

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

**Akidauana Dandara Brito de Oliveira**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE BLENDA DE POLIETILENOS DE FONTE  
RENOVÁVEL: CORRELAÇÃO COM A ESTRUTURA MOLECULAR**

Campina Grande – PB

2019

**Akidauana Dandara Brito de Oliveira**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE BLENDA DE POLIETILENOS DE FONTE  
RENOVÁVEL: CORRELAÇÃO COM A ESTRUTURA MOLECULAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

**Orientador externo:** Dr. Pankaj Agrawal

Agência Financiadora: (CAPES)

Campina Grande – PB

2019

O48p

Oliveira, Akidauana Dandara Brito de.

Propriedades reológicas de blendas de polietilenos de fonte renovável : correlação com a estrutura molecular / Akidauana Dandara Brito de Oliveira. - Campina Grande, 2019.

128 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Dr. Pankaj Agrawal.

Referências.

1. Biopolietileno. 2. Blendas Poliméricas. 3. Propriedades Reológicas. 4. Instabilidades de Fluxo. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Agrawal, Pankaj. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

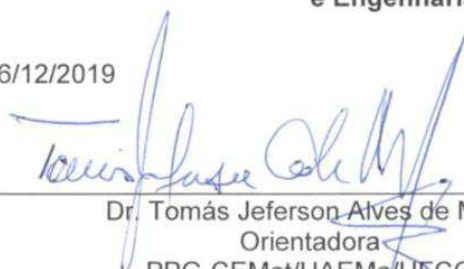
- Engenharia de Materiais pela UFCG (2012).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015).
- Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pela Faculdade Maurício de Nassau-NASSAU (2018).

AKIDAUANA DANDARA BRITO DE OLIVEIRA

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE BLENDS DE POLIETILENOS DE FONTE  
RENOVÁVEL: CORRELAÇÃO COM A ESTRUTURA MOLECULAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de **Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 06/12/2019



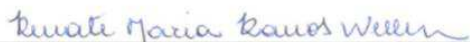
---

Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. Pankaj Agrawal  
Orientador Externo  
PNPD/PPGCEMAT/UFCG



---

Dr.ª Renate Maria Ramos Wellen  
Examinadora Interna  
CGEMAT/UFPB



---

Dr.ª Edcleide Maria Araújo  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr.ª Rafaela Reis de Arimatéia  
Examinadora Externa  
LTM/UAEMa/UFCG



---

Dr. Gustavo de Figueiredo Brito  
Examinador Externo  
DDESIGN/UFPB

*Aos meus pais, Edite e Paulo (in memoriam), minha infinita gratidão.*

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, por traçar toda minha história e cada passo da minha vida para alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos. Sem Ele, eu nada seria.

Ao meu pai (in memoriam) e minha mãe Edite, por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, pela dedicação total em prol do meu crescimento pessoal e profissional, bem como da minha educação.

À minha irmã Egina que mesmo com algumas limitações está sempre em oração por minhas causas e conquistas.

À minha madrinha Maria “Mãe Bui” que está sempre presente na minha vida, aconselhando e me passando toda sua sabedoria e paciência.

Ao meu namorado Pedro, por toda dedicação, paciência, incentivo e companheirismo de vida.

Ao professor Tomás Jeferson Alves de Mélo, meu orientador desde o início do curso, pelo apoio, companheirismo, confiança, respeito, amizade e principalmente por todos os ensinamentos ao longo desses anos.

Ao meu orientador externo e amigo Pankaj Agrawal, por todo companheirismo, paciência, questionamentos, ensinamentos e por ser peça fundamental para a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa “Processamento e Reologia de Polímeros” por toda ajuda e aprendizado. Somos bons, mas somos ainda melhores quando temos uma equipe totalmente do bem e acolhedora.

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

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



## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento reológico de blendas de biopolietileno de alta densidade/biopolietileno linear de baixa densidade (BioPEAD/BioPELBD), contendo 0-100% de BioPELBD, em baixas e altas taxas de cisalhamento e correlacionar os resultados com a estrutura molecular dos polímeros individuais. Foi observado por meio das curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) que a viscosidade do BioPELBD, em baixas frequências é bem superior à do BioPEAD, o que pode ser atribuído à maior massa molar do BioPELBD além do mesmo possuir ramificação  $\alpha$ -oleofínica do tipo 1-buteno. Houve o aumento da viscosidade da blenda BioPEAD/BioPELBD com o aumento do teor de BioPELBD. Por meio das curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) vs  $\omega$ , coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ) vs  $\omega$  e de espectro de relaxação foi observado em baixas frequências que o BioPELBD é mais elástico que o BioPEAD e apresentou tempo de relaxação maior. Para as blendas BioPEAD/BioPELBD houve aumento monotônico do  $G'$  e redução da inclinação de  $\tan \delta$  com o aumento da concentração de BioPELBD, indicando um comportamento mais elástico e resultando em tempos de relaxação maiores. As curvas Cole-Cole (viscosidade imaginária –  $\eta''$  vs viscosidade real –  $\eta'$ ), Han ( $G'$  vs módulo de perda –  $G''$ ) e van-Gurp Palmen (ângulo de fase -  $\delta$  vs módulo complexo  $G^*$ ) sugerem que as fases de BioPEAD e BioPELBD são possivelmente miscíveis no estado fundido. Foi observado que os polímeros BioPEAD e BioPELBD além das blendas BioPEAD/BioPELBD obedecem ao princípio da superposição tempo-temperatura. Blendas BioPEAD/BioPELBD com maiores concentrações de BioPEAD apresentaram menor inchamento do extrudado e menos instabilidade de fluxo. Com base nos resultados foi observado que há uma forte dependência das propriedades reológicas das blendas em relação à estrutura molecular dos polímeros individuais e que as blendas com maiores teores de BioPEAD apresentaram uma melhor processabilidade em elevadas taxas de cisalhamento.

**Palavras-chave:** Biopolietileno; blendas poliméricas; propriedades reológicas; instabilidades de fluxo.

## ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the rheological behavior of high density biopolyethylene/linear low density linear biopolyethylene (BioHDPE/BioLLDPE) blends, containing 0-100% of BioLLDPE, at low and high shear rates and to correlate the results with the molecular structure of individual polymers. It was observed from complex viscosity curves ( $\eta^*$ ) as a function of angular frequency ( $\omega$ ) that the viscosity of BioLLDPE, at low frequencies, is much higher than that of BioHDPE, which can be attributed to the higher molar mass of BioLLDPE besides it has  $\alpha$ -oleophilic branching of 1-butene type. The viscosity of the BioHDPE/BioLLDPE blend increased with the increase of BioLLDPE content. Through the storage modulus ( $G'$ ) vs  $\omega$ , damping factor ( $\tan \delta$ ) vs  $\omega$  and spectrum relaxation plots it was observed, at low frequencies, that BioLLDPE is more elastic than BioHDPE and presented longer relaxation time. For BioHDPE /BioLLDPE blends there was a monotonic increase of  $G'$  and reduction of  $\tan \delta$  slope with increasing BioLLDPE concentration, indicating a more elastic behavior and resulting in longer relaxation times. Cole-Cole (imaginary viscosity -  $\eta''$  vs real viscosity -  $\eta'$ ), Han ( $G'$  vs loss modulus -  $G''$ ) and van-Gurp Palmen (phase angle -  $\delta$  vs complex modulus  $G^*$ ) plots suggest that the BioHDPE and BioLLDPE are possibly miscible in the molten state. It was observed that the BioHDPE and BioLLDPE polymers in addition to the BioHDPE/ BioLLDPE blends obey the principle of time-temperature superposition. BioHDPE/ BioLLDPE blends with higher BioHDPE concentrations showed less extrudate swelling and less flow instability. Based on the results it was observed that there is a strong dependence of the rheological properties of the blends on the molecular structure of the individual polymers and that the blends with higher contents of BioHDPE presented better processability at the high shear rates.

**Keywords:** Biopolyethylene, polymer blends, rheological properties, flow instability.

## PUBLICAÇÕES

Oliveira, A. D. B.; Freitas, D. M. G.; Araújo, J. P.; Cavalcanti, S. N.; Câmara, D. S.; Agrawal, P.; Mélo, T. J. A. HDPE/LLDPE blends: rheological, thermal, and mechanical properties. **Materials Research Innovations**, v. 24, p. 1-6, 2019. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1655623>

Freitas, D. M. G.; Oliveira, A. D. B.; Agrawal, Pankaj; Mélo, T. J. A. Comportamento reológico de blendas de polietilenos de fonte renovável em baixas e altas taxas de deformação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFMG)**, v. 14, p. 43-48, 2019.

Oliveira, A. D. B.; Freitas, D. M. G.; LIMA, J. C. DA C.; Agrawal, P.; Mélo, T. J. A. **Comportamento viscoelástico de blendas de BioPEAD/BioPELBD**. In: 4º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, Natal-RN 2018.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da estrutura do Polietileno de alta densidade (PEAD) (Coutinho, F. M. B <i>et al.</i> , 2003). .....	23
Figura 2- Representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade (PELBD). .....	23
Figura 3- Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível. (Nascimento, Lima et al. 2013)	28
Figura 4- Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas. (Civiero, 2006) .....	29
Figura 5- Esquema representativo da geometria placa-placa em Reometria de placas paralelas. ....	32
Figura 6- Módulo de Armazenamento ( $G'$ ) e módulo de Perda ( $G''$ ) em blendas PELBD/PEBD (LLDPE/LDPE), (a) e (b) respectivamente. Fonte: Wagner et. al., 2004. ....	34
Figura 7- relação entre $G^*$ e seus componentes. Fonte: Osswald & Rudolph, 2015.	35
Figura 8- (a) Curvas Cole-Cole e (b) Curvas Han em blendas de PEAD/PELBD. Fonte: (Shen, G. <i>et al.</i> , 2013). (H significa a porcentagem de PEAD na blenda). ....	37
Figura 9- Efeito do tempo de relaxação na matriz de uma blenda a partir da curva Cole-Cole. Fonte: (Xu <i>et al.</i> , 2014). ....	37
Figura 10- Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura. Fonte: (Bretas e Dávila, 2010). ....	38
Figura 11- Esquema representativo de um reômetro capilar. Fonte: (Alves, 2013). .	39
Figura 12- Efeitos de entrada típicos de reometria capilar (Rudolph e Osswald, 2014). ....	43
Figura 13- Gráfico $\Delta P$ versus $L_c/R_c$ para duas taxas de cisalhamento (Rudolph e Osswald, 2014). ....	44
Figura 14- Relações entre $\eta$ e $\gamma$ observadas em polímeros. Fonte: (Bretas e Dávila, 2010). ....	45

Figura 15- Esquema do excesso de tensão. Fonte: (Rudolph e Osswald, 2014).....	48
Figura 16- Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos. ....	55
Figura 17- Varredura de amplitude de deformação para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. ....	59
Figura 18- Viscosidade complexa $\eta^*$ em função da frequência angular para os biopolímeros BioPEAD e BioPELBD. ....	61
Figura 19- Ângulo de fase em função do módulo complexo ( $G^*$ ) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.....	65
Figura 20- Módulo de relaxação para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. ....	66
Figura 21- Efeito das ramificações na viscosidade complexa dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD .....	67
Figura 22- Espectro de relaxação dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. ....	68
Figura 23- Viscosidade complexa $\eta^*$ em função da frequência angular para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	69
Figura 24- Módulo de armazenamento ( $G'$ ) (a) e módulo de perda ( $G''$ ) (b) em função da frequência angular para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	70
Figura 25- Coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da frequência angular para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	71
Figura 26- Espetro de relaxação ( $H(\lambda).\lambda$ ) em função do tempo de relaxação ( $\lambda$ ) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	72
Figura 27- (a) Curvas Cole-cole e (b) Curvas Han para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.....	74
Figura 28- Ângulo de fase em função do módulo complexo para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Dados na temperatura de referência a 200° C.....	75

Figura 29- Ângulo de fase em função do módulo complexo para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Dados a 170, 180, 190, 200 e 210°C, respectivamente. ....	78
Figura 30- Master curves da viscosidade complexa em função da frequência reduzida $a_T\omega$ para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	82
Figura 31- Curvas de fluxo (a) e de viscosidade aparente (b) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de das blendas BioPEAD/BioPELBD.....	84
Figura 32- Comparação da viscosidade aparente inicial e após a correção de Bagley para o capilar com $L/D=5$ . ....	88
Figura 33- Comparação da viscosidade aparente inicial e após a correção de Bagley para o capilar com $L/D=20$ . ....	89
Figura 34- Comparação entre as viscosidades aparente e as viscosidades obtidas com as correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch para o capilar com $L/D=30$ .....	91
Figura 35- Microscopias ópticas (MO) dos extrudados dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD, com ampliação de 4X. ....	93
Figura 36- Microscopias ópticas (M.O) dos extrudados dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD, com ampliação de 4X. ....	94
Figura 37-Curvas de viscosidade em função de baixas e elevadas taxas de cisalhamento para os biopolietilenos BioPEAD, BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	96
Figura 38- Validação da Regra de Cox-Merz para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.....	101
Figura 39- Curvas de viscosidade ( $\eta^+$ ) versus tempo para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD , a taxas de cisalhamento (a) $0,1 \text{ s}^{-1}$ , (b) $1 \text{ s}^{-1}$ e (c) $3 \text{ s}^{-1}$ . ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composições das Blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	56
Tabela 2- $\eta_0$ por Ensaio de Cross .....	62
Tabela 3- Características moleculares dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. ...	63
Tabela 4- Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD. ....	85
Tabela 5- Valores obtidos de $e$ , a partir da linearização do gráfico de $\Delta P$ versus $L/D$ . ....	86
Tabela 6- Valores para o inchamento do extrudado (B) em milímetros (mm), para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD em várias taxas de cisalhamento. ....	95
Tabela 7- Parâmetros obtidos a partir dos ajustes aos Modelos de Lei da Potência, Carreau-Yasuda e Cross Modificado .....	98

