PET na matriz de HDPE-Verde. Já no material com a MMT, um menor número de vazios é observado e, além disso, pontos de ancoramento entre a carga e a matriz podem ser evidenciados nas micrografias SEM. Tais observações corroboram a maior rigidez (maiores valores de tensão na ruptura e módulo elástico e menor deformação na ruptura) dos sistemas HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT a 200 rpm.

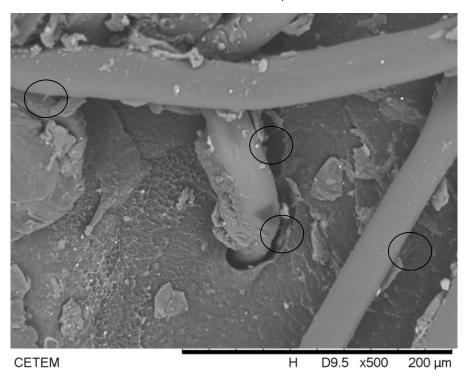


Figura 29: Microscopia SEM do sistema HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT processado a 200 rpm com ancoramentos destacados pelos círculos

Para visualizar a localização da nanocarga no sistema HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT, foi realizada a análise de microscopia SEM com o acessório EDS (Figura 30).

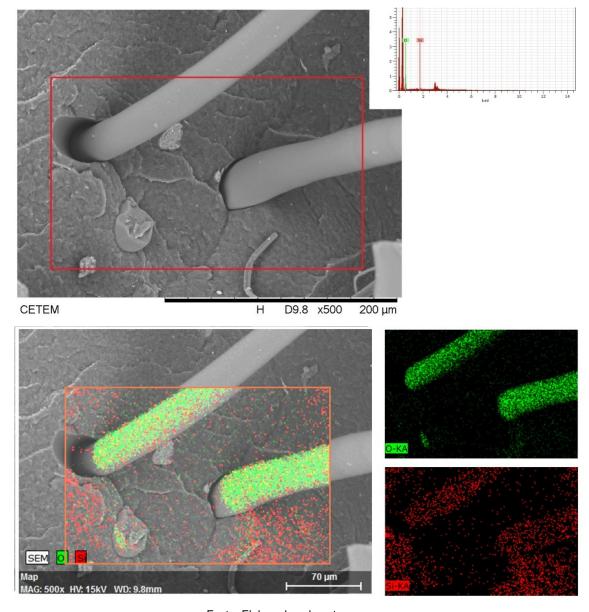


Figura 30: Microscopia SEM com acessório EDS – sistema HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT (400 rpm)

O silício representado pala cor vermelha está associado à presença da nanoargila MMT, já que está presente em sua composição. O oxigênio representado pela cor verde está associado ao PET, já que compõe a estrutura do PET. Observase que a MMT está distribuída por todo o compósito, mas preferencialmente próximo ao PET.

Huitric e colaboradores (2017) avaliaram o sistema PELBD/PA-12 com a incorporação de uma nanoargila e observaram que existia um teor ótimo de

nanoargila que atuava no aumento da rigidez do sistema. Apesar deste estudo ter sido baseado em uma mistura física entre o PELBD e a PA-12, onde os dois polímeros encontravam-se no estado fundido durante o processamento, as discussões feitas pelos autores podem auxiliar nas observações acerca do sistema usado na presente dissertação. No trabalho de Huitric e colaboradores foi relatado que teores mais elevados da nanoargila levaram à ocorrência de uma interfase de argila totalmente desenvolvida, o que impedia, segundo os autores, o contato entre os dois polímeros, provocando um decréscimo da rigidez do compósito final. Já no presente estudo, onde uma das fases encontra-se na forma de fibra, pode-se observar pela Figura 29 que a nanoargila, identificada na análise EDS pelo elemento Si, localizou-se tanto nas fibras de PET como na matriz de HDPE-Verde, especialmente nas regiões próximas às fibras de PET. Tal comportamento deve ter sido responsável pelo maior ancoramento das fibras com a matriz de polietileno.

Para uma melhor observação das morfologias obtidas nos materiais produzidos, outras micrografias SEM estão apresentadas no Anexo B.

### 5.2.2 Avaliação estatística na propriedade de fluidez (MFI)

A Tabela 22 mostra a Tabela ANOVA para a variável de resposta MFI.

Tabela 22: Tabela ANOVA para os resultados do MFI

Fator		dF	р
Curvatura	20	1	0,000000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	278	1	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,58	1	0,001161
(3) Teor de MMT (%, m/m)		1	0,000000
(1) por (2)		1	0,000034
(1) por (3)		1	0,000000
(2) por (3)	0,25	1	0,024901
Erro Puro	1,9	41	
Total SS	338	49	

Fonte: Elaborado pelo autor

Para os valores de MFI, observa-se na tabela 22 que todos os fatores principais de entrada e efeitos de interação foram considerados significativos.

A Tabela 23 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 23: Tabela de Efeitos do MFI (R<sup>2</sup>=99%)

Fator	Efeito	р
Curvatura	-3,20	0,000000
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	-5,28	0,000000
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,24	0,001161
(3) Teor de MMT (%, m/m)	-1,36	0,000000
(1) por (2)	0,32	0,000034
(1) por (3)	1,28	0,000000
(2) por (3)	-0,16	0,024901

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor de R<sup>2</sup> é bastante próximo à unidade (R<sup>2</sup>=0,99), denotando que, aproximadamente, 99% da variabilidade observada pode ser prevista pela equação de regressão proposta para avaliação do conjunto de dados. Ou seja, através do modelo pode-se descrever 99% dos dados na análise experimental.

É possível observar que os efeitos principais teor de fibras de PET e teor de MMT são inversamente proporcionais (ou seja, possuem sinal negativo na tabela de efeitos) ao MFI. Isso quer dizer que os valores de MFI decrescem com a adição do PET (redução em torno de 5,3 g/10min) e do teor de MMT (redução em torno de 1,4 g/10min). Constata-se, de uma forma geral, que o teor de fibras de PET foi o fator de maior influência no MFI das amostras processadas. Neste caso, o PET dificulta o fluxo das cadeias poliméricas, aumentando, assim, a viscosidade do compósito. Devese também considerar o decréscimo do valor de MFI com a adição da MMT, sinalizando que ocorre um decréscimo na fluidez do compósito final. Tal comportamento indica que a adição da MMT favorece a interação entre as fibras de PET e a matriz de HDPE-Verde, diminuindo, ainda mais, a fluidez do sistema. A variável velocidade de mistura não influenciou significativamente nos resultados de MFI.

Para um melhor entendimento acerca dos resultados acima descritos, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 31) e da superfície de resposta (Figura 32) para a propriedade índice de fluidez (MFI).

(1) Teor de PET (%, m/m)

Curvatura

(3) Teor de MMT (%, m/m)

Interação entre 1 e 3

Interação entre 1 e 2

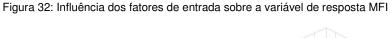
(2) Velocidade de mistura (rpm)

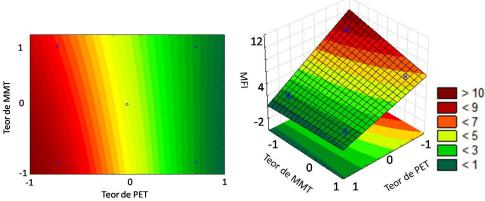
Interação entre 2 e 3

Interação entre 2 e 3

Figura 31: Gráfico de Pareto

Fonte: Elaborado pelo autor





Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 32 mostra os diferentes valores de MFI, de acordo com o teor de fibras de PET e MMT incorporado. Pode-se notar que o valor de MFI dos compósitos com a adição da MMT sofre pouca variação (embora estatisticamente significativa). Enquanto isso, há variação pronunciada dos valores de MFI promovido pelo aumento do teor PET (linhas bastante perpendiculares ao eixo determinado pelo fator PET e praticamente paralelo ao eixo determinado pelo teor de MMT). Observase que, menores valores de MFI (menor fluidez) são obtidos para maiores valores de PET e MMT à matriz de HDPE-Verde.

### 5.2.3 Avaliação estatística nas propriedades térmicas

A seguir serão apresentadas as avaliações das variáveis de resposta referentes às propriedades térmicas – temperatura de máxima degradação (TMÁX) e grau de cristalinidade ( $\chi c$ ).