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BioPEAD</b>	Bio Polietileno de Alta Densidade
<b>BioPELBD</b>	Bio Polietileno Linear de Baixa Densidade
<b>BioPEAD/BioPELBD</b>	Blenda biopolietileno de Alta Densidade e Biopolietileno Linear de Baixa Densidade
<b>IF</b>	Índice de fluidez
$\tau$	Tensão
<b>G'</b>	Módulo de armazenamento
<b>G''</b>	Módulo de perda
$\eta_0$	Viscosidade inicial
$\eta'$	Viscosidade Real
$\eta''$	Viscosidade Imaginária
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\lambda$	Constante de tempo descrevendo a transição na curva de viscosidade
$\delta$	Delta
$\omega$	Frequência
<b>Sin</b>	Seno
<b>Cos</b>	Cosseno
<b>J</b>	Joule
<b>K</b>	Índice de consistência
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>mm</b>	Milímetro
<b>MPa</b>	Mega Pascal
<b>N</b>	Índice da lei das potências
<b>Pa</b>	Pascal
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PELBD</b>	Polietileno linear de baixa densidade



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Polietilenos.....	21
2.1.1	Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	22
2.1.2	Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD).....	23
2.1.3	BioPolietileno.....	24
2.2	Blendas poliméricas .....	26
2.2.1	Miscibilidade das blendas.....	27
2.3	Reologia de Polímeros .....	30
2.3.1	Reometria de Placas paralelas.....	31
2.3.1.1	Propriedades Reológicas .....	32
2.3.1.1.1	Propriedades reológicas em Regime Dinâmico-oscilatório .....	33
2.3.1.1.2	Propriedades reológicas em Regime Permanente .....	38
2.3.2	Propriedades Reológicas em Reometria Capilar.....	38
2.3.2.1	Correções que relacionam viscosidade, pressão e taxa de cisalhamento ....	41
2.3.2.1.1	Correção de Weissenberg-Rabinowitsch .....	41
2.3.2.1.2	Correção de Bagley.....	42
2.3.3	Modelos matemáticos aplicados em regime permanente.....	44
2.3.4	Propriedades reológicas em Regime transiente.....	47
2.3.4.1	Crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente (Stress overshoot).....	48
2.4	Efeito da temperatura no estudo reológico de polímeros fundidos.....	49
2.5	Estado da arte: Reologia em Blendas de Polietilenos.....	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1	Materiais.....	55
3.2	Métodos .....	55
3.2.1	Obtenção das Blendas.....	55
3.2.2	Caracterização Dos Polímeros BioPEAD E BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD .....	56
3.2.2.1	Caracterização estrutural dos polímeros puros BioPEAD E BioPELBD.....	56

3.2.2.2 Ensaio Reológico.....	56
3.2.2.3 Microscopia Ótica (MO).....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Caracterização Reológica dos Biopolietilenos BioPEAD E BioPELBD .....	59
4.1.1 Propriedades Reológicas em Regime Dinâmico-Oscilatório.....	59
4.2 Caracterização Reológica dos biopolietilenos BioPEAD E BioPELBD e das Blendas de BioPEAD/BioPELBD.....	68
4.2.1 Propriedades Reológicas das blendas em Regime Dinâmico-Oscilatório.....	68
4.2.2 Validação do Princípio da Superposição Tempo- Temperatura.....	79
4.3 Propriedades Reológicas dos biopolietilenos BioPEAD E BioPELBD e das blendas de BioPEAD/BioPELBD em regime permanente de cisalhamento (Reometria Capilar).....	83
4.3.1 Correção de Weissenberg-Rabinowitsch.....	84
4.3.2 Correção de Bagley.....	86
4.3.3 Avaliação do Inchamento do Extrudado e de Instabilidades de Fluxo.....	92
4.3.3.1 Microscopia Ótica (MO).....	92
4.4 Propriedades Reológicas em regime permanente de cisalhamento em baixas e altas taxas de deformação .....	95
4.5 Validação da Regra de Cox-Merz .....	99
4.6 Propriedades Reológicas em Regime Transiente.....	102
4.6.1 Crescimento de Tensões (Start Up Flow).....	102
5 CONCLUSÕES .....	104
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107
ANEXOS .....	115
APÊNDICE .....	117

## 1 INTRODUÇÃO

O polietileno (PE) é um dos polímeros commodities largamente utilizados na produção de embalagens plásticas flexíveis (filmes), rígidas e de diversos produtos em vários segmentos de mercado. Em relação à sua estrutura molecular, pode apresentar ramificações longas ou curtas e variada massa molar e distribuição de massa molar, o que pode afetar sua densidade, propriedades e comportamento reológico no estado fundido (Siriprumpoonthum *et al.*, 2014). Entre os polietilenos disponíveis no mercado destacam-se: Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).

O PELBD foi um dos últimos polietilenos sintetizados a partir de fontes não renováveis (petróleo) que entrou no mercado, e ganhou importância crescente na indústria de plásticos, principalmente de embalagens, devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas. Essas propriedades são o resultado de sua estrutura molecular, obtidas pela polimerização de comonômeros de etileno com  $\alpha$ -olefinas (buteno, hexeno e octeno) com catalisadores modernos que atribuem ramificações controladas na estrutura da cadeia polimérica (Yang *et al.*, 2010). Entretanto, devido à sua elevada massa molar e estreita distribuição de massa molar, o PELBD é mais viscoso e suscetível ao maior inchamento do extrudado, à fratura do fundido e instabilidades de fluxo que podem aparecer durante o processamento. Para mitigar esses problemas, a mistura com outros polietilenos, como o PEAD, é uma alternativa, pois tem boa compatibilidade com o PELBD e pode tornar o processamento mais fácil.

O PEAD é um polímero linear com poucas ramificações curtas e um dos polímeros mais utilizados para a produção de produtos plásticos, devido à sua alta cristalinidade, excelente resistência química, ductilidade, resistência à tração, dureza, processabilidade e baixo custo. No entanto, apresenta algumas limitações em condições severas de altas taxas de deformação em cisalhamento e extensão (Coutinho, F. M. B *et al.*, 2003). Na literatura verifica-se um crescente interesse científico em estudar blendas entre o PELBD e o PEAD em diferentes concentrações e condições de processamento (Passador *et al.*, 2013). As vantagens de misturar o PEAD com o PELBD ou vice-versa, incluem, por exemplo, melhorias nas

propriedades mecânicas, ópticas e reológicas em condições diversas de deformação.

Em geral, a mistura entre polietilenos tem como objetivo melhorar as propriedades, o processamento, controlar o inchamento do extrudado e atenuar as instabilidades do fluxo que surgem durante o processamento, como defeitos na superfície e fraturas do fundido, pois afetam a aparência de produtos plásticos e comprometem a produção industrial. O estudo reológico destas misturas e o conhecimento dos fenômenos que geram defeitos e instabilidades têm sido objeto de diversos estudos (Mieda e Yamaguchi, 2011; Ansari *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2019).

Nos últimos anos verifica-se na literatura (Chen *et al.*, 2013; Shen, G. *et al.*, 2013; Shen, H.-W. *et al.*, 2013) um aumento no número de estudos de blendas de PELBD/PEAD ou PEAD/PELBD, com intuito de melhorar o comportamento reológico, eliminar ou diminuir as instabilidades do fluxo e controlar o inchamento do extrudado. Entretanto, não foi observado um estudo sistemático do comportamento reológico destas blendas em ampla faixa de concentração e submetidas a altas e baixas taxas de deformação, além de estudos de instabilidades de fluxo durante o processamento.

Portanto, com base no exposto, esta pesquisa tem como objetivo principal o estudo do comportamento reológico no estado fundido de blendas de PEAD com PELBD, em diferentes concentrações e analisar através da reologia, como as características inerentes da estrutura molecular de cada polímero podem influenciar no comportamento reológico destas blendas. Além disso, nesta pesquisa, serão utilizados polietilenos de fonte renovável (biopolietileno) ou polietileno “verde” obtidos a partir da cana-de-açúcar. Embora o biopolietileno não seja biodegradável, isso não compromete o seu uso, pois o CO<sub>2</sub> capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permanece fixado por todo o período de vida do plástico, o que colabora para a redução dos gases causadores do efeito estufa. Durante a sua combustão, o CO<sub>2</sub> liberado na atmosfera será capturado novamente pelas plantações de cana-de-açúcar na próxima safra, mantendo assim o equilíbrio de CO<sub>2</sub> na natureza, sendo considerado plásticos eco-amigáveis ou ecologicamente corretos.

Esta tese é uma continuação da dissertação de Mestrado, onde foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e a morfologia das blendas BioPEAD/BioPELBD. As análises de Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) indicaram uma redução no grau de cristalinidade das

misturas de BioPEAD/BioPELBD com o aumento do teor de BioPELBD. A análise da morfologia por MEV indicou um aumento na deformação plástica com o aumento do conteúdo do teor de BioPELBD, o que resultou em um aumento substancial nos valores de resistência ao impacto (Oliveira, 2015).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Biopolímeros ou polímeros de base biológica são materiais produzidos a partir de fontes renováveis, como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo, amido, celulose. Fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida bem mais curto, quando comparadas com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar (Babu *et al.*, 2013).

Brito *et al.* (2011a) e vários outros autores (Scott, 2000; Cheng e Gross, 2010; Han *et al.*, 2011) utilizam o adjetivo verde para se referirem a polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. O termo polímero verde será atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. São exemplos de polímeros verdes são: o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde).

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

### 2.1 Polietilenos

O polietileno (PE) é um dos polímeros do tipo commodities amplamente utilizados na produção de vários produtos plásticos, principalmente em embalagens rígidas e flexíveis. Em relação à sua estrutura molecular, pode apresentar ramificações longas ou curtas e variada massa molar e distribuição de massa molar, que afetam sua densidade, propriedades e comportamento reológico no estado fundido. Entre os polietilenos disponíveis no mercado estão o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), Polietileno de

Baixa Densidade (PEBD) e o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) e mais recentemente o polietileno verde ou Biopolietileno (BioPE).

Nos itens a seguir, serão apresentadas apenas informações gerais do PEAD, do PELBD e, do Biopolietileno (BioPE), utilizado neste trabalho.

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

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero altamente linear, com baixo teor de ramificações curtas, e que mais se aproxima de uma estrutura de polietileno puro. Apesar das cadeias principais apresentarem ramificações de cadeia curta, as mesmas não inibem o empacotamento cristalino, resultando num material com alto grau de cristalinidade (acima de 90%), alta densidade (0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>) e o peso molecular numérico médio encontram-se na faixa de 50.000 a 250.000. A cristalinidade também influencia na sua temperatura de fusão deslocando para valores mais elevados, tipicamente entre 125°C a 135°C (Vasile, 2000).

O PEAD apresenta propriedades mecânicas moderadas e ótima resistência química. Processos químicos a alta temperatura, em meio inerte ou sob vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular, ou seja, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (Coutinho, F . M. B. *et al.*, 2003).

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

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

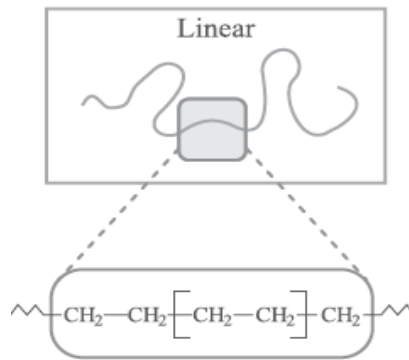


Figura 1- Representação esquemática da estrutura do Polietileno de alta densidade (PEAD) (Coutinho, F. M. B *et al.*, 2003).

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

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

Na Figura 2 tem-se a representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade.

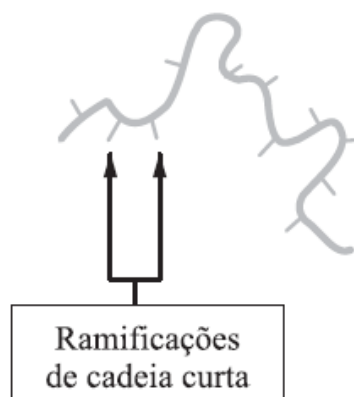


Figura 2- Representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade (PELBD).