## Temperatura de máxima degradação (T<sub>MÁX</sub>)

Na presente análise estatística, os pontos centrais foram excluídos visto que, em uma análise preliminar (incluindo os pontos centrais), estes se mostraram muito distintos do valor esperado pelo modelo (resíduos pronunciadamente maiores que todos os demais pontos). Nessa análise preliminar, foi observado que a variação dos valores experimentais no ponto central com relação ao restante dos pontos experimentais (vértices do planejamento) foi tal que não foi possível perceber as variações principais sobre os vértices do planejamento (o que, no gráfico e avaliação dos dados brutos, parecia claro). Isto possivelmente está associado ao fato da proximidade dos valores experimentais dos pontos centrais já com um dos vértices do planejamento (ou seja, os valores experimentais não eram intermediários como tipicamente esperado de um ponto dito central). As análises de erro foram feitas em relação ao modelo adotado (*SS residual*). Sendo assim, não foi realizada a avaliação de normalidade e homoscedasticidade.

Deve-se ressaltar, nesse caso, pela ausência de replicatas, o planejamento desenvolvido foi completo, sem pontos centrais e sem os pontos centrais, o efeito da curvatura não pode ser analisado (como esperado).

As curvas de TGA obtidas a partir do planejamento experimental para os diferentes materiais estão apresentadas no Anexo C.

A seguir será apresentada a Tabela ANOVA (Tabela 24) com os dados para a temperatura de máxima degradação (T<sub>MÁX</sub>).

Tabela 24: Tabela ANOVA para os resultados do Tmáx

Fator	SS	dF	р
(1) Teor de fibras de PET	04.405		0.040075
(%,m/m)	21,125	1	0,048875
(2) Velocidade de mistura (rpm)	1,125	1	0,204833
(3) Teor de MMT (%, m/m)	15,125	1	0,057716
(1) por (2)	0,125	1	0,500000
(1) por (3)	55,125	1	0,030292
(2) por (3)	0,125	1	0,500000
Erro	0,125	1	
Total SS	92,875	7	

A análise mostra que as variáveis **teor de fibras PET** e o **efeito de interação entre teor de fibras PET e teor de MMT** foram significativas para o processo.

A Tabela 25 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 25: Tabela de Efeitos dos valores de T<sub>MÁX</sub> (R<sup>2</sup>=99%)

·		
Fator	Efeito	р
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	3,2500	0,048875
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,7500	0,204833
(3) Teor de MMT (%, m/m)	2,7500	0,057716
(1) por (2)	0,2500	0,500000
(1) por (3)	5,2500	0,030292
(2) por (3)	-0,2500	0,500000

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor de R² é bastante próximo à unidade (R²=0,99), denotando que, aproximadamente, 99% da variabilidade observada pode ser prevista pela equação de regressão proposta para avaliação do conjunto de dados. Ou seja, através do modelo pode-se descrever 99% do que está correndo na análise experimental.

É possível observar que os efeitos principais **teor de fibras PET** e a interação entre o **teor de fibras PET** e o **teor de MMT** são relevantes para a propriedade

temperatura de máxima degradação ( $T_{M\acute{A}X}$ ). Isso quer dizer que os valores de  $T_{M\acute{A}X}$  aumentam com a adição de fibras PET em torno de 3°C e o aumento do teor de fibras juntamente com o aumento do teor da nanocarga MMT leva a um acréscimo de 5°C na estabilidade térmica.

Para um melhor entendimento acerca dos resultados acima descritos, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 33) e da superfície de resposta (Figura 34) para a propriedade T<sub>MÁX</sub>.

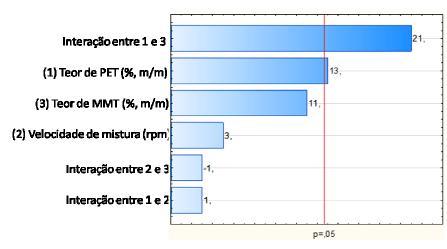


Figura 33: Gráfico de Pareto

Fonte: Elaborado pelo autor

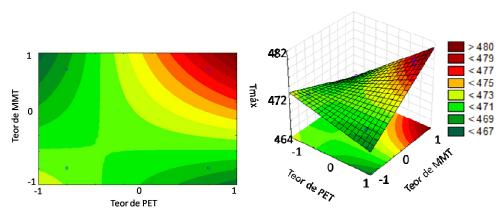


Figura 34: Influência dos fatores de entrada sobre a variável de resposta Tmáx

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 34 mostra que materiais com maiores valores de  $T_{M\dot{A}X}$  são obtidos com a incorporação de maiores teores de PET e MMT à matriz de HDPE-Verde. Tal

resultado mostra que a nanocarga MMT possui um efeito co-compatibilizante entre as fibras PET e a matriz de HDPE-Verde, levando a um compósito com maior estabilidade térmica.

## Grau de cristalinidade ( $\chi_c$ )

Como no caso dos dados da TMÁX, os valores dos pontos centrais (experimentos 9 e 10), não foram similares, o que era esperado, visto que trata-se da mesma composição. Como não foi possível refazer a análise, a avaliação estatística da análise também foi conduzida sem os pontos centrais, como no caso da análise de TGA.

A Tabela 26 apresenta a significância de cada um dos fatores de entrada, bem como seus efeitos, calculados para um nível de significância de 0,05.

Tabela 26: Tabela de Efeitos dos valores de  $\chi_c$  (R²=94%)

Fator	Efeito	р
(1) Teor de fibras PET (%, m/m)	-1,21475	0,359769
(2) Velocidade de mistura (rpm)	0,00649	0,801368
(3) Teor de MMT (%, m/m)	-0,10458	0,753757
(1) por (2)	0,00144	0,647164
(1) por (3)	0,00755	0,711168
(2) por (3)	-0,00036	0,723462

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor de R<sup>2</sup> é R<sup>2</sup>=0,94, denotando que, aproximadamente, 94% da variabilidade observada pode ser prevista pela equação de regressão proposta para avaliação do conjunto de dados. Ou seja, através do modelo pode-se descrever 94% dos dados na análise experimental.

É possível observar que nenhuma das variáveis de processo estabelecidas teve influência significativa na propriedade **grau de cristalinidade** ( $\chi_c$ ).

Para uma melhor análise acerca dos resultados acima descritos, serão apresentados os gráficos de Pareto (Figura 35) e da superfície de resposta (Figura 36) para a propriedade **grau de cristalinidade** ( $\chi_c$ ).

(1) Teor de PET (%, m/m)
(3) Teor de MMT (%, m/m)
(2) Velocidade de mistura (rpm)
Interação entre 1 e 2
Interação entre 1 e 3
Interação entre 2 e 3

Figura 35: Gráfico de Pareto

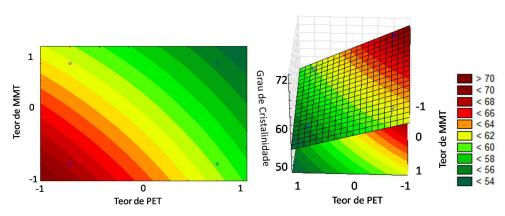


Figura 36: Influência dos fatores de entrada sobre a variável  $\chi_c$ 

Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar da análise estatística não terem sido evidenciadas diferenças significativas na propriedade  $\chi_c$  frente às variáveis de processo analisadas, pode-se observar através das curvas de superfície que, em condições de baixos teores de fibra PET e de MMT, valores de  $\chi_c$  mais elevados são obtidos. Tais resultados mostram que a presença de fibras e nanocarga atuam como barreira, impedindo o crescimento dos cristais da matriz de HDPE-Verde. Este resultado é apoiado pelos trabalhos de LEI e colaboradores (2007), que produziu rHDPE / argila, ENTEZAM e colaboradores (2013), que estudaram PP / PET / argila e CHEN, AHMAD e GAN (2017), analisaram rHDPE/rPET/argila. A argila pode suprimir a cristalização inibindo a mobilidade de cadeias poliméricas através da formação de uma estrutura

semelhante a uma rede (ENTEZAM *et al.*, 2013) (BIZARRIA *et al.*, 2007) . Neste estudo, o último efeito pode ser considerado uma possível causa da reduzida cristalinidade.

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos a partir das curvas de DSC (curvas mostradas no Anexo D), a Tabela 27 resume as propriedades térmicas mais importantes a serem analisadas.