O PELBD tem uma ampla gama de ramificações de cadeia curta, dependendo do tipo de catalisador e comonômeros (buteno, hexeno ou octeno), geralmente apresentam boa resistência à tração e ao impacto. Porém, o tipo e as quantidades de ramificações de cadeia curta têm um efeito significativo sobre as propriedades físicas, morfológicas e reológicas. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Comparando o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade verificou-se que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino (Zhang *et al.*, 2004). Guerrini *et al.* (2004) avaliaram que a maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura torna o processamento do PELBD mais difícil em comparação ao PEBD. Entretanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes do PELBD, juntamente com as boas propriedades ópticas, incentivam o uso deste polímero. As propriedades dos filmes são atribuídas à linearidade e cristalinidade do polímero, que afetam positivamente as propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades ópticas, visto que polímeros mais cristalinos tendem a ser mais opacos. Quando comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme o aumento de teor das ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento para os filmes.

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações, sendo utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos.

### **2.1.3 BioPolietileno**

O polietileno verde ou Biopolietilenos (BioPE) é um Biopolímero que se origina do etanol extraído da cana de açúcar. Os Biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras (Brito *et al.*, 2011b). Fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida bem mais curto,

comparados com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar (Babu *et al.*, 2013).

O BioPE possui todas as características do polietileno de origem petroquímica e é reciclável. Segundo a fabricante do BioPE, a Braskem, para cada tonelada de polietileno verde produzido, uma média de 2,5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é removida da atmosfera, ao invés de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> liberadas por um polietileno produzido a partir de matéria-prima fóssil, como a nafta petroquímica. A tendência mundial de redução das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem impulsionado a demanda no mercado por plásticos de origem vegetal. O PE verde pode também contribuir significativamente para a redução do efeito estufa (Braskem, 2018).

O processo de fabricação do polietileno verde inicia com a plantação de cana de açúcar, passando pela usina, processo de moagem, fermentação e destilação a fim de extrair o etanol oriundo da cana. Em seguida, o etanol passa por um processo de desidratação, onde a molécula do álcool ao perder uma molécula de água, transforma-se em eteno. A partir disso, o processo segue da mesma forma que o polietileno petroquímico, seguindo para um reator de polimerização, depois o polímero em pó passa por uma extrusora onde é granulado (“peletizado”) e assim tem-se o Biopolietileno pronto para ser comercializado (Mores *et al.*, 2018).

Os resíduos do processamento são basicamente água e resíduos orgânicos, que podem ser reutilizados em processos agrícolas ou industriais. Os resíduos de cana-de-açúcar, que sobram no processo, possuem alto potencial energético e é utilizado para a produção de bioeletricidade (Braskem, 2018).

O Biopolietileno mantém as mesmas características do PE obtido do petróleo. Desta forma, não há necessidade de novos investimentos em equipamentos e ajustes técnicos para processar o polímero verde, o que consiste em uma vantagem importante para a indústria de transformação. Outras vantagens são que os produtos obtidos a partir do Biopolietileno podem ser reciclados e que o CO<sub>2</sub> capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permanece fixado por todo o período de vida do plástico. Sendo assim, a combustão do Biopolietileno promove um balanço entre o consumo e a liberação do carbono, pois o CO<sub>2</sub> liberado veio originalmente da atmosfera e será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra (Brito *et al.*, 2011b).

As características desse polímero extrapolam a inovação da natureza tecnológica, pois a sustentabilidade envolvida confirma-se no fato de o polietileno

verde auxilia na redução das emissões dos gases do efeito estufa ao longo de toda cadeia produtiva, porque desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do polietileno verde há a captura e fixação do dióxido de carbono, o que contribui na mitigação das mudanças climáticas. Cumpre ressaltar que o polietileno verde é reciclável, no entanto, não é biodegradável (Mores *et al.*, 2018).

## 2.2 Blendas poliméricas

Utracki e Wilkie (2002) definiram blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou imiscível. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar co-continuidade de fases. Segundo o mesmo autor, as blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo a grande maioria imiscível. Esta imiscibilidade provém do grande comprimento das cadeias poliméricas, devido à sua baixa entropia de mistura, assim como da repulsão mútua entre elas, ocasionada pela incompatibilidade química.

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

De forma geral, a utilização de blendas poliméricas, surge como uma opção para obtenção desses novos materiais com propriedades desejadas, não envolvendo tecnologia de polimerização. Essa combinação de polímeros oferece uma oportunidade para desenvolver materiais que podem mostrar sinergismo. Pela variação da composição da blenda, espera-se obter um gradiente nas propriedades que devem ser interligadas para aplicações específicas (Utracki e Wilkie, 2002).

Fontanille (2009) comprovou que imiscibilidade geralmente leva a propriedades mecânicas inferiores e que a estrutura morfológica das blendas poliméricas depende fortemente da técnica utilizada na sua confecção. No caso de mistura mecânica, a temperatura deve ser superior a maior temperatura de transição vítrea entre os componentes, ou mesmo da temperatura de fusão se um dos constituintes é semicristalino, para que a dispersão seja eficiente. Blendas podem

também ser obtidas a partir de soluções de dois polímeros em um mesmo solvente, devendo ambos serem solúveis neste solvente. Ainda, podem-se obter blendas pela polimerização de um monômero na presença de um polímero ou de monômeros que se reticulam um na presença do outro, sem que haja qualquer interação química entre eles.

Nas últimas décadas, estudos relacionados à tecnologia de blendas poliméricas tornaram-se uma das áreas de maior interesse de pesquisas e desenvolvimento em ciência de polímeros. O aumento crescente da utilização de materiais poliméricos em aplicações de engenharia requer o desenvolvimento constante de materiais que satisfaçam essas necessidades. Nesse contexto, as blendas apresentam-se como uma alternativa para obtenção de novos sistemas poliméricos. Devido à crescente demanda por materiais com menor impacto ambiental, o estudo com blendas de polímeros provenientes de fontes renováveis e polímeros biodegradáveis tem se intensificado nos últimos anos. Devido ao uso de Biopolímeros e polímeros biodegradáveis na confecção de blendas, novos termos têm surgido para diferenciá-las das blendas convencionais. O termo “bioblendas” é utilizado por alguns autores para designar blendas poliméricas nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é biodegradável, conforme (Biresaw *et al.*, 2004; Mohamed *et al.*, 2010). Outros autores denominam bioblendas, mistura nas quais, pelo menos um dos polímeros constituintes é proveniente de fonte renovável (Haq *et al.*, 2008).

### **2.2.1 Miscibilidade das blendas**

Quando se trata de misturas de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo (monofásico), ou como um sistema heterogêneo (multifásico), e as propriedades dependem da composição do sistema, da compatibilidade de seus ingredientes, do processamento e da morfologia apresentadas pelas as fases, um dos requisitos para o sucesso de uma blenda na aplicação final é a qualidade e homogeneidade da mistura polimérica (Cabral *et. al.*, 2000).

O termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso de

estudo de blendas, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o em menor concentração de soluto. O termo solubilidade não é aplicado comumente no estudo de blendas devido ao fato que as primeiras blendas obtidas eram imiscíveis onde o termo solubilidade não se aplicaria. A descoberta de blendas totalmente miscíveis é mais recente, só então se passou a usar o termo miscibilidade (Junior & Pessan, 2002).

Nascimento *et al.* (2013) mencionaram que a miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam a nível molecular formando uma fase homogênea. Entretanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais frequente é um sistema que exibe uma separação entre as fases, devido a uma interação repulsiva entre os componentes, ocasionada por uma incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Blendas miscíveis são homogêneas, portanto apresentam uma única fase. O grau de miscibilidade entre os polímeros tem influência no desempenho final da blenda. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases.

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

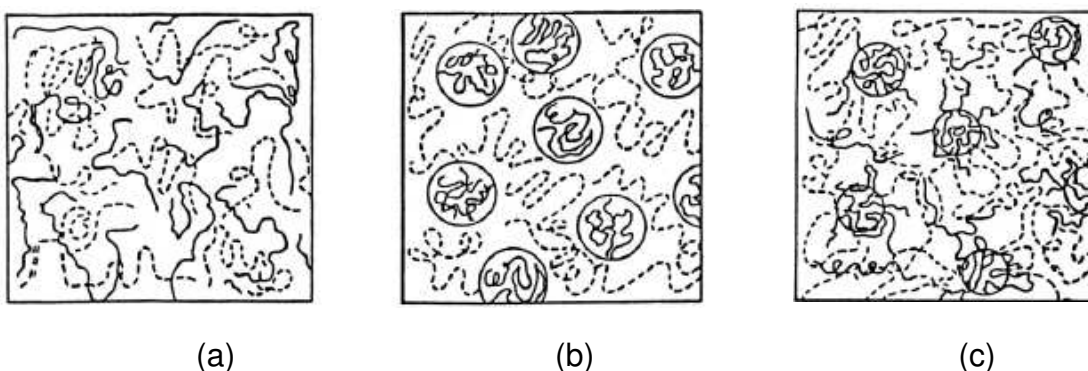


Figura 3- Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível. (Nascimento, Lima et al. 2013)

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

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

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

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

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

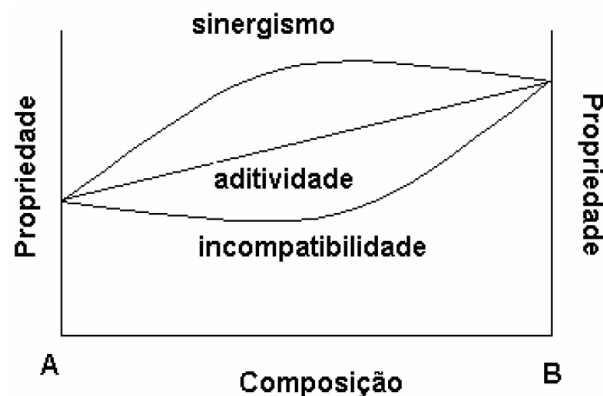


Figura 4- Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas. (Civiero, 2006)

A miscibilidade de diferentes misturas de polietilenos no estado sólido tem sido amplamente estudada na literatura. Esses estudos têm dois focos, um é simplesmente na fase cristalina enquanto o outro está na fase amorfa das misturas devido à natureza semi-cristalina do polietileno (Zhao e Choi, 2006). A miscibilidade de blendas poliméricas no estado fundido também pode ser avaliada através do estudo reológico das mesmas. Algumas propriedades reológicas como módulo de armazenamento, módulo de perda e curvas Cole-Cole e Han-Plot podem refletir os comportamentos de miscibilidade em blendas (Xu *et al.*, 2014).

Alguns parâmetros moleculares como presença de ramificações nas cadeias, peso molecular e distribuição de peso molecular são os principais fatores que podem influenciar a miscibilidade das blendas. Alamo *et al.* (1997) observaram que a quantidade de ramificações do PE ramificado é o parâmetro mais importante no controle do comportamento de fase entre misturas de polietilenos lineares e ramificados. Relataram ainda que não houve nenhum efeito do peso molecular do polietileno ramificado em sua miscibilidade com polietilenos lineares com peso molecular em torno de 100 Kg/mol. Porém Tanem e Stori (2001) encontraram forte influência do peso molecular na miscibilidade de PEs lineares e ramificados. Eles relataram ainda que baixo peso molecular do PELBD aumentou sua miscibilidade com o PEAD. No entanto, o tipo de ramificação (Buteno x Hexeno) não influenciou a miscibilidade dos sistemas PELBD/PEAD (Hussein *et al.*, 2003).

### **2.3 Reologia de Polímeros**

A Reologia é definida como a ciência que estuda o fluxo e a deformação de um corpo (sólido, líquido ou gasoso) quando sob influência de tensões. Em geral, os polímeros tanto no estado sólido quanto no estado fundido possuem comportamento viscoelástico, isto é, ao sofrerem ação de uma tensão, respondem com uma deformação elástica (recuperável após a retirada da tensão) e viscosa (não recuperável após a retirada da tensão). Ainda dentro deste tipo de comportamento, podem ser classificados como fluidos pseudoplásticos, pois a sua viscosidade diminui com o aumento da energia ou tensão de cisalhamento aplicada (Manrich, S, 2005).

A parte da reologia que se preocupa com a definição das geometrias dos equipamentos para realizar essas medidas é chamada de reometria e os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos, semi-sólidos e fluidos são chamados de reômetros. O fluxo laminar devido ao cisalhamento em líquidos pode ocorrer de diversas formas: entre duas placas paralelas; no espaço anelar entre dois cilindros concêntricos; entre duas placas paralelas ou entre um cone e uma placa paralela de reômetros rotacionais; E através de dutos, tubos ou capilares (Braun e Rosen, 2013).

Os polímeros apresentam o comportamento viscoelástico que de acordo com Manrich, Silvio (2005) é devido às estruturas macromoleculares que geram interações intermoleculares e se distinguem das moléculas de pequeno porte, como a glicerina por exemplo, que apresenta um comportamento de um fluido newtoniano ideal.

A vantagem da reologia é que as medidas podem ser realizadas no estado fundido para estudar a resposta das blendas tanto à deformação linear quanto à deformação não-linear. Resultados importantes que podem ser obtidos por meio de ensaios dinâmico-reológicos em baixas frequências e/ou taxas de cisalhamento são o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ), coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ), a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e a viscosidade aparente ( $\eta_a$ ). Estes resultados dão uma ideia sobre a resposta viscoelástica, a viscosidade zero e o comportamento da relaxação dos materiais. Além disso é possível avaliar a miscibilidade entre as fases das blendas poliméricas. Os ensaios reológicos em altas taxas de cisalhamento fornecem informações importantes sobre o comportamento dos polímeros em equipamentos convencionais de processamento como extrusoras e injetoras, que trabalham em taxas de cisalhamento elevadas, além de informações sobre inchamento do extrudado e do surgimento de instabilidades de fluxo.

### 2.3.1 Reometria de Placas paralelas

O reômetro de placas paralelas, demonstrado esquematicamente na Figura 5 é constituído de uma placa fixa e outra placa móvel, que pode girar ou oscilar, em determinadas velocidades angular ou oscilar em diferentes frequências, respectivamente. As propriedades reológicas do polímero são medidas a partir de sua resposta à imposição de um fluxo de arraste que pode ser imposto pela rotação (no caso de fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilatório (no caso de fluxo oscilatório) da placa superior. A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de  $10s^{-1}$ ), diferenças de tensões normais, propriedades em regime permanente, oscilatório e transiente. Assim, as geometrias permitem realizar uma caracterização reológica completa do polímero submetido ao cisalhamento,



sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular desse polímero.

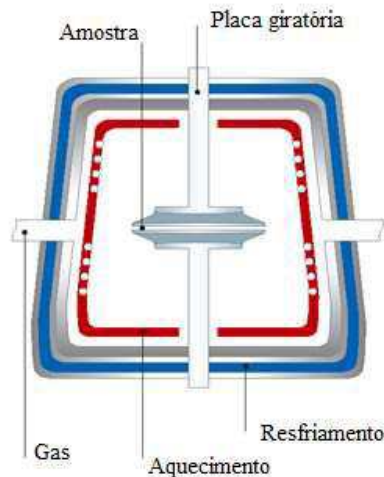


Figura 5- Esquema representativo da geometria placa-placa em Reometria de placas paralelas.

### 2.3.1.1 Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas são influenciadas por diversos parâmetros de processo como temperatura e pressão, além de propriedades do polímero fundido como estrutura química, peso molecular e sua distribuição. Em polímeros fundidos, a temperatura influencia muito mais fortemente a região do platô newtoniano do que a região da lei das potências. Dois fatos devem ser analisados: a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois se aumenta o volume livre e, portanto, diminui-se o atrito entre as cadeias; e a largura do platô newtoniano aumenta com o aumento da temperatura, pois se aumenta a vibração molecular e a probabilidade de contatos intermoleculares e, assim, as velocidades de emaranhamento e desemaranhamento das cadeias ficam similares por mais tempo.

Polímeros com diferentes estruturas químicas apresentam, diferentes respostas às deformações. Um polímero alifático linear oferece menor resistência à deformação que um polímero com anéis aromáticos em sua cadeia. Isso ocorre devido à maior flexibilidade das cadeias do polímero alifático linear.

Um polímero, quando submetido a um campo de cisalhamento simples, apresenta uma resistência ao fluxo, cuja grandeza indicadora é conhecida como

viscosidade. Esta é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros, pois parâmetros importantes como quedas de pressão e aumentos de temperaturas dependem diretamente da viscosidade. A variação da viscosidade com a pressão é um fator importante em reometria e processamento de polímeros, especialmente em extrusão e moldagem por injeção.

Em operações de processamento de polímeros, como extrusão, esses materiais são submetidos a diversos tipos de deformações, por exemplo: cisalhamento no interior da extrusora, pela rotação das roscas, e alongação no início da matriz, assim gerando tensões e deformações que determinam a morfologia e comportamento dos polímeros em fluxo, para poder prever e compreender suas propriedades e suas variações em função do processamento.

#### 2.3.1.1.1 Propriedades reológicas em Regime Dinâmico-oscilatório

Sob regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão ou deformação de cisalhamento deverá ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. O ensaio sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes é um dos mais importantes ensaios no regime de viscoelasticidade linear. Este ensaio é realizado num reômetro onde este é utilizado para avaliar as propriedades do material como módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), em função da frequência de oscilação (Vasquez, 2007).

O polímero é submetido a uma deformação (ou tensão) oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude. Como os polímeros fundidos são viscoelásticos (ou seja, possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa) e as deformações irão oscilar com a mesma frequência ( $\omega$ ), mas não estarão em fase com a deformação (ou com a tensão), exibindo, então, um comportamento viscoelástico linear (Rudolph e Osswald, 2014).

A relação entre a tensão e a deformação de cisalhamento é chamada de módulo complexo de cisalhamento (Equação 1) e suas contribuições elástica

(Módulo de armazenamento) e viscosa (Módulo de perda) podem ser separadas (Equações 2 e 3) (Rudolph e Osswald, 2014):

$$G^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\gamma_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[ \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[ \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \quad (1)$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (2)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (3)$$

O Módulo de “armazenamento” ( $G'$ ) indica que parte da energia de tensão usada para deformar o polímero é temporariamente armazenada durante o procedimento, podendo ser recuperada posteriormente; e está associado à componente elástica. O Módulo de perda ( $G''$ ) refere-se ao fato de que a energia usada para iniciar o fluxo é irreversivelmente perdida, sendo transformada em calor sob cisalhamento; e está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo, conforme observado por Wagner *et. al.*, 2004.

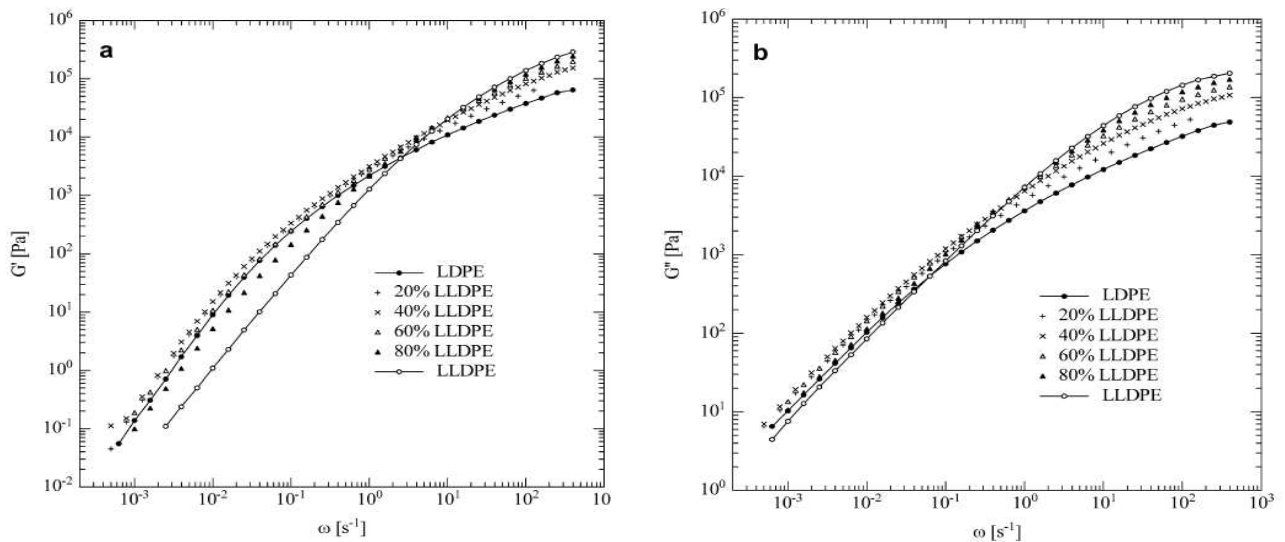


Figura 6- Módulo de Armazenamento ( $G'$ ) e módulo de Perda ( $G''$ ) em blendas PELBD/PEBD (LLDPE/LDPE), (a) e (b) respectivamente. Fonte: Wagner *et. al.*, 2004.

Tem-se também a seguinte relação: a razão entre  $G''$  e  $G'$  que fornece a tangente do ângulo de fase ou coeficiente de amortecimento ( $\delta$ ) como pode ser observado na Equação 4 (Rudolph e Osswald, 2014) e na Figura 7:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

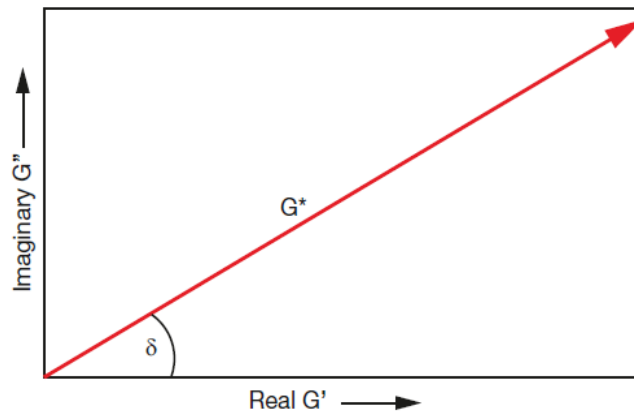


Figura 7- relação entre  $G^*$  e seus componentes. Fonte: Osswald & Rudolph, 2015.

Assim, se o comportamento do material é puramente elástico (sem dissipação de energia), não há defasagem entre tensão e deformação de cisalhamento, observando que o  $\tan(\delta)=0$ . Por outro lado, se o material é puramente viscoso e sofre grande amortecimento, há uma defasagem máxima entre a tensão e deformação de cisalhamento e, portanto,  $\tan(\delta)=\infty$  ( $\delta = 90^\circ$ ). Materiais viscoelásticos como os polímeros possuem comportamento intermediário entre esses dois extremos e apresentam  $\delta$  variando entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  e  $\tan(\delta)$  variando entre 0 e  $\infty$  (Rudolph e Osswald, 2014).

Além disso, é possível relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, definindo a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), conforme a Equação 5 (Bretas e Dávila, 2010):

$$\eta^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{i\dot{\gamma}_0} e^{i\delta} = \left[ \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \sin(\delta) \right] - i \left[ \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cos(\delta) \right] \quad (5)$$

Assim, como no módulo complexo, a viscosidade é dividida em dois componentes:

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\omega \dot{\gamma}_0} \sin(\delta) = \frac{G''}{\omega} \quad (6)$$

Onde:  $\eta'$  é a viscosidade dinâmica, ou seja, a componente viscosa.

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\omega \dot{\gamma}_0} \cos(\delta) = \frac{G'}{\omega} \quad (7)$$

Onde:  $\eta''$  é a viscosidade de armazenamento, ou seja, a componente elástica.

As propriedades  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta'$  e  $\eta''$  são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares e são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, sendo sensíveis a pequenas alterações na estrutura do material analisado (Bretas e Dávila, 2010). A partir das relações entre  $G'$  vs  $G''$  e  $\eta'$  vs  $\eta''$ , pode-se obter as curvas curvas Han e Cole-Cole, respectivamente. A partir da teoria viscoelástica molecular, as curvas podem avaliar a homogeneidade dos polímeros e miscibilidade de suas misturas no estado fundido (Hussein, 2003; Hameed e Hussein, 2004).

Tendo como exemplo a Figura 8, uma análise em blendas de PEAD/PELBD realizada por Shen, G. *et al.* (2013), as curvas Cole-Cole ( $\eta''$  vs  $\eta'$ ) obtidas indicaram miscibilidade dos componentes, isso pode ser observado a partir do comportamento da curva onde todas as amostras apresentaram uma forma de arco único e quase semicircular, comportamento característico de blendas miscíveis. Para as curvas Han ( $G'$  vs  $G''$ ) foi observado que as curvas se mostram independentes da composição, apresentam boa linearidade e a mesma inclinação, sendo um comportamento praticamente constante para todas as amostras.

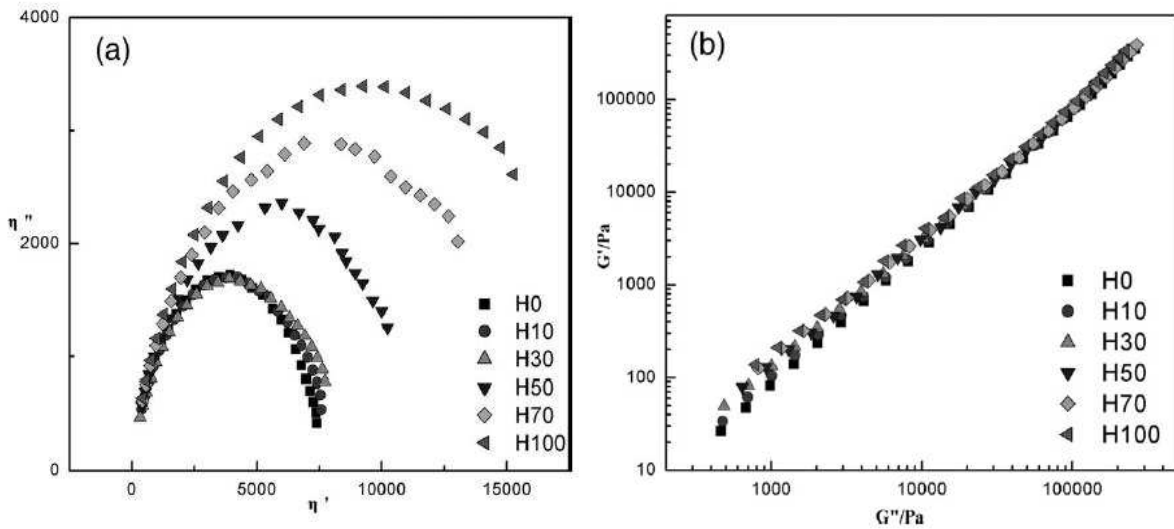


Figura 8- (a) Curvas Cole-Cole e (b) Curvas Han em blendas de PEAD/PELBD. Fonte: (Shen, G. *et al.*, 2013). (H significa a porcentagem de PEAD na blenda).