Tabela 27: Resultados de DSC dos materiais obtidos no planejamento de experimentos

	Variáveis Não Codificadas			Pr	oprieda	des térm	icas
Experimento	PET (%, m/m)	Velocidade (RPM)	MMT (%, m/m)	Tc (° <b>C</b> )	Tm (°C)	ΔHm <b>(J/g)</b>	χ <sub>°</sub> (%)
1	10	400	3	118	132	194	58
2	0	400	3	119	132	180	60
3	10	200	3	119	132	180	53
4	0	200	3	119	132	189	63
5	10	400	0	119	132	197	61
6	0	400	0	117	132	203	69
7	10	200	0	119	132	191	59
8	0	200	0	117	132	192	66

Fonte: Elaborado pelo autor

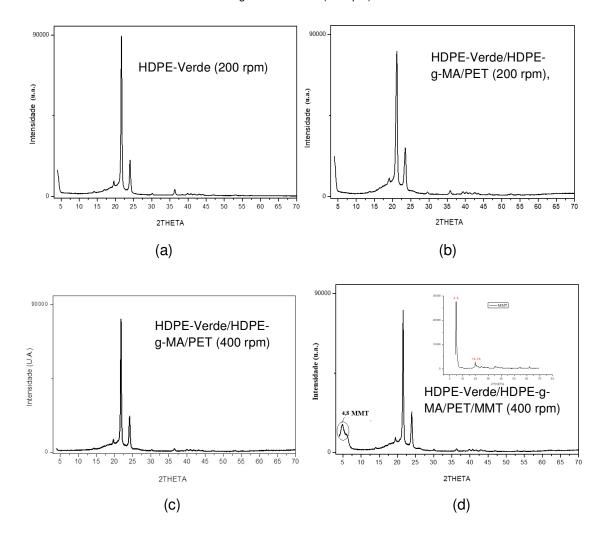
Inicialmente observa-se na Tabela 27 que a adição de fibras PET e nanoargila MMT não influenciam nos valores de Tm e Tc, Também pode ser observado que a incorporação de fibra PET também ocasionou o decréscimo de  $\chi_c$ . Tal comportamento se deve ao fato da presença das fibras dificultarem a aproximação e organização das cadeias poliméricas, diminuindo o valor de  $\chi_c$ , como já

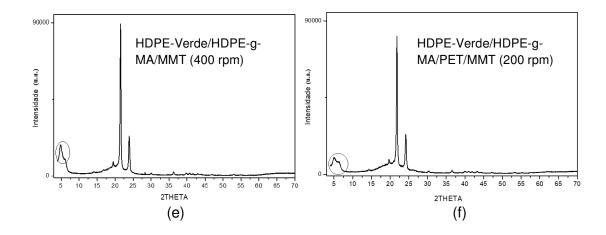
mencionado. Este efeito tende a ser ainda mais evidenciado na presença da nanocarga MMT e na velocidade de processamento mais baixa (200 rpm). Mais uma vez, observa-se o efeito da nanocarga, em conjunto com o HDPE-g-MA, na interação entre a matriz HDPE-Verde e as fibras PET.

## 5.3 AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS POR XRD

## Os difratogramas de XRD são apresentados na Figura 37.

Figura 37: Difratogramas de XRD da nanoargila MMT, (a) HDPE-Verde (200 rpm), da mistura (b) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET (200 rpm), (c) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET (400 rpm) e compósitos (d) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT (400 rpm), (e) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/MMT (400 rpm) e (f) HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT (200 rpm)





Qualitativamente, comparando-se os difratogramas das Figuras 37d e 37e (materiais processados a 400 rpm), pode-se observar que no sistema com a presença concomitante das fibras PET e da nanocarga MMT (Figura 37d), o pico referente à MMT tende a ser menos predominante em relação ao da composição sem a presença da fibra PET (Figura 37e), o que pode ser um indicativo de alguma interação entre a nanocarga, as fibras PET e a matriz HDPE-Verde. Outra observação, é que na composição HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET/MMT (Figura 36f), processada a 200 rpm, o pico referente à MMT é ainda menos pronunciado, sinalizando a possibilidade de uma interação entre as fases (HDPE-Verde e fibras PET) mais eficiente quando o material foi processado na velocidade de 200 rpm. Tal resultado corrobora o que foi sinalizado pelo planejamento de experimentos, onde foi observada uma tendência dos materiais processados na menor velocidade de rotação de rosca apresentarem maior rigidez.

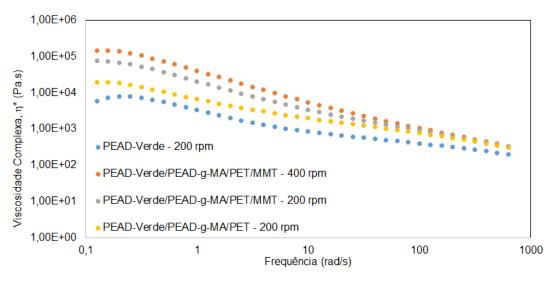
Infelizmente, informações sobre a ocorrência de uma morfologia esfoliada ou intercalada não foi possível de se obter nas análises realizadas. Para uma melhor avaliação novas análises deverão ser conduzidas.colocar o TEM

# 5.4 AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS POR REOLOGIA

A avaliação do efeito da nanocarga MMT como co-compatibilizante do sistema imiscível HDPE-Verde/PET, na presença do compatibilizante tradicional HDPE-g-MA, também foi baseada em dados de reologia oscilatória.

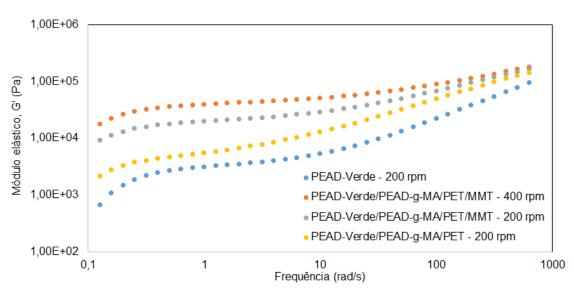
As Figuras 38, 39 e 40 mostram, respectivamente, a variação da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), do módulo elástico (G') e da Tan  $\theta = \left(\frac{G''}{G'}\right)$ .

Figura 38: Variação da viscosidade complexa em função da frequência dos materiais produzidos



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39: Variação do módulo elástico em função da frequência dos materiais produzidos



Fonte: Elaborado pelo autor

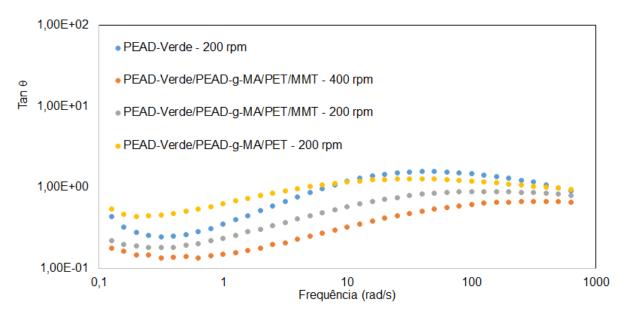


Figura 40: Variação da Tan θ (G"/G') em função da frequência dos materiais produzidos

A Figura 38 mostra que a incorporação das fibras PET à matriz de HDPE-Verde leva a obtenção de uma mistura com maiores valores de  $\eta^*$ . A incorporação da nanocarga MMT à mistura HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET levou a um incremento nos valores da  $\eta^*$ , sugerindo sua ação na co-compatibilização da mistura binária.

A Figura 39 mostra que os materiais com as fibras PET e MMT apresentaram o comportamento elástico mais acentuado, mais uma vez sinalizando o efeito cocompatibilizante da nanocarga no sistema imiscível HDPE-Verde/PET

A Figura 40 também apresenta o mesmo comportamento já descrito, ou seja, os materiais com a adição das fibras PET e MMT foram as que apresentaram menores valores de Tan  $\theta$ , ou seja, foram as composições com maior comportamento elástico.

Segundo estudos já apresentados anteriormente (ENTEZAM *et al.*, 2013) (BIZARRIA *et al.*, 2007), pode-se considerar que a argila possivelmente formou uma estrutura semelhante a uma rede, inibindo a mobilidade de cadeias poliméricas e isso seria uma possível causa para os resultados das propriedades de escoamento (maior comportamento elástico).

#### 6. CONCLUSÃO

Tendo em vista os objetivos estabelecidos e os resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir:

- Conseguiu-se desenvolver uma metodologia de incorporação das fibras PET na matriz HDPE-Verde capaz de manter íntegro o aspecto de fibra dentro da massa fundida;
- Observou-se nas fibras PET o efeito de melhora nas propriedades de rigidez (aumento do módulo de Young, da tensão na ruptura e decréscimo na propriedade de deformação na ruptura);
- Verificou-se que em menor velocidade de mistura houve uma tendência à obtenção de compósitos com propriedades melhoradas;
- Constatou-se que a nanoargila MMT teve um efeito co-compatibilizante na mistura de HDPE/HDPE-g-MA/PET, sinalizado pelo sinergismo dos efeitos nas propriedades de rigidez, estabilidade térmica e maior interação entre as fibras de PET e a matriz HDPE-Verde no sistema contendo a nanocarga MMT; sugerem que a MMT pode ter um efeito co-compatibilizante
- Observou-se, através das micrografias, maior quantidade de vazios na mistura HDPE-Verde/HDPE-g-MA/PET. Já no material com a MMT, um menor número de vazios é observado e, além disso, pontos de ancoramento entre a carga e a matriz foram evidenciados, corroborando as propriedades finais dos compósitos gerados;
- Através da análise do comportamento reológico dos sistemas, notou-se um maior comportamento elástico nos compósitos contendo fibras PET e MMT, sinalizando o efeito co-compatibilizante da nanocarga MMT.
- Não foi possível a obtenção de informações sobre a ocorrência de uma morfologia esfoliada ou intercalada através da análise de difração de raios-X (XRD) realizada, entretanto observou-se que no sistema contendo as fibras PET e a MMT, processado na menor velocidade, o pico referente à MMT apresentouse menos pronunciado, sinalizando uma possível interação entre as fases nessa condição.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uso de diferentes agentes compatibilizantes nas misturas HDPE/PET e compósitos HDPE/MMT/PET;
- Uso de diferentes teores do agente compatibilizante;
- Determinação da possível localização das partículas nas misturas poliméricas através do cálculo do parâmetro de molhabilidade (ψij).
- Melhor avaliação da ocorrência de mecanismos de intercalação ou esfoliação da MMT nas misturas através da análise de XRD.

### REFERÊNCIAS

- ABREU, A. S.; OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V. Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 104, p. 277–285, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.006">http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.006</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- ALEXANDRESCU, L.; SÖNMEZ M.; GEORGESCU, M.; NIŢUICĂ, M.; FICAI, A.; TRUSCA, R.; GURĂU, D. Polymer nanocomposites PE/PE-g-MA/EPDM/nanoZnO and TiO 2 dynamically crosslinked with sulphur and accelerators. **Procedia Structural Integrity**, [S.I.], v. 5, p. 667–674, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2017.07.040">http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2017.07.040</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- ALMEIDA, F. De; CORREIA, A.; SILVA, E. C.; LOPES, C.; SILVA, F.J.G. Compatibilization effect of organophilic clays in PA6/PP polymer blend. **Procedia Manufacturing**, [S.I.], v. 17, p. 1154–1161, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.016">https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.016</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- AWAD, A. H.; EL-WAHAB, A. A. A.; EL-GAMSY, R.; ABDEL-LATIF, M. H. A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust. **Ain Shams Engineering Journal**, [S.I.], 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.005">https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.005</a>. Acesso em: 23 mar 2019.
- BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, E. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Effects of the thermal history on thermal properties of polymers: An experiment for thermal analysis education. **Quimica Nova**, [S.I.], v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011001000016>. Acesso em: 23 mar 2018.
- BIZARRIA, M. T., GIRALDI, A. L., DE CARVALHO, C. M., VELASCO, J. I., D'ÁVILA, M. A. and MEI, L. H. Morphology and thermomechanical properties of recycled PET–organoclay nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.**, [S.I.], v.104, p. 1839-1844, 2007. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1002/app.25836>. Acesso em: 23 mar 2018.
- BORAH, J.S.; KARAK, N.; CHAKI, T.K. Effect of organoclay platelets on morphology and properties of LLDPE/EMA blends. **Materials Science and Engineering: A**, [S.I.], v. 528, n. 6, p. 2820–2830, 15 mar. 2011. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509310014747">https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509310014747</a>. Acesso em: 26 jul. 2019.
- CALADO, V.; Treinamento em Estatística Básica, STATSOFT South America, 4ª. edição, 2009. Acesso em: 23 mar 2018
- CANTO, L. B. Aspects regarding the efficiency of nanosilica as an interfacial compatibilizer of a polypropylene/ethylene vinyl-acetate immiscible blend. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 73, n. November 2018, p. 135–142, 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.11.012">https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.11.012</a>. Acesso em: 23 mar 2019.

- CHEN, R. S.; AHMAD, S.;GAN, S.; AB GHANI, M. H.; SALLEH, M. N. Effects of compatibilizer, compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 132, n. 29, p. 1–9, 2015. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1002/app.42287">https://doi.org/10.1002/app.42287</a> . Acesso em: 23 mar 2018.
- CHEN, R. S.; AHMAD, S.; GAN, S. Characterization of recycled thermoplastics-based nanocomposites: Polymer-clay compatibility, blending procedure, processing condition, and clay content effects. **Composites Part B: Engineering**, [S.I.], v. 131, p. 91–99, 15 dez. 2017. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816322077">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816322077</a>>. Acesso em: 22 ago. 2019.
- CUADRI, A. A.; MARTÍN-ALFONSO, J. E. The effect of thermal and thermo-oxidative degradation conditions on rheological, chemical and thermal properties of HDPE. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 141, p. 11–18, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.005</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- DE OLIVEIRA, A. G.; SILVA, A. L. N.; SOUSA, A. M. F., LEITE, M. C. A. M.; JANDORNO, J. C.; ESCÓCIO, V.A. Composites based on green high-density polyethylene, polylactide and nanosized calcium carbonate: Effect of the processing parameter and blend composition. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 181, p. 344–351, 15 set. 2016. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416304837">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416304837</a>. Acesso em: 25 jul. 2019.
- DING, Y.; LU, B.; WANG, P.; WANG, G.; JI, J. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], 2017. Disponível em: <a href="http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391017303555">http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391017303555</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- DO NASCIMENTO, E. M.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Effect of thermal treatment on impact resistance and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [S.I.], v. 91, p. 228–234, 2016. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.040>. Acesso em: 23 mar 2018.
- ENTEZAM, M.; KHONAKDAR, H. A.; YOUSEFI, A. A.; JAFARI, S. H.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. On nanoclay localization in polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties. **Materials & Design**, [S.I.], v. 45, p. 110–117, 1 mar. 2013. Disponível em:
- <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912005900">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912005900</a>. Acesso em: 22 ago. 2019.

- FEKETE, E.; FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 41, n. 4, p. 727–736, 2005. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.038">https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.038</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTÉ, J.-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. **Polymer**, [S.I.], v. 50, n. 6, p. 1333–1350, 6 mar. 2009. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108010847">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108010847</a>>. Acesso em: 25 jul. 2019.
- FILIPPONE, G.; DINTCHEVA, N. T.; LA MANTIA, F. P.; ACIERNO, D. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends Effect of filler content and polymer matrix composition. **Polymer**, [S.I.], v. 51, n. 17, p. 3956–3965, 2010. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.044">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.044</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- FIORENTINO, B.; FULCHIRON, R.; BOUNOR-LEGARÉ, V.; MAJESTÉ, J.-C.; LEBLOND, J. C.; DUCHET-RUMEAU, J. Chemical modification routes of synthetic talc: Influence on its nucleating power and on its dispersion state. **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 109–110, p. 107–118, 2015. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.026">https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.026</a> > Acesso em: 23 mar 2018.
- FORTELNÝ, I.; JOSEF, J. Analysis of the effect of block copolymers on interfacial tension in immiscible polymer blends. **Polymer**, [S.I.], v. 150, p. 380–390, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.041 >. Acesso em: 23 mar 2018.
- HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F.; KO, Y. G. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. **Materials Letters**, [S.I.], v. 164, p. 409–412, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.029">http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.029</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- HONG, S. G; HUANG, S. C. Crystallization properties of polyhydroxybutyrate with modified silicas. **J. Polym. Res.**, [S.I.], v.22, p. 61-70, 2015. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-015-0706-6">https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-015-0706-6</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- HRNJAK-MURGIĆ, Z.; JELCIC, Z.; KOVACEVIC, V.; MLINAC-MIŠAK, M.; JELENČIĆ, J. Molecular and morphological characterization of immiscible SAN/EPDM blends filled by nano filler. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.I.], v. 287, n. 10, p. 684–692, 2002. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1002/1439-2054(200210)287:10<684::AID-MAME684>3.0.CO;2-3>. Acesso em: 23 mar 2018.">Acesso em: 23 mar 2018.</a>