Para diversas blendas imiscíveis, os gráficos Cole-Cole de  $\eta''$  vs  $\eta'$  resultam em dois arcos, que são interpretados pela ocorrência simultânea de dois processos com diferentes tempos de relaxação. Esses tempos correspondem ao tempo de relaxação de cada fase presente na blenda. Observa-se na Figura 9 a presença de dois arcos distintos para todas as blendas, indicando que as fases são imiscíveis no estado fundido.

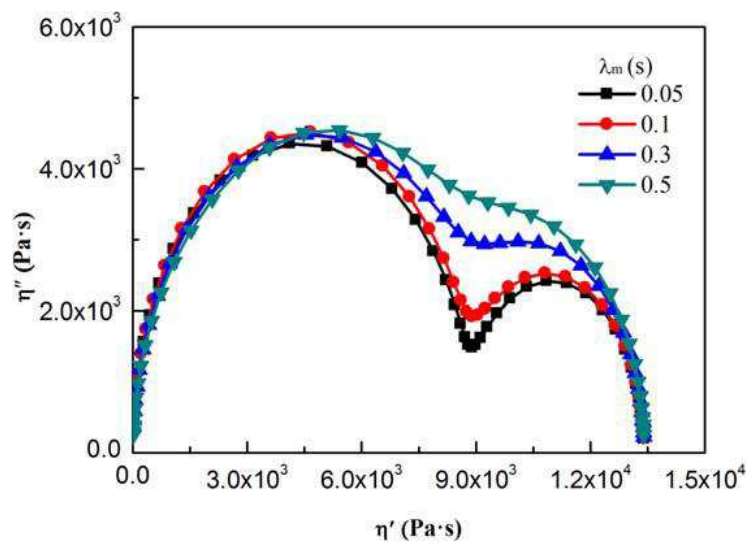


Figura 9- Efeito do tempo de relaxação na matriz de uma blenda a partir da curva Cole-Cole. Fonte: (Xu *et al.*, 2014).

### 2.3.1.1.2 Propriedades reológicas em Regime Permanente

Em regime permanente, utiliza-se uma rotação contínua para aplicar uma deformação e fornecer uma taxa de deformação ou taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) constante. Quando uma taxa de cisalhamento constante é atingida, mede-se a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) correspondente. A razão  $\tau / \dot{\gamma}$  fornece a viscosidade em regime permanente de cisalhamento  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ). Geralmente, as medidas são realizadas em uma faixa de taxas de cisalhamento, para estudar o efeito do cisalhamento sobre a amostra. Esse tipo de medida fornece informações importantes sobre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos e pode prever como materiais se comportam em situações reais de processos como, por exemplo, na extrusão e injeção. Normalmente dada pela equação constitutiva 8 (Bretas e Dávila, 2010):

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (8)$$

Para a maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento apresenta duas regiões, conforme se observa na Figura 10:

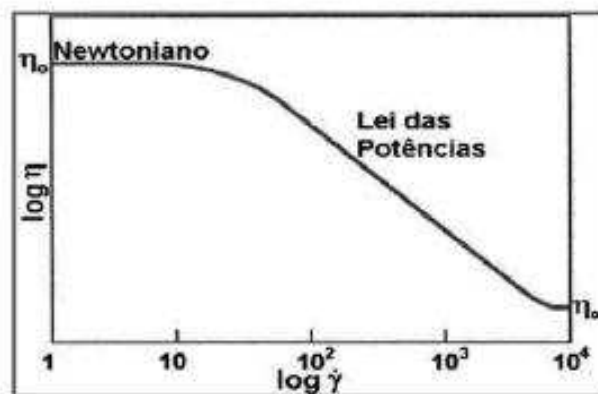


Figura 10- Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura. Fonte: (Bretas e Dávila, 2010).

### 2.3.2 Propriedades Reológicas em Reometria Capilar

A Reometria capilar baseia-se em técnicas experimentais que têm como objetivo a medição das propriedades reológicas dos polímeros fundidos, relacionando a tensão e taxa de cisalhamento. A partir da medição, as propriedades reológicas numa faixa de cisalhamento mais elevadas, entre  $100$  e  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , são similares às taxas de cisalhamento a que o polímero fundido estará sujeito durante os processos de transformação, como extrusão e injeção (Pivokonsky *et al.*, 2008). O reômetro capilar é o mais utilizado na caracterização de escoamentos sob elevadas pressões. Tradicionalmente, os reômetros capilares são utilizados para medir a viscosidade e a elasticidade de materiais viscosos a elevadas taxas (Han, 2007).

O ensaio consiste em aquecer o polímero dentro de um barril e extrudá-lo através de um capilar de dimensões definidas, como representado na Figura 11. A queda (variação) de pressão através do capilar é monitorada, a uma determinada vazão volumétrica. No capilar, considera-se que o fluxo está em regime estacionário, assim o valor absoluto da tensão de cisalhamento na parede está relacionado à pressão ao longo do comprimento do capilar. Através dos valores de pressão, é possível plotar um gráfico de viscosidade por taxa de cisalhamento. A viscosidade e a taxa de cisalhamento são obtidas dos valores de pressão (ou força) e da vazão (ou velocidade), respectivamente, medidas durante o ensaio.

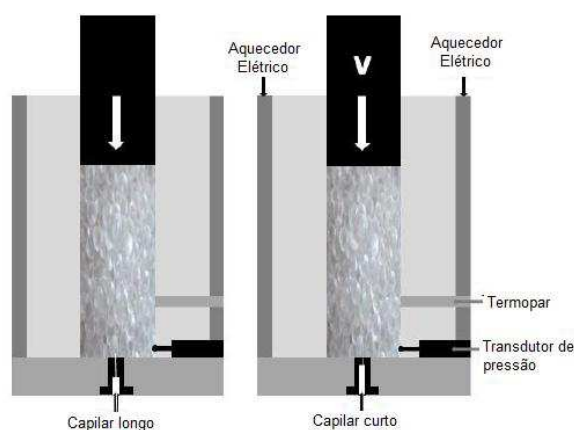


Figura 11- Esquema representativo de um reômetro capilar. Fonte: (Alves, 2013).

A geometria da matriz no reômetro capilar pode ser alterada para se adequar a um processo de fabricação específico, ou para estudar o efeito do comprimento, do diâmetro, do ângulo de entrada e da pressão sobre a viscosidade



do material fundido (Binding *et al.*, 1998). A técnica também permite que outros fenômenos reológicos sejam estudados, como a viscosidade aparente, inchamento do extrudado, fratura do fundido e outras instabilidades de fluxo (Piau, 2006). Na reometria capilar, a pressão da amostra fundida é medida no barril aquecido imediatamente antes da entrada da matriz, permitindo que a viscosidade do polímero seja calculada usando parâmetros experimentais.

As taxas de saída volumétrica (vazão) são calculadas pelo deslocamento do pistão, e um transdutor de pressão é usado para medir a pressão. Para gerar dados reológicos da reometria capilar, empregam-se pressupostos de Poiseuille, notadamente, a velocidade na parede deve ser zero e o equilíbrio de pressão deve ser alcançado em cada estágio de taxa de cisalhamento (Castillo-Tejas *et al.*, 2005). Se estas condições forem satisfeitas, os valores de tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento podem ser calculados. A tensão aparente de cisalhamento é então determinada a partir da pressão conhecida aplicada pelo pistão ao longo do comprimento do capilar e, usando este valor, para fluidos newtonianos a taxa de cisalhamento pode ser determinada a partir das seguintes equações:

$$\text{Tensão de cisalhamento } (\tau) = \left( \frac{\Delta P c}{2L} \right) \quad (9)$$

$$\text{Taxa de cisalhamento aparente } (\dot{\gamma}) = \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (10)$$

$$\text{Viscosidade aparente } \eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (11)$$

Onde:  $\Delta P c$  é a queda de pressão no capilar,  $L$  é o comprimento do capilar,  $R$  é o raio do capilar e  $Q$  é a vazão volumétrica.

Para fluidos Não-Newtonianos, é possível obter equações análogas às do fluido newtoniano. Se for assumido, por exemplo, que a viscosidade segue a Lei das potências, então a taxa de cisalhamento será expressa por:

$$(\dot{\gamma}) = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (12)$$

### 2.3.2.1 Correções que relacionam viscosidade, pressão e taxa de cisalhamento

O reômetro capilar é muito utilizado para medidas reológicas, no entanto alguns parâmetros reológicos como viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento, não levam em conta alguns fatores como, por exemplo, deslizamento da parede, queda de pressão na entrada do capilar. Logo, se faz necessário realizar algumas correções.

A equação para a tensão de cisalhamento ignora as quedas de pressão de entrada do capilar e a equação para a taxa de cisalhamento é correta apenas para um fluido newtoniano na ausência de deslizamento na parede. Existem métodos bem estabelecidos para usar esses dados para calcular a verdadeira tensão de cisalhamento e a taxa real de cisalhamento na parede de um capilar, por exemplo, a taxa de cisalhamento verdadeira na parede é geralmente determinada usando a correção de Weissenberg-Rabinowitsch corrigindo assim o perfil de velocidade para um fluido não-newtoniano. A determinação da tensão de cisalhamento da parede real requer uma correção para a queda de pressão de entrada, para isso utiliza-se a correção de Bagley.

#### 2.3.2.1.1 Correção de Weissenberg-Rabinowitsch

Para um fluido específico a uma temperatura fixa, existe uma relação única entre a tensão de cisalhamento da parede  $\sigma_w$  e a taxa de cisalhamento na parede  $\dot{\gamma}_w$ , essa relação única é a viscosidade (Bretas e Dávila, 2010). Em reometria capilar, há necessidade de corrigir a taxa de cisalhamento uma vez que os polímeros fundidos são fluidos não-Newtonianos. A correção de Rabinowitsch permite corrigir a taxa de cisalhamento aparente, calculada para fluidos Newtonianos de acordo com a Equação 13 (Morrison, 2001):

$$\dot{\gamma}_{\text{aparente}} = \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (13)$$

Onde o Q representa a fração volumétrica e R sendo o raio do capilar.

Para corrigir a taxa de cisalhamento é necessário ajustar a equação de acordo com o comportamento do polímero fundido. A taxa de cisalhamento aparente e a taxa de cisalhamento corrigida são calculadas através da Equação 14:

$$\dot{\gamma}_{\text{corrigida}} = \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \left( \frac{3+b}{4n} \right) \quad (14)$$

Onde  $n$  é a inclinação da reta tangente em cada ponto determinado. Para fluídos pseudoplásticos valor de  $n$  é inferior a 1, pois a taxa de cisalhamento corrigida sempre será superior a aparente. E se o fluído segue a Lei da potência  $b=1/n$  na equação acima.

Sabendo que a tensão de cisalhamento é dada pela Lei da Potência, de acordo com a equação 15:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (15)$$

E  $n$  pode ser calculado pela equação sugerida por (Han, 2007):

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (16)$$

Em que  $\log K$  é o valor da ordenada na origem (índice de consistência) e  $n$  é a inclinação da reta tangente a curva (índice da potência). Essa equação permite, portanto, determinar  $n$  para aplicação da correção de Rabinowitsch.

Por fim, a viscosidade corrigida pode ser calculada pela equação 17:

$$\eta_{\text{corrigida}} = \frac{\tau_{\text{corrigida}}}{\dot{\gamma}_{\text{corrigida}}} \quad (17)$$

### 2.3.2.1.2 Correção de Bagley

Ao calcular a viscosidade a partir de dados medidos usando um reômetro capilar, a tensão de cisalhamento na parede do capilar deve ser corrigida, como proposto por Bagley, devido aos efeitos de entrada (Bagley, 1957). Na parede a tensão de cisalhamento é dada pela equação 18:

$$\tau_r = R = \tau_w = \frac{R (P_0 - P_l)}{2L} = \frac{R \Delta p}{2L} \quad (18)$$

A Equação 18 requer que o capilar seja suficientemente longo para assegurar um fluxo totalmente desenvolvido que torne os efeitos de entrada insignificantes. Ao mesmo tempo, os capilares devem ser curtos para que a dissipação viscosa não precise ser considerada. Devido aos efeitos finais, o perfil de pressão real ao longo do comprimento do capilar exibe uma curvatura, que é uma fonte de erro que deve ser corrigida. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 12 (Mezger, 2000):

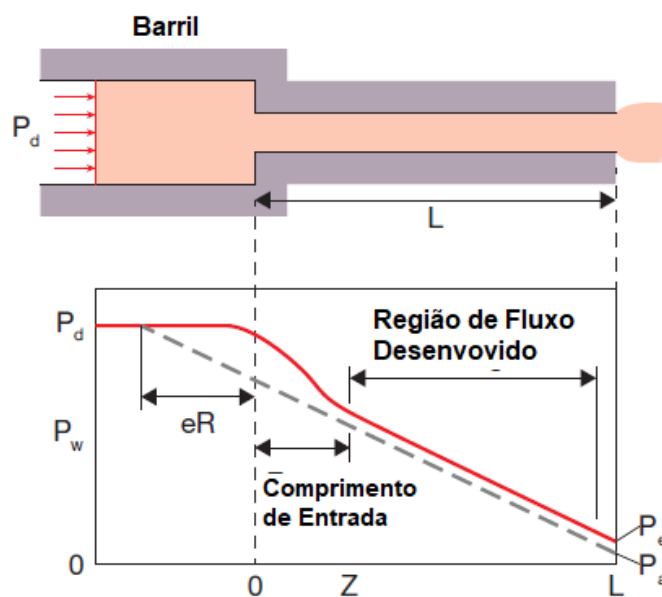


Figura 12- Efeitos de entrada típicos de reometria capilar (Rudolph e Osswald, 2014).