- HUITRIC, J.; VILLE, J.; MEDERIC, P.; AUBRY, T. Solid-state morphology, structure, and tensile properties of polyethylene/polyamide/nanoclay blends: Effect of clay fraction. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 58, p. 96–103, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.020">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.020</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- JALALI DIL, E.; VIRGILIO, N.; FAVIS, B. D. The effect of the interfacial assembly of nano-silica in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends on morphology, rheology and mechanical properties. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 85, p. 635–646, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.022">http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.022</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. **New York: John Wiley & sons, Inc**. 1996. 403 p. (Chemical Analysis, v.138). Disponível em: < https://doi.org/10.1002/9781118520994.ch3>. Acesso em: 23 mar 2018.
- JOSE, S.; THOMAS, S.; PARAMESWARANPILLAI, J.; APREM, A. S.; KARGER-KOCSIS, J. Dynamic mechanical properties of immiscible polymer systems with and without compatibilizer. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 44, p. 168–176, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.04.008">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.04.008</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- \_\_\_\_\_. Mechanical and dynamic mechanical properties of polyolefin blends: Effect of blend ratio and copolymer monomer fraction on the compatibilisation efficiency of random copolymers. **Journal of Polymer Research**, [S.I.], v. 20, n. 12, 2013. Disponível em: < https://doi.org/10.1007/s10965-013-0303-5>. Acesso em: 23 mar 2018.
- KATIYAR, J. K.; SINHA, S. K.; KUMAR, A. Friction and wear durability study of epoxy-based polymer (SU-8) composite coatings with talc and graphite as fillers. **Wear**, [S.I.], v. 362–363, p. 199–208, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.011">http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.011</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- KRÁČALÍK, M; STUDENOVSKÝ, M; MIKEŠOVÁ, J.; KOVÁŘOVÁ, J.; SIKORA, A.; THOMANN, R.; FRIEDRICH, C. Recycled PET-organoclay nanocomposites with enhanced processing properties and thermal stability. **J. Appl. Polym. Sci.**, [S.I.], v.106, n.3, p. 2092-2100, 2007. Disponível em: < https://doi.org/10.1002/app.26858>. Acesso em: 23 mar 2018
- KUSUKTHAM, B.; TEERANACHAIDEEKUL, P. Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Modified Calcium Silicate Composites. **Silicon**, [S.I.], v. 6, n. 3, p. 179–189, 2014. Disponível em: < https://doi.org/10.1007/s12633-014-9204-4>. Acesso em: 23 mar 2018.
- LAN, C. H.; SUN, Y. M.. Influence of the surface properties of nano-silica on the dispersion and isothermal crystallization kinetics of PHB/silica nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 199, p. 88–97, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.044">http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.044</a>. Acesso em: 23 mar 2018.

- LEI, Y.; WU, Q.; CLEMONS, C. M.; YAO, F.; XU, Y. Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.106, p. 3958-3966, 2007. Disponível em: < https://doi.org/10.1002/app.27048>. Acesso em: 23 mar 2018.
- LIN, Y.; CHEN, H.; CHAN, C. M.; WU, J. Nucleating effect of calcium stearate coated CaCO3 nanoparticles on polypropylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 354, n. 2, p. 570–576, 2011. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.069">http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.069</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 135, p. 79–85, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.074">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.074</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- MAZINANI, S.; DARVISHMANESH, S.; RAMAZANI, R.; BRUGGEN, B. V. Miscibility of polyimide blends: Physicochemical characterization of two high performance polyimide polymers. **Reactive and Functional Polymers**, [S.I.], v. 111, p. 88–101, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.12.010">http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.12.010</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- MEWIS, J.; JANSSEUNE, T. Rheology and morphology of concentrated immiscible polymer blends. **Korea-Australia Rheology**, [S.I.], v. 13, n. 4, p. 189–196, 2001. Disponível em: <a href="http://www.rheology.or.kr/pdf/13-4(3).pdf">http://www.rheology.or.kr/pdf/13-4(3).pdf</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- OCK, h. G.; KIM, D. H.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; MAIA, J.M. Effect of organoclay as a compatibilizer in poly(lactic acid) and natural rubber blends. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 76, p. 216–227, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.042">http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.042</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.
- OMONOV, T.S.; HARRATS, C.; MOLDENAERS, P., GROENINCKX, G. Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios. **Polymer**, [S.I.], v. 48, n. 20, p. 5917–5927, 21 set. 2007. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107007926">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107007926</a>. Acesso em: 25 jul. 2019.
- PALACIOS, J. K.; SANGRONIZ, A.; EGUIAZABAL, J. I.; ETXEBERRIA, A.; MÜLLER, A. J. Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 85, p. 532–552, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.010">http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.010</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- PANAYIOTOU, C. Polymer-polymer miscibility and partial solvation parameters. **Polymer (United Kingdom)**, [S.I.], v. 54, n. 6, p. 1621–1638, 2013. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.028">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.028</a>>. Acesso em: 23 mar 2018

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC / NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.I.], v. 16, n. 3, p. 174–181, 2006. Disponívem em: <a href="http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300005">http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300005</a>>. Acesso em: 23 mar 2018

QUIROZ-CASTILLO, J. M.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, D. E.; GRIJALVA-MONTEVERDE, H.; CASTILLO-CASTRO, T.; PLASCENCIA-JATOMEA, M.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; HERRERA-FRANCO, P. J. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 101, n. 1, p. 1094–1100, 2014. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.052">http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.052</a>>. Acesso em: 23 mar 2018

RIGOUSSEN, A.; VERGE, P.; RAQUEZ, J. M.; HABIBI, Y.; DUBOIS, P. In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA/ABS immiscible blends by reactive extrusion. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 93, n. May, p. 272–283, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymi.2017.06.004">http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymi.2017.06.004</a>. Acesso em: 23 mar 2018

ROUSE, S.; HAYES, P.; DAVIES, I. M.; WILDING, T. A. Offshore pipeline decommissioning: Scale and context. **Marine Pollution Bulletin**, [S.I.], v. 129, n. 1, p. 241–244, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.041">https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.041</a>. Acesso em: 23 mar 2018.

SHOKOOHI, S.; AREFAZAR, A. A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters.**Polym. Adv. Technol**., [S.I.], v.20, p. 433-447, 2009. Disponível em:< https://doi.org/10.1002/pat.1310>. Acesso em: 23 mar 2018

SILVA, A. L. N. Estudo de misturas à base de polipropileno e elastômero EPDM. 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995. Acesso em: 23 mar 2018.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [S.I.], v. 36, n. 9, p. 1254–1276, 2011. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003">http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003</a>. Acesso em: 23 mar 2018

SUNDARARAJ, U. Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**, [S.I.], n. 2006, p. 133–164, 2006. Disponível em: <a href="https://www.taylorfrancis.com/books/e/9780429115486/chapters/10.1201/9781420026542-4">https://www.taylorfrancis.com/books/e/9780429115486/chapters/10.1201/9781420026542-4</a>>. Acesso em: 23 mar 2018.

- TAGUET, A.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 39, n. 8, p. 1526–1563, 1 ago. 2014. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670014000409">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670014000409</a>. Acesso em: 26 jul. 2019.
- TAHERI-BEHROOZ, F.; MEMAR MAHER, B.; SHOKRIEH, M. M. Mechanical properties modification of a thin film phenolic resin filled with nano silica particles. **Computational Materials Science**, [S.I.], v. 96, n. PB, p. 411–415, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.08.042">http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.08.042</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- VERMA, G. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 129, p. 260–270, 1 abr. 2019. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018303722?via%3Dihub#!>. Acesso em: 24 jul. 2019.
- WANG, D.; YANG, B.; CHEN, Q. T.; SU, L. F.; CHEN, P.; ZHENG, Z. Z.; MIAO, J. B.; QIAN, J. S.; XIA, R.; SHI, Y. A facile evaluation on melt crystallization kinetics and thermal properties of low-density polyethylene (LDPE)/Recycled polyethylene terephthalate (RPET) blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S.I.], v. 2, n. 3, p. 126–135, 1 jul. 2019. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504819300120">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504819300120</a>. Acesso em: 7 ago. 2019.
- WEI, Q.; WANG, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; CHEN, X. Investigating the properties and interaction mechanism of nano-silica in polyvinyl alcohol/polyacrylamide blends at an atomic level. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.I.], v. 75, n. July, p. 529–537, 2017. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.027">http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.027</a>>. Acesso em: 7 ago. 2019.
- YANG, J.; QI, X.; ZHANG, N.; HUANG, T.; WANG, Y. Carbon nanotubes toughened immiscible polymer blends. **Composites Communications**, [S.I.], v. 7, n. January, p. 51–64, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.12.010">https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.12.010</a>. Acesso em: 23 mar 2018
- ZHANG, M.; HUANG, Y.; KONG, M.; ZHU, H.; CHEN, G.; YANG, Q. Morphology and rheology of poly(I-lactide)/polystyrene blends filled with silica nanoparticles. **Journal of Materials Science**, [S.I.], v. 47, n. 3, p. 1339–1347, 2012. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-011-5908-7">https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-011-5908-7</a>. Acesso em: 23 mar 2018.
- ZHANG, Z.; WANG, C.; MAI, K. Reinforcement of recycled PET for mechanical properties of isotactic polypropylene. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S.I.], v. 2, n. 2, p. 69–76, 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.02.001">https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.02.001</a>. Acesso em: 23 mar 2018.

ZHAO, G.; WANG, T.; WANG, Q.. Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 258, n. 8, p. 3557–3564, 2012. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.113">http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.113</a>. Acesso em: 23 mar 2018.

APÊNDICE A – Gráficos valores preditos versus variação dos resíduos para análise da Homoscedasticidade e Histogramas com testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise da normalidade de resíduos

VALORES PREDITOS

Figura 41: Gráfico dos valores do Módulo de Young: valores preditos versus variação dos resíduos

Figura 42: Gráfico dos valores de Tensão no Escoamento: valores preditos versus variação dos resíduos

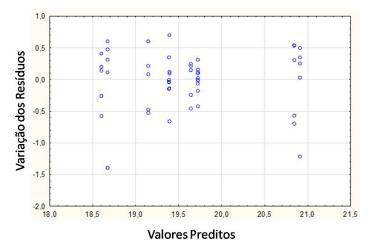


Figura 43: Gráfico dos valores de Deformação no Escoamento: valores preditos versus variação dos resíduos

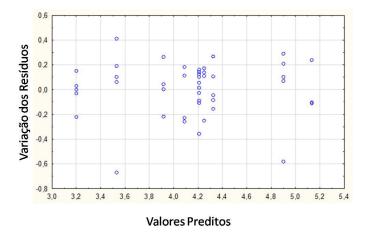
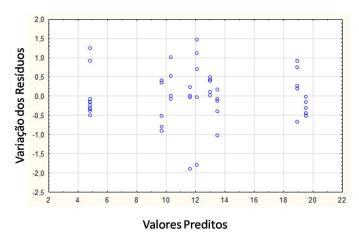


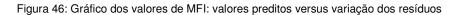
Figura 44: Gráfico dos valores de Tensão na ruptura: valores preditos versus variação dos resíduos

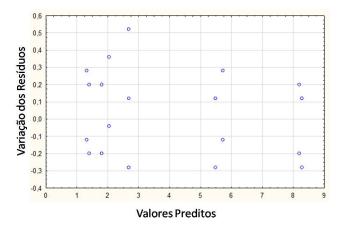


Variação dos Resíduos -50 -100 -150 -200 -100

Figura 45: Gráfico dos valores de Deformação na ruptura: valores preditos versus variação dos resíduos

**Valores Preditos** 

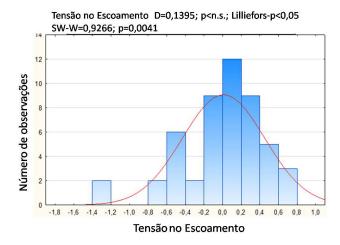




Módulo de Young: D=0,1341; p< n.s; Lilliefors-p<0,05; SW-W=0,9524; p=0,0429

Figura 47: Histograma Módulo de Young





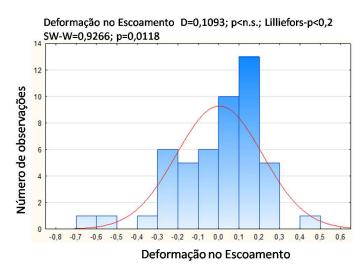
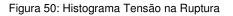
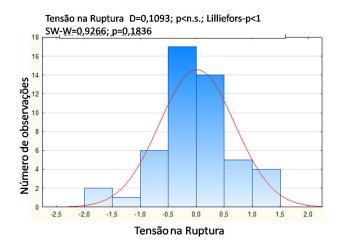


Figura 49: Histograma Deformação no escoamento





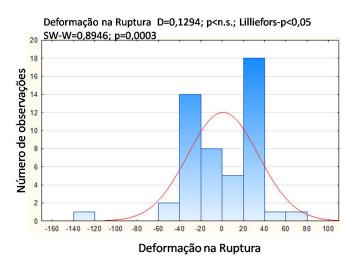
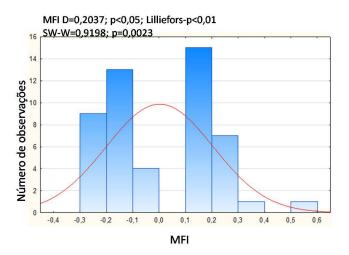


Figura 51: Histograma Deformação na Ruptura

Figura 52: Histograma MFI



## APÊNDICE B – MICROGRAFIAS SEM

Figura 53: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 1 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)

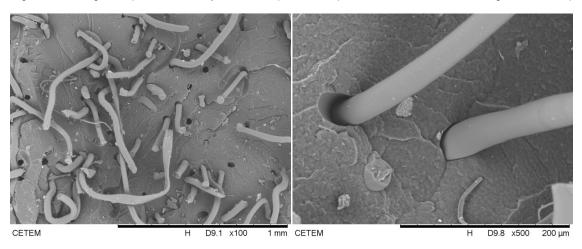
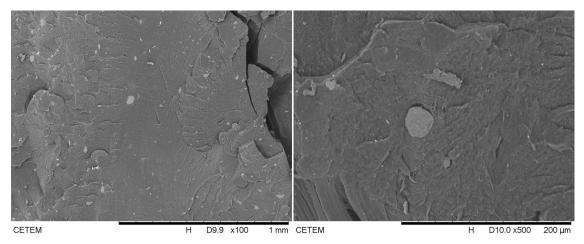


Figura 54: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 2 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)



Figura~55:~Micrografias~(x100,~x500,~respectivamente)~do~EXP~3~(HDPE+10PET+~3MMT+HDPE-g-MA~200RPM)

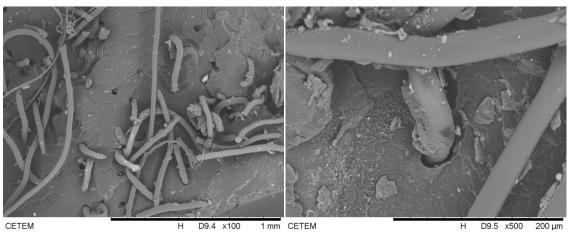


Figura 56: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 4 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)

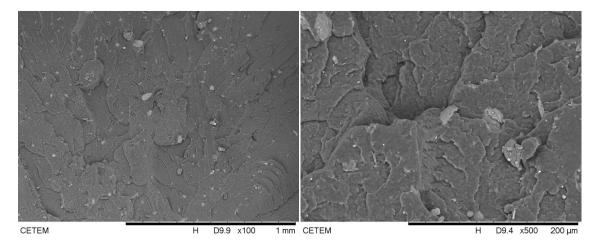


Figura 57: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 5 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 400RPM)

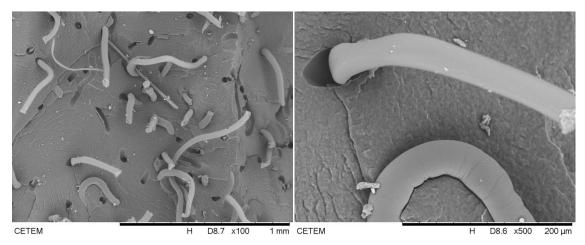
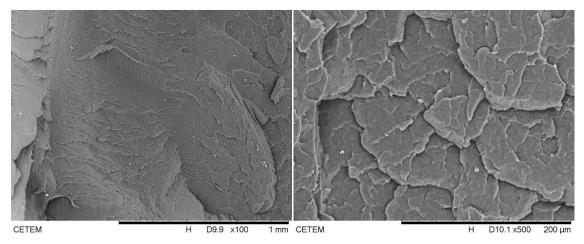