Para determinar o valor de  $e$ , utilizam-se pelo menos dois capilares de diâmetros ( $2R_c$ ) similares, mas com comprimentos  $L$  diferentes, gráficos de  $\Delta P$  em função de  $L_c/R_c$ , a uma mesma taxa de cisalhamento, são então obtidos. Como a vazão  $Q$  e o diâmetro do capilar  $2R$  são os mesmos para todos os capilares, então as taxas de cisalhamento  $\dot{\gamma}_w$  serão as mesmas. A correção na entrada apropriada para cada taxa de cisalhamento é então determinada por extrapolação dessas linhas até a pressão igual a zero, a interseção das retas com o eixo horizontal (Figura 13) corresponde ao valor de  $e$  (Bretas e Dávila, 2010).

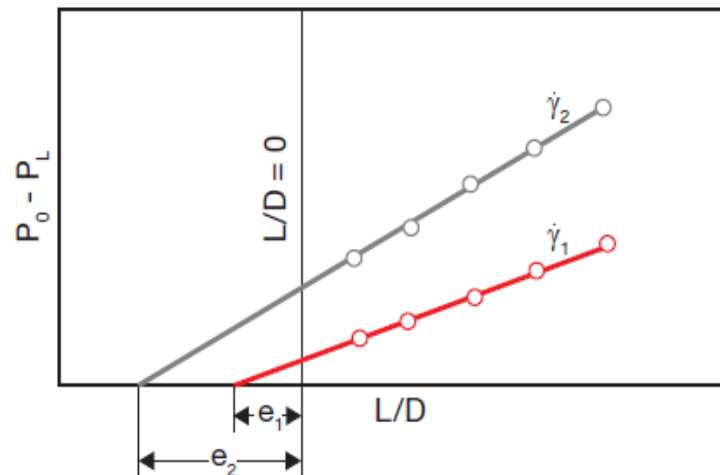


Figura 13- Gráfico  $\Delta P$  versus  $Lc/Rc$  para duas taxas de cisalhamento (Rudolph e Osswald, 2014).

A tensão de cisalhamento real na parede agora pode ser calculada (Equação 19) usando a correção final  $e$  como:

$$\tau_w = \frac{1}{2} \frac{(p_0 - Pl)}{\left(\frac{L}{D} + e\right)} \quad (19)$$

Com a tensão de cisalhamento corrigida por Bagley, e a taxa de cisalhamento corrigida usando *Weissenberg-Rabinowitsch*, pode-se calcular a viscosidade corrigida, onde a correção só se faz necessário para capilares com  $L/D < 30$ , pois com capilares grandes os efeitos de entrada são desprezíveis como foi citado anteriormente.

### 2.3.3 Modelos matemáticos aplicados em regime permanente

A fim de investigar a dependência da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento, podem ser usados ajustes das curvas de viscosidades obtidas segundo os modelos da Lei da Potência, Carreau-Yasuda e Cross:

#### I) Lei das Potências

Existe uma região a baixas taxas de cisalhamento chamada platô newtoniano  $\eta_0$ , em que a viscosidade independe da taxa de cisalhamento; e outra a taxas de cisalhamento mais elevadas, chamada de região de lei das Potências em que a

viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, pseudoplasticidade ou *shear thinning*, termo mais utilizado na literatura especializada. O modelo de Lei da Potência é um dos modelos reológicos mais simples que podem ser usados para descrever a dependência da viscosidade em altas taxas de cisalhamento (Dealy e Wissbrun, 2012). O modelo de dois parâmetros pode ser representado através da equação 20:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (20)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade aparente,  $K$  é o índice de consistência,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $n$  é o índice da Lei da Potência ou simplesmente índice da potência. Esse modelo prevê bem o comportamento da viscosidade na região de altas taxas de cisalhamento, mas não tem um parâmetro específico para estimar a viscosidade a taxa de cisalhamento zero (Shan *et al.*, 2003).

Quando  $n=1$ , a equação 20 torna a viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento e fica equivalente à de um fluido newtoniano. Quando  $n<1$ , a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico, quanto menor o valor maior a pseudoplasticidade do polímero. Caso o valor de  $n$  seja maior que 1, o fluido tem comportamento dilatante, como pode ser observado na Figura 14 (Bretas e Dávila, 2010):

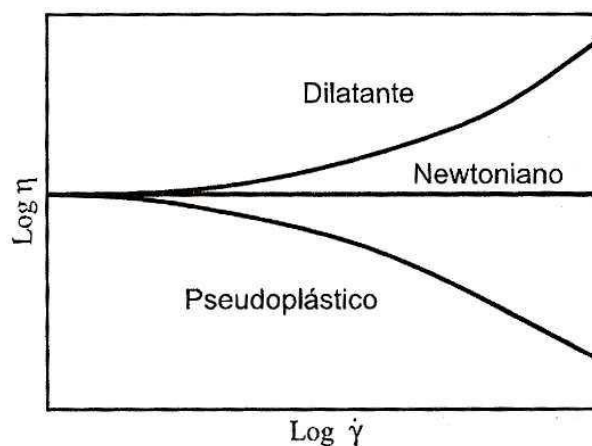


Figura 14- Relações entre  $\eta$  e  $\dot{\gamma}$  observadas em polímeros. Fonte: (Bretas e Dávila, 2010).

## II) Modelo de ajuste Carreau-Yasuda

O Modelo de Carreau-Yasuda (Yasuda *et al.*, 1981) permite descrever o comportamento da viscosidade do material a baixas, médias e altas taxas de cisalhamento; Matematicamente, esse modelo de três parâmetros pode ser representado através da equação 21:

$$\eta = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \quad (21)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade aparente,  $\eta_0$  viscosidade a taxa de cisalhamento zero,  $\lambda$  é uma constante de tempo,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $a$  é um parâmetro adimensional que descreve a região de transição entre a taxa de cisalhamento zero e a região de Lei das potências e  $n$  é o índice da Lei da Potência.

### III) Modelo de ajuste Cross

O Modelo de Cross (Domínguez *et al.*, 2013) é semelhante ao modelo de Carreau-Yasuda, com a diferença de que não prevê o outro patamar newtoniano a altas taxas de cisalhamento; Matematicamente, esse modelo de três parâmetros pode ser representado através da equação 22:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\eta \dot{\gamma} / \tau)^{(1-n)}} \quad (22)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade aparente,  $\eta_0$  viscosidade a taxa de cisalhamento zero,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $\tau$  é a tensão na qual ocorre a transição entre o primeiro patamar newtoniano e a região da Lei das potências e  $n$  é o índice da Lei da Potência.

As equações 21 e 22 tem formas semelhantes, aproximando de  $\eta_0$  em baixas taxas de cisalhamento e ao comportamento da Lei da potência em altas taxas de cisalhamento. A região em torno de  $\dot{\gamma}=1/\lambda$  é a região mais sensível ao cisalhamento. Pode-se, portanto, discutir de forma geral, para todas as equações desse tipo, que o  $\lambda$  e o declive da lei da potência dependem da estrutura molecular do polímero, conforme citado por (Dealy e Wissbrun, 2012).

Entretanto, esse modelo não é adequado a todos os tipos de polímeros. Bueche e Harding (1958) sugeriram uma modificação especial para a equação proposta por Cross. A equação 23 representa tal modificação e foi utilizada nesse trabalho a fim de se obter um melhor ajuste:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1+0,6(\dot{\gamma}\tau)^{(1-n)}} \quad (23)$$

### 2.3.4 Propriedades reológicas em Regime transiente

As propriedades reológicas em regime transiente são determinadas a partir do campo de fluxo que varia com o tempo até atingir o regime permanente. Essas propriedades são importantes no processamento de polímeros porque permite determinar as respostas do material antes do mesmo atingir o estado estacionário (Bretas e Dávila, 2010).

O Princípio básico que rege o comportamento reológico e mecânico dos polímeros é a relaxação de tensão. Ao realizar um experimento de medida de relaxação de tensões após o cisalhamento, aplica-se uma taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_0$  elevada e constante por um curto espaço de tempo, de forma que  $\dot{\gamma}_0\Delta t$  aproximadamente  $\gamma_0$ . Interrompe-se esse cisalhamento e imediatamente medem-se as tensões  $\tau(t)$  (Rudolph e Osswald, 2014).

A relaxação de tensões é então medida e o módulo de relaxação  $G(t, \gamma_0)$  é determinado pela seguinte relação:

$$G(t, \gamma_0) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (24)$$

Na maioria dos polímeros fundidos, a relaxação de tensões é monotônica e mais rápida à medida que a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_0$  aumenta. Essa propriedade é particularmente importante na extrusão, já que permite calcular os tempos necessários para a relaxação de tensões residuais no polímero após a sua saída da matriz de extrusão.



### 2.3.4.1 Crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente (Stress overshoot)

Nesse tipo de fluxo, o material é sujeito a uma taxa de cisalhamento constante  $\dot{\gamma}_0$ , sendo então, as tensões medidas em função do tempo até que o fluxo atinja o regime permanente, observa-se para a maioria dos polímeros que sua resposta ao estresse imposto apresenta um rápido excesso de tensão, até um valor máximo de  $\tau_{\text{máx}}$  para depois decrescer e atingir um valor constante. Esse fenômeno é conhecido como crescimento de tensões (Stress overshoot) (Rudolph e Osswald, 2014). A Figura 15 representa esquematicamente esse fenômeno:

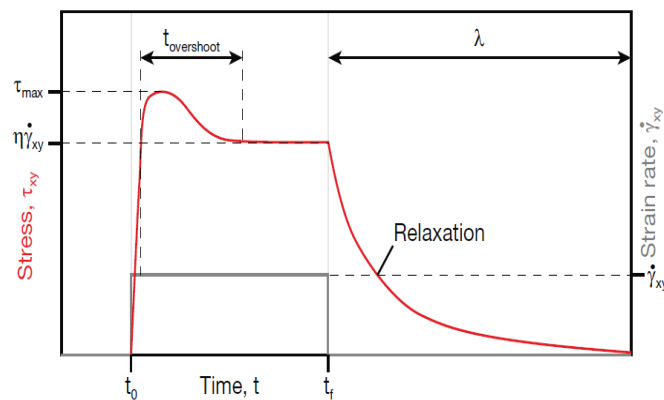


Figura 15- Esquema do excesso de tensão. Fonte: (Rudolph e Osswald, 2014)

Foi sugerido por alguns autores (Dealy e Tsang, 1981) que a causa desse aumento de tensão é relacionado à resistência inicial do polímero fundido e a deformação resultante dos emaranhados das cadeias poliméricas. Uma vez que os polímeros são macromoléculas, e essas moléculas têm a capacidade de se reorientar. Uma vez que a deformação do polímero excede um determinado valor, as moléculas começam a desembaraçar, reduzindo assim a resistência à deformação, fazendo com que as tensões relaxem para um valor de estado estacionário em um tempo geralmente menor que o tempo de relaxação original do polímero.

Ainda pode se determinar uma propriedade reológica que indica como e em quanto tempo as tensões atingirão seu valor estacionário. Essa propriedade, chamada função crescimento de tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento ou  $\eta^+(t, \dot{\gamma}_0)$ , é análoga à viscosidade em regime permanente  $\eta(\dot{\gamma}_0)$ , sendo definida por:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (25)$$

Em que  $\tau(t)$  é a variação da tensão de cisalhamento com o tempo e  $\dot{\gamma}_0$  é a taxa de cisalhamento aplicada.

## 2.4 Efeito da temperatura no estudo reológico de polímeros fundidos

A temperatura tem um efeito significativo sobre as propriedades reológicas dos polímeros fundidos. Um grande fator para estabelecer a dependência da temperatura na reologia relaciona-se com a caracterização do polímero. Isso porque a reologia de polímeros fundidos depende da temperatura e da estrutura molecular subjacente (peso molecular, distribuição de peso molecular e ramificações). Ao caracterizar a reologia de um determinado polímero, precisamos saber como separar os vários efeitos. Por exemplo, Harrel & Nakajima (1984) discutiram a conexão entre estrutura molecular e reologia, e como o efeito da temperatura deve ser insulado em tal correlação. Outro fator em questão é o fato da temperatura influenciar sobre o mecanismo de fluxo do polímero no estado no estado fundido.

Quando medições reológicas dinâmicas são realizadas em uma faixa fixa de frequência ( $\omega$ ) a várias temperaturas, uma série de curvas isotérmicas como viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) podem ser geradas. Essas curvas reológicas podem ser sobrepostas através de mudanças horizontais e/ou verticais, resultando em uma curva mestre (master curves), a uma temperatura nominal, descrevendo o comportamento reológico do material para uma ampla gama de frequências, em comparação com o utilizado para cada temperatura individual. O princípio da superposição também pode ser usado para descrever a influência da temperatura nas propriedades reológicas dos polímeros e como ferramenta para obter informações sobre ramificação de polímero, segregação de fase em misturas de polímero e transição vítrea (Macaúbas & Demarquete, 2002).

Van Gurp & Palmen (1998) propuseram uma análise para verificar a validade do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura. Esta análise baseia-se no estudo do comportamento do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função do módulo complexo ( $G^*$ ) para diferentes temperaturas. Quando o princípio da superposição se mantém,

o ângulo de fase versus o módulo de cisalhamento complexo é independente da temperatura e uma única curva sobreposta é observada para todas as temperaturas. Para os modelos elementares de polímeros sob deformação, é possível mostrar a validade do princípio, isso devido ao fato de que os vários tempos de relaxamento pertencentes a um determinado processo de relaxação têm a mesma dependência da temperatura.

Ao obter dados em várias temperaturas, a superposição tempo-temperatura pode ser usada para gerar as “Master curves” mostrando o comportamento a uma temperatura de referência ao longo do tempo ou frequência. Um material ao qual essa técnica se torna aplicável é denominado termo reologicamente simples. A simplicidade termo reológica é obtida quando os tempos característicos de todos os mecanismos de relaxação têm a mesma dependência de temperatura e mesmo utilizando uma nova temperatura no experimento observe-se o mesmo efeito nos dados ao longo do eixo (Dealy, 2010).

Digamos que uma mudança na temperatura de um valor de referência  $T_0$  para uma temperatura diferente ( $T$ ) tem o seguinte efeito em todos os momentos de relaxação:

$$\tau_1(T) = a_T(T)\tau_1(T_0) \quad (26)$$

Em que o fator  $a_T$  é, portanto, um fator de mudança horizontal que pode ser usado para deslocar os dados coletados a uma temperatura ( $T$ ) ao longo do eixo do tempo de modo que eles sejam iguais aos dados obtidos na temperatura de referência ( $T_0$ ). Isso leva à definição de um tempo reduzido ( $t_r$ ) para uso na criação da Master Curve independente da temperatura, onde esse tempo é definido da seguinte forma:

$$t_r = t/a_T \quad (27)$$

Quando os dados em regime oscilatório estão sendo deslocados, o fator de mudança de frequência é simplesmente  $a_T$  e a frequência reduzida é:

$$\omega_T = \omega a_T \quad (28)$$

A dependência do fator de mudança ( $a_T$ ) na temperatura pode ser descrito por Arrhenius:

$$a_T(T) = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (29)$$

Em que  $E_a$  é referente a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura e  $T_0$  é a temperatura de referência.

O Fator  $a_T$  ainda pode ser deduzido da viscosidade zero de cisalhamento:

$$a_T(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (30)$$

Uma mudança horizontal sozinha, muitas vezes, não é suficiente para que os dados de módulo de relaxação medidos em  $T$  se sobrepõem aos obtidos em  $T_0$ , logo é necessário um fator de mudança vertical ( $b_T$ ). Rouse et. al. (1980), usou um argumento termodinâmico para mostrar que o módulo de relaxação deve ser proporcional ao produto da temperatura e da densidade. Isso implica a seguinte mudança:

$$G_i(T) = G_i(T_0) T \rho / T_0 \rho_0 \quad (31)$$

Isso leva a definição de um fator de mudança vertical,  $b$ :

$$b_T = T_0 \rho_0 / T \rho \quad (32)$$

## 2.5 Estado da arte: Reologia em Blendas de Polietilenos

Blendas poliméricas compostas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade Linear (PELBD) têm tido um considerável interesse científico e industrial. O PEAD possui excelente resistência química, resistência à tração e dureza. Logo, materiais constituídos de PEAD devem possuir boas propriedades mecânicas para determinadas aplicações. Logo, o PELBD é um forte candidato à mistura. Evidentemente, uma boa compatibilidade entre os dois componentes é necessária e o PELBD é um candidato adequado para tal finalidade. As vantagens das misturas de PEAD/PELBD incluem, por exemplo, a melhoria da resistência ao impacto, propriedades ópticas, propriedades reológicas, e comportamento mecânico global, conforme citado por (Passador *et al.*, 2013).

Cho *et al.* (1998) estudaram blendas PELBD/PEAD, onde através do estudo reológico no modo oscilatório, observou-se que em todas as blendas, a viscosidade

complexa logarítmica seguiu a regra simples da mistura, e o diagrama Cole–Cole mostrou semicírculos, indicando que as blendas foram miscíveis no estado fundido.

Liu *et al.* (2002) estudaram as propriedades reológicas das blendas de PELBD com PEAD e com polietileno de baixa densidade (PEBD). O comportamento dinâmico e estacionário foi avaliado no reômetro de placas paralelas nas temperaturas de 160, 180 e 200°C. Os resultados mostraram que a viscosidade de cisalhamento zero, o tempo de relaxação e a frequência característica das misturas para o sistema PELBD/PEAD, tiveram uma variação linear em toda a faixa de concentração, o que indica que esse sistema é miscível. Já para o sistema de PELBD/PEBD, a viscosidade de cisalhamento zero, o tempo de relaxação e a frequência característica das misturas apresentaram desvio da regra de aditividade, o que indica separação de fases no sistema, ou seja, sistema imiscível.

Hussein (2003) estudou a miscibilidade do polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com dois catalisadores distintos (metaloceno e Ziegler-Natta) e o efeito das ramificações de cadeia nas blendas PELBD/PEAD. Ele verificou que as blendas com catalisador tipo metaloceno no PELBD provavelmente seriam miscíveis em todas as composições com conteúdo de ramificações. No entanto, o aumento das ramificações resultou uma imiscibilidade parcial do sistema, provavelmente em razão da diferença da estrutura molecular.

Mieda e Yamaguchi (2011) estudaram as propriedades reológicas e a instabilidade do fluxo para misturas binárias compostas por um polietileno de cadeia longa ramificada (B-PE) e um polietileno linear (L-PE). As misturas apresentaram instabilidades do tipo pele do tubarão em baixa tensão de cisalhamento quando comparadas com o L-PE puro. O fenômeno foi explicado pelo alto número de Deborah para as misturas. Além disso, as blendas apresentaram fratura grosseira do fundido (GMF) em comparação com o B-PE. O aumento da tensão e o grande ângulo de entrada na entrada da matriz são os responsáveis pela fratura grosseira do fundido das blendas.

Shen, G. *et al.* (2013) utilizaram o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade ramificado (PELBD) com a distribuição de peso molecular aproximadas, mas diferentes teores de ramificações de cadeia curta, avaliando a homogeneidade das blendas no estado fundido. Com base na teoria viscoelástica molecular e através dos gráficos cole-cole observaram uma boa miscibilidade em todas as blendas.

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

Shahi *et al.* (2016) estudaram o comportamento de espumas de blendas de polietileno a partir do Polietileno de alta densidade (PEAD) e Polietileno linear de baixa densidade (PELBD), na proporção de 10% e 25% em peso de PEAD. Foi dada ênfase especial à descoberta de uma relação entre a espumação e as propriedades térmicas e reológicas das blendas. Quanto às características reológicas, observaram que as blendas apresentaram novos comportamentos de viscosidade complexa. As curvas para as blendas situaram-se entre as dos polímeros puros, indicando um novo material com uma característica reológica combinada, que mostrou uma melhor resposta à formação de espuma.

Eslamian *et al.* (2016) estudaram as blendas ternárias de PEAD, PEBD e PELBD, nas proporções de (40/20/40), (40/30/30) e (40/40/20), respectivamente. O ensaio em regime dinâmico-oscilatório evidenciou um aumento da viscosidade em baixas frequências para o PEBD, possivelmente devido à presença de ramificações longas na cadeia, o que pode ser atribuído também ao seu elevado peso molecular. O PELBD apresentou um platô em baixas frequências e uma redução na viscosidade a altas frequências, indicativo de um polietileno com ramificações curtas na cadeia. As blendas apresentaram viscosidades intermediárias aos os polímeros puros. Logo, o comportamento reológico pode está associado à composição das blendas. Observaram que o aumento no teor de PELBD nas blendas tende a aumentar a viscosidade. Os gráficos cole-cole mostraram que as curvas das blendas estavam localizadas entre os polietilenos puros, implicando que as mesmas são miscíveis no estado fundido.

Seemork *et al.* (2018) analisaram por reometria capilar o efeito de diferentes métodos de mistura na instabilidade de fluxo em blendas binárias de polietileno linear de baixa densidade com diferentes pesos moleculares. Os polímeros foram misturados usando uma extrusora mono-rosca, uma extrusora de dupla-rosca e um

misturador de rosca dupla. O início da instabilidade de fluxo foi distinto entre os métodos de mistura usados. As blendas que foram submetidas a métodos de mistura com baixa capacidade de mistura exibem instabilidades de fluxo do tipo pele do tubarão em baixa tensão de cisalhamento. Já aquelas blendas que foram submetidas a processos com alta capacidade de mistura apresentaram-se livres de instabilidades a baixas taxas de cisalhamento.

Com base na revisão bibliográfica, observa-se que o desenvolvimento de novos materiais é um desafio para pesquisadores e cientistas em materiais em todo o mundo. E nesse campo, a mistura de materiais sempre foi um atrativo, tais como as blendas poliméricas, os compósitos e mais recentemente os nanocompósitos. Esses têm a vantagem de combinar as propriedades dos materiais já conhecidos, além da possibilidade de variar a composição e formar novos materiais com propriedades diferentes. As blendas de polietilenos reportadas em estudos anteriores são avaliadas quanto à miscibilidade, propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas e resposta das ramificações nas propriedades. Porém, em relação às propriedades reológicas, observa-se uma carência de estudos mais sistemáticos dessas propriedades. É dentro desse contexto que esse projeto de pesquisa se propõe, a desenvolver blendas poliméricas, utilizando dois biopolímeros comerciais recém lançados no mercado, com características distintas. Os polímeros são considerados commodities, de baixo custo e com diversas aplicações, principalmente, para embalagens descartáveis. São termoplásticos e semicristalinos, possuem baixa densidade e baixa temperatura de fusão. Apresentam índices de fluidez distintos e, por conseguinte pesos moleculares diferentes, e comparativamente, por serem de alta e baixa densidade têm grau de ramificação distinto. Estas características inerentes da estrutura molecular de cada um devem influenciar significativamente no grau de miscibilidade e, conseqüentemente, na processabilidade e na resposta viscoelástica das misturas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

- BioPolietileno de alta densidade SHA7260 (BioPEAD), I'm Green<sup>®</sup>, fornecido pela Braskem. Este *grade* apresenta densidade relativa de 0,955 g/cm<sup>3</sup> e IF= 20 g/10min. Sendo 94% de fonte renovável. Ficha técnica encontra-se no Anexo I.
- BioPolietileno linear de baixa densidade verde SLL318 (BioPELBD), I'm Green<sup>®</sup>, fornecido pela Braskem. Este *grade* apresenta densidade relativa de 0,918 g/cm<sup>3</sup> e IF= 2,7 g/10min. Sendo 87% de fonte renovável. Ficha técnica encontra-se no Anexo II.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Obtenção das Blendas

A mistura do BioPEAD com o BioPELBD (Tabela 1) foi realizada em várias concentrações em uma extrusora dupla-rosca corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. As condições de processamento para todas as blendas, inclusive para os polímeros puros, foram: taxa de alimentação dos materiais na extrusora de 5 kg/h, velocidade das roscas de 250 rpm, perfil de temperatura em todas as zonas da extrusora de 200 °C e rosca configurada para misturas com elementos dispersivos e distributivos, conforme esquema da Figura 16. Posteriormente este material foi granulado em um picotador acoplado na própria extrusora.

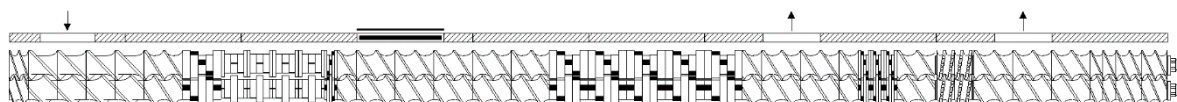


Figura 16- Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.



Tabela 1- Composições das Blendas BioPEAD/BioPELBD.