Figura 58: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 6 (HDPE 400RPM)



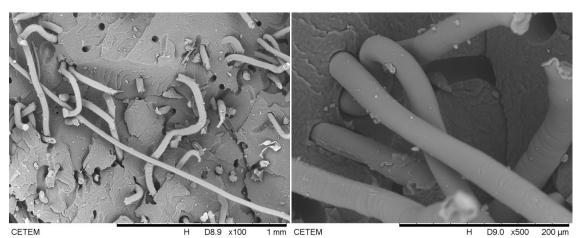
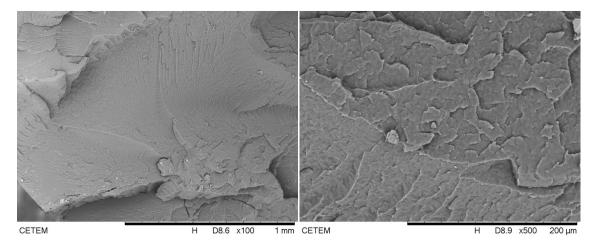
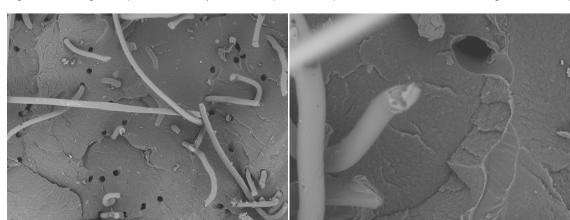


Figura 59: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 7 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 200RPM)

Figura 60: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 8 (HDPE 200RPM)



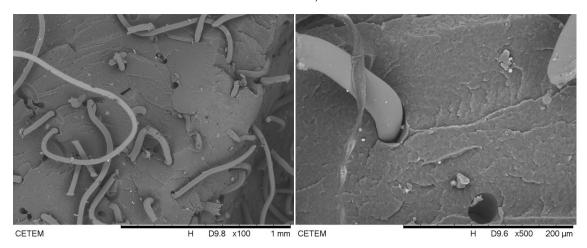


1 mm CETEM

CETEM

Figura 61: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 9 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)

Figura 62: Micrografias (x100, x500, respectivamente) do EXP 10 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)



## APÊNDICE C – TGA

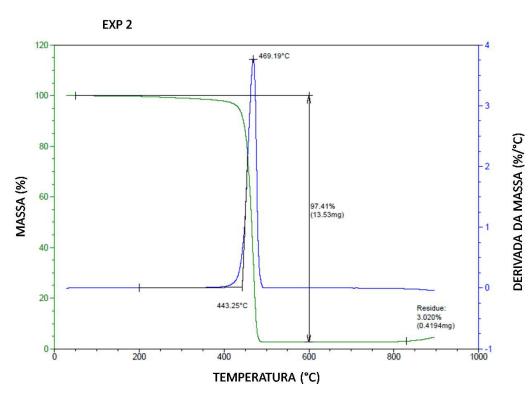
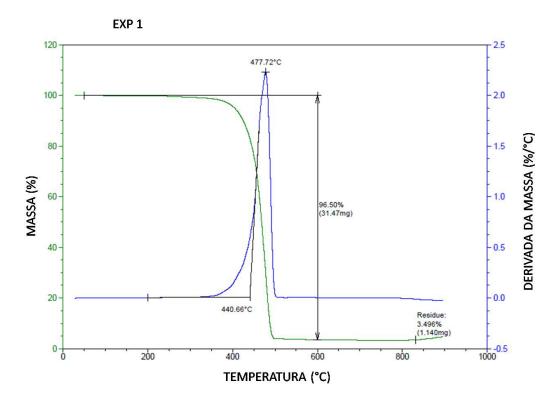


Figura 63: Curvas TGA EXP 1 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)

Figura 64: Curvas TGA EXP 2 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM



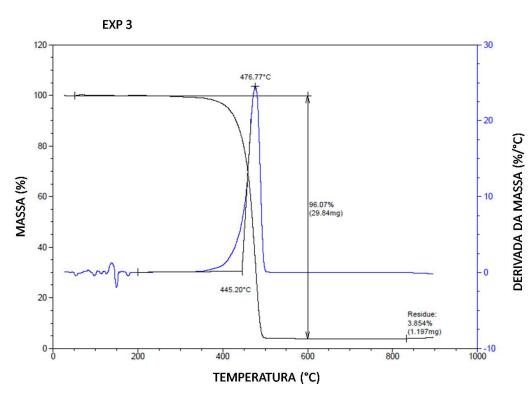
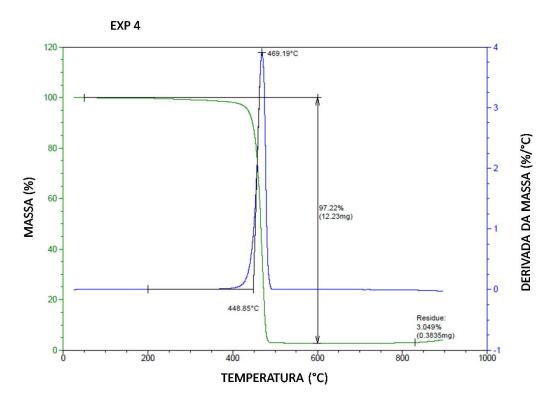


Figura 65: Curvas TGA EXP 3 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)

Figura 66: Curvas TGA EXP 4 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)



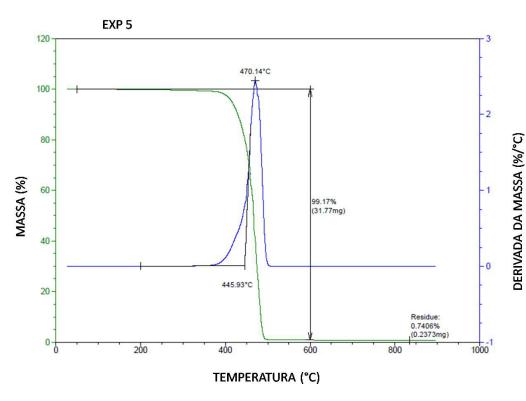
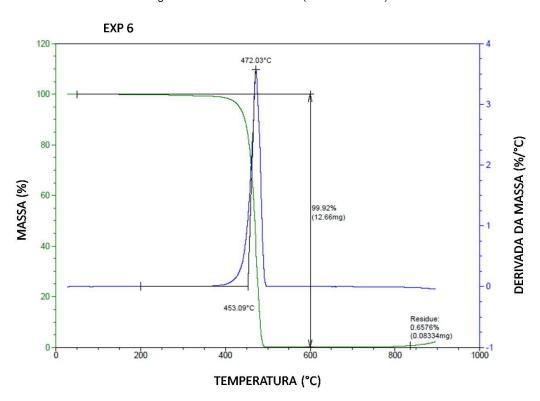


Figura 67: Curvas TGA EXP 5 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 400RPM)





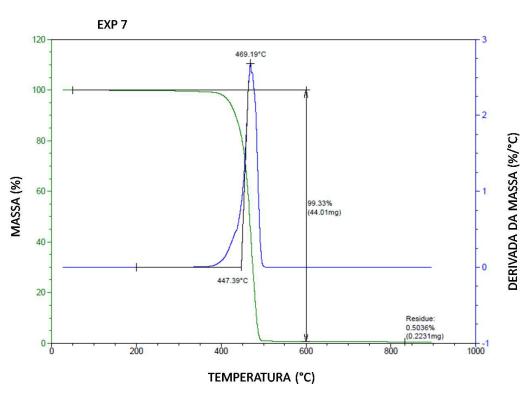
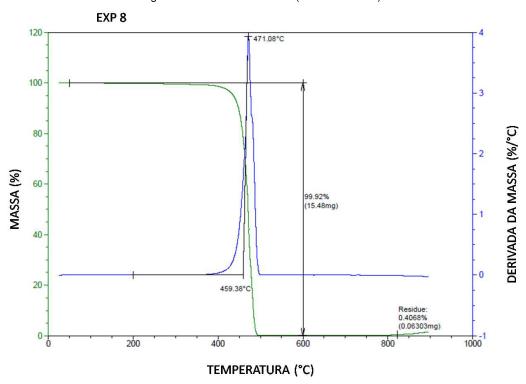


Figura 69: Curvas TGA EXP 7 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 200RPM)





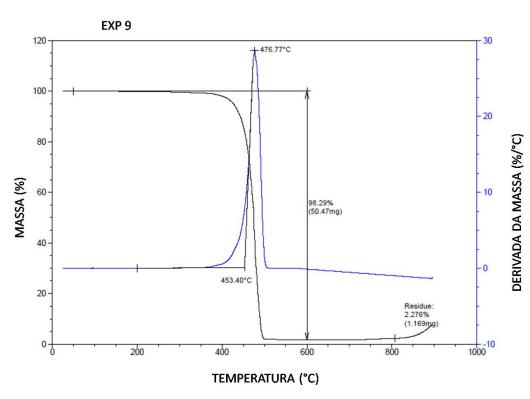
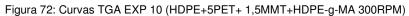
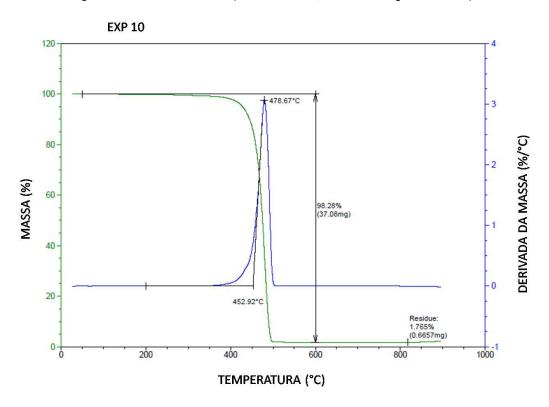


Figura 71: Curvas TGA EXP 9 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)





## APÊNDICE D – DSC

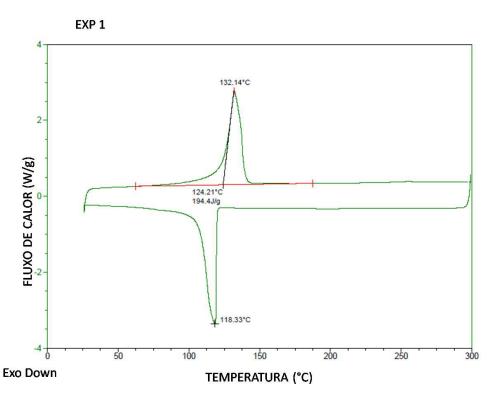
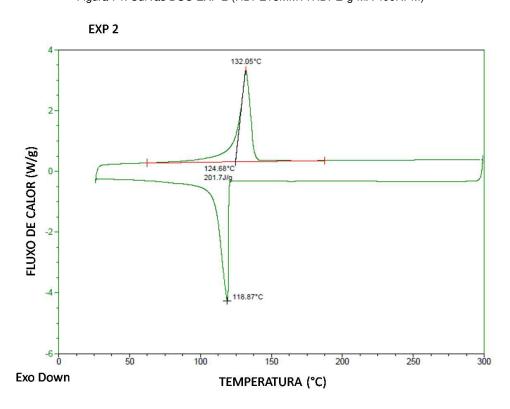


Figura 73: Curvas DSC EXP 1 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)

Figura 74: Curvas DSC EXP 2 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 400RPM)



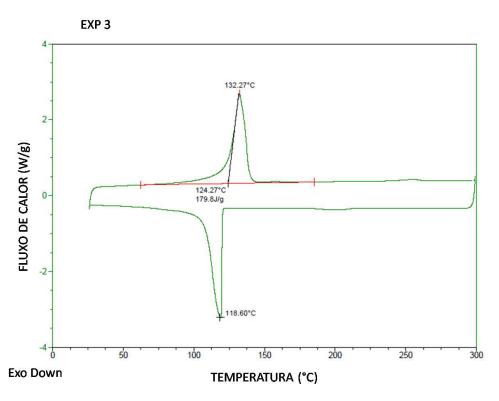
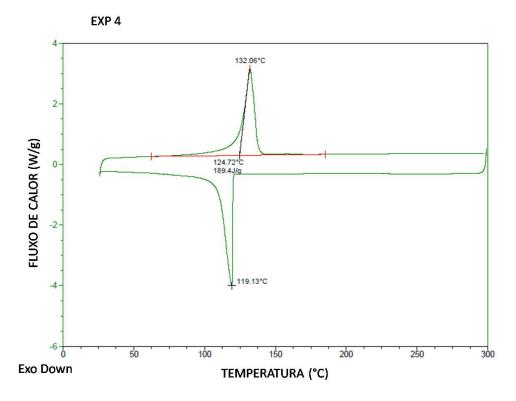


Figura 75: Curvas DSC EXP 3 (HDPE+10PET+ 3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)

Figura 76: Curvas DSC EXP 4 (HDPE+3MMT+HDPE-g-MA 200RPM)



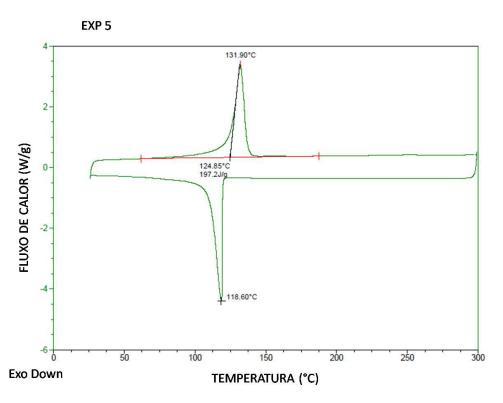
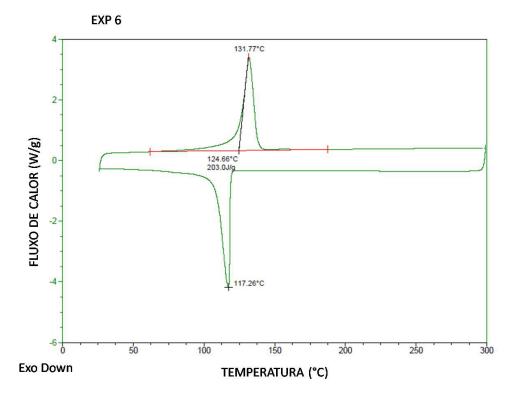


Figura 77: Curvas DSC EXP 5 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 400RPM)





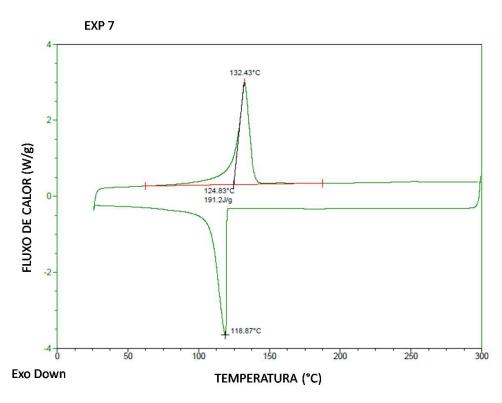
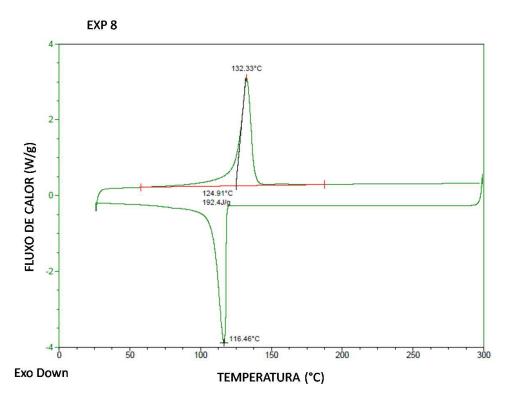


Figura 79: Curvas DSC EXP 7 (HDPE+10PET+ HDPE-g-MA 200RPM)

Figura 80: Curvas DSC EXP 8 (HDPE 200RPM)



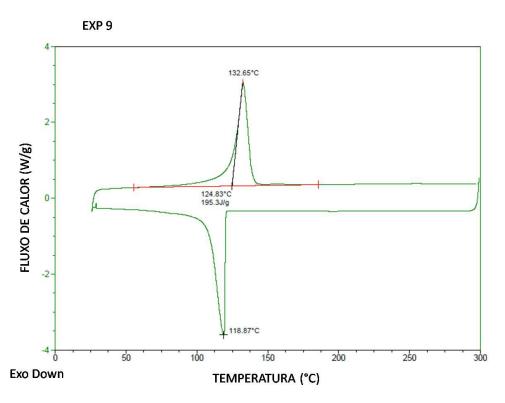


Figura 81: Curvas DSC EXP 9 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)

Figura 82: Curvas DSC EXP 10 (HDPE+5PET+ 1,5MMT+HDPE-g-MA 300RPM)