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

### **3.2.2 Caracterização dos Polímeros BioPEAD e BioPELBD e das Blendas BioPEAD/BioPELBD**

#### **3.2.2.1 Caracterização estrutural dos polímeros puros BioPEAD e BioPELBD**

- I. a partir dos dados de viscosidade em cisalhamento zero (Tabela 2);
- II. através do ponto de intersecção no gráfico  $\eta_0 - M_w$  (Apêndice A);
- III. simulação no Software Rheoplus ANTON PAAR modelo de ajuste Single Exponential Kernel;
- IV. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) VISCOTEK modelo HT-GPC 350<sup>a</sup>. Operado com detector de índice de refração, solvente tipo TCB e a 140°C.

#### **3.2.2.2 Ensaio Reológicos**

- I. **Regime Permanente, Oscilatório e Transiente em Reômetro de Placas Paralelas**

O comportamento reológico dos polímeros puros e das blendas em baixas taxas de cisalhamento foi avaliado por meio de ensaios reológicos em regime permanente, oscilatório e transiente de cisalhamento em um reômetro Rotacional/oscilatório Physica MCR301 da ANTON PAAR, sob atmosfera de ar. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm, sendo o intervalo de taxa de cisalhamento avaliado para o regime permanente no modo rotacional, entre 0,01 e 10  $s^{-1}$ , e no modo oscilatório, a frequência de oscilação de 0,1 a 600 rad/s, com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear. Utilizaram-se as temperaturas de 170°C, 180°C, 190 °C, 200°C, 210°C e 220 °C , sendo a temperatura de referência a 200°C para a validação do Princípio da Superposição. Para os ensaios reológicos em regime transiente (start-up flow) utilizou-se a temperatura de 200°C e foram aplicadas três taxas de cisalhamento de 0,1; 1 e 3  $s^{-1}$ , no período de 1000s. Nesse caso, foi obtida a curva de viscosidade em função do tempo.

## **II. Regime Permanente em Reômetro Capilar**

Os ensaios de reometria capilar foram utilizados para avaliar o comportamento reológico dos polímeros BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD em altas taxas de cisalhamento. Os ensaios foram realizados em um Reômetro Capilar SR20 da CEAST, em temperatura de 200 °C, capilares com diâmetros de 1mm e comprimentos de 5, 20 e 30 mm com taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000  $s^{-1}$ .

Para avaliar o inchamento do extrudado e o surgimento de instabilidades de fluxo, foram utilizadas taxas de cisalhamento no reômetro capilar de 100 a 3000  $s^{-1}$ . O procedimento utilizado foi o seguinte: o extrudado no estado fundido do polímero ou da blenda ao emergir do capilar em cada taxa de cisalhamento foram resfriados rapidamente em água gelada e posteriormente fotografados para avaliar os efeitos das composições no inchamento do extrudado e a presença de instabilidades de fluxo.

Foram realizados também ensaios com os capilares com razão L/D igual a 5 e a 20, afim de aplicar a correção de Rabinowitsch (Equação 20) e Bagley (Equação 21) e avaliar possíveis efeitos na entrada do capilar.

### 3.2.2.3 Microscopia Ótica (MO)

As análises por MO dos polímeros BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD, em cada taxa de cisalhamento utilizada no reômetro capilar, foram realizadas com o auxílio de um microscópico ótico OPTON/3584. Por meio do programa ISCapture, foram realizadas as medidas dos diâmetros dos extrudados, e o inchamento do extrudado (B) foi calculado a partir da razão entre o diâmetro do extrudado (D<sub>ext</sub>) com o diâmetro do capilar (D<sub>cap</sub>), de acordo com a equação 36. A medida do diâmetro do extrudado dos polímeros BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD foi realizada na saída do capilar após a solidificação rápida do extrudado em água gelada, portanto, nas medidas não foram considerados os efeitos da contração provenientes da cristalização dos polímeros e da gravidade.

$$B = \frac{D_{ext}}{D_{cap}} \quad (33)$$

Onde:

B= inchamento do extrudado;

D<sub>ext</sub> = diâmetro do extrudado;

D<sub>cap</sub> = diâmetro do capilar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Reológica dos Biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD

#### 4.1.1 Propriedades reológicas em Regime Dinâmico-Oscilatório

Testes dinâmicos de varredura de deformação foram realizados para confirmar a linearidade da região viscoelástica até 100% de deformação a  $10\text{s}^{-1}$  de frequência. A Figura 17 ilustra as curvas do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da varredura da deformação para os dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. Neste caso, a região de viscoelasticidade linear encontra-se para deformações menores ou iguais a 5%, ou seja, onde os polímeros apresentam o comportamento de  $G'$  independente da deformação (Jozaghkar *et al.*, 2018). Esse comportamento foi reportado por Hyun *et al.* (2011), onde observaram que o comportamento de viscoelasticidade linear de um material pode ser observado quando o módulo de armazenamento ( $G'$ ) é independente da deformação ou (tensão) aplicada.

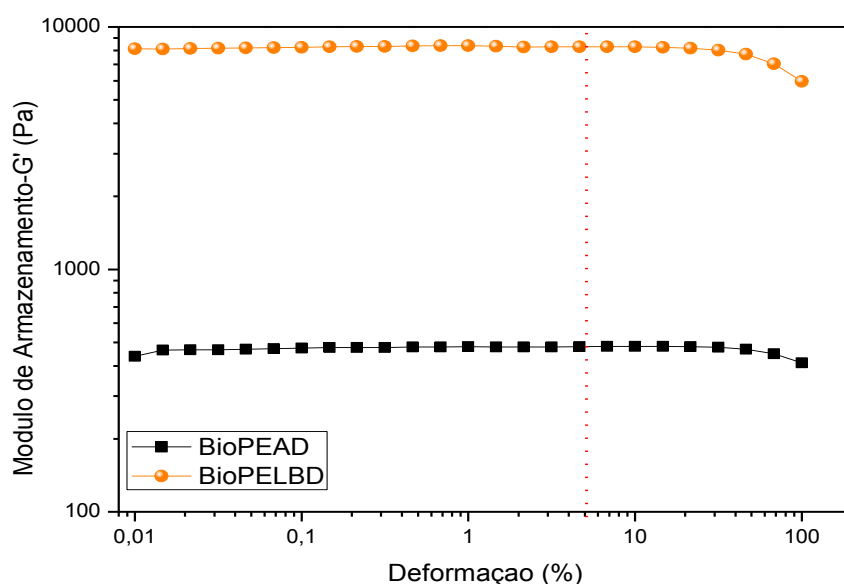


Figura 17- Varredura de amplitude de deformação para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.

Após a escolha da amplitude de deformação (5%) dentro do regime viscoelástico linear, foi realizada a varredura de frequência para avaliar as

propriedades reológicas dos dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. A Figura 18 apresenta o resultado do comportamento reológico em regime viscoelástico linear na faixa de frequência de 0,1 a 600 rad/s (0,1 a 600 s<sup>-1</sup>) para o BioPEAD e BioPELBD. Verificou-se para esta faixa de frequência que as viscosidades apresentam a mesma tendência de comportamento quando comparadas ao índice de fluidez de cada biopolímero, ou seja, quanto menor o valor do IF, maior será a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) com o aumento da frequência (Ariffin *et al.*). O BioPEAD apresentou a viscosidade complexa mais baixa em toda a faixa de frequência, o que pode ser atribuído ao sua massa molar inferior ao BioPELBD (ver dados na Tabela 3). Quando a viscosidade diminui com a frequência, os polímeros fundidos apresentam um comportamento não newtoniano (pseudoplástico ou *shear thinning*), onde há uma mudança na estrutura física das macromoléculas durante o fluxo (Nagy e Belina, 2018). Em baixas frequências (<10 rad/s), observa-se que a viscosidade do BioPEAD é quase independente da frequência, formando um platô, enquanto nesta mesma região a viscosidade do BioPELBD varia com a frequência. Provavelmente a diferença na massa molar e na estrutura das ramificações, pode ter influenciado neste comportamento, já que a distribuição de massa molar de ambos os polímeros é próxima, conforme determinada por GPC e pela simulação de acordo com a Tabela 3. O BioPELBD tem massa molar mais elevada e ramificação do tipo buteno-1 em sua cadeia. Neste caso, pode oferecer uma resistência interna do polímero fundido mais alta, por consequência do maior número de enrosco ou emaranhados moleculares.

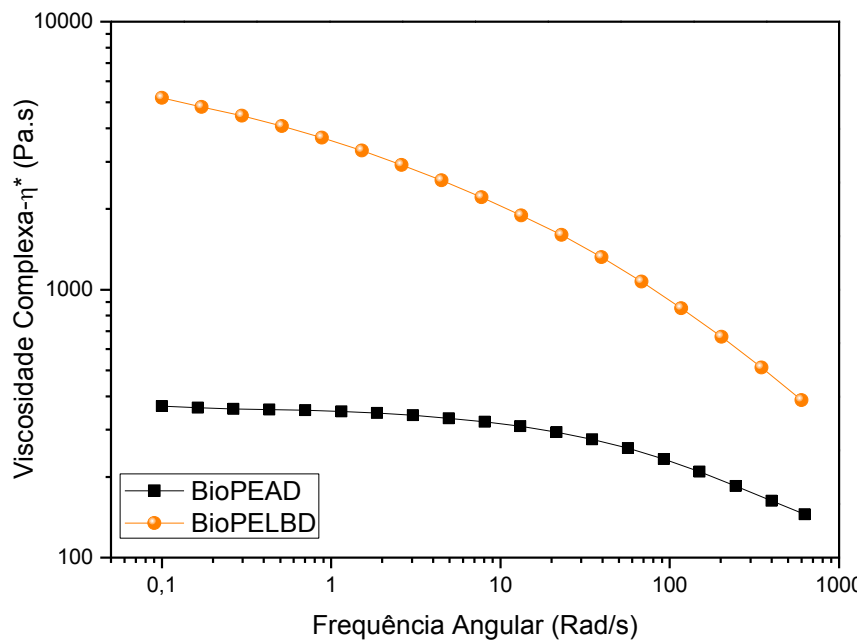


Figura 18- Viscosidade complexa  $\eta^*$  em função da frequência angular para os biopolímeros BioPEAD e BioPELBD.

As características estruturais das cadeias moleculares dos polímeros, como tamanho e teor de ramificações, massa molar ( $M_w$ ) e distribuição de massa molar (MMDs) é de grande relevância para compreender o comportamento reológico em vários modos de deformação. Existem vários métodos para determinação destas características estruturais, sendo o mais utilizado para determinar o  $M_w$  e a MMDs, a cromatografia de permeação em gel ou cromatografia por exclusão de tamanhos (GPC ou SEC) e, para determinar o teor e tamanho das ramificações, a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia no infravermelho (FTIR) (Quental *et al.*, 2005; Dartora *et al.*, 2015).

Entretanto, as propriedades reológicas medidas em baixas taxas de deformação (cisalhamento ou frequência) também podem ser utilizadas para estimar algumas características estruturais dos polímeros. Por exemplo, a dependência da viscosidade em cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) pode ser utilizada para estimar a massa molar média do polímero (Vega *et al.*, 1998; Wood-Adams e Dealy, 2000). Uma possibilidade de medir a viscosidade em cisalhamento zero é por meio da viscosidade complexa obtida em baixas frequências. Portanto, através do ensaio reológico de viscosidade complexa em função da frequência, realizado para os dois

biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD, a 150°C, obtiveram-se os seguintes valores de ( $\eta_0$ ) apresentados na Tabela 2:

Tabela 2-  $\eta_0$  por Ensaio de Cross

<b>Biopolietilenos</b>	<b><math>\eta_0</math> por Cross a 150°C</b>
<b>BioPEAD</b>	922,0
<b>BioPELBD</b>	10187,0

Portanto, a partir dos dados apresentados na Tabela 2, pode-se estimar a massa molar ( $M_w$ ) dos biopolietilenos em estudo através das equações abaixo (Stadler *et al.*, 2005):

$$\eta_0 = K_1 M_w^\alpha \text{ Se } M_w > M_c \quad (34)$$

$$\eta_0 = K_2 M_w \text{ Se } M_w < M_c \quad (35)$$

Onde:  $M_c$  é o peso molecular crítico (a partir de  $M_c$  os emaranhamentos moleculares começam a exercer efeitos significantes na viscosidade);  $\alpha = 3,6$  e  $K_1$  e  $K_2$  são parâmetros dependentes do tipo de polímero e temperatura. Para o polietileno a 150°C o valor de  $K = 9 \times 10^{-15}$  (Stadler *et al.*, 2005).

Com os valores obtidos de viscosidade em cisalhamento zero (Tabela 2) e utilizando a equação 34, com os dados de  $\alpha = 3,6$  e  $K = 9 \times 10^{-15}$ , foram calculadas as massas molares ( $M_w$ ) dos biopolietilenos. Os valores de  $M_w$  foram comparados com outros valores obtidos por mais três métodos utilizados neste trabalho, conforme calculados e mostrados na Tabela 3. Assim, de acordo com a Tabela 3, as massas molares dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD foram determinadas por quatro métodos distintos: 1) a partir dos dados de viscosidade em cisalhamento zero (Tabela 2); 2) através do ponto de intersecção no gráfico  $\eta_0 - M_w$  (Apêndice A); 3) por meio da simulação no Software Rheoplus ANTON PAAR modelo de ajuste Single Exponential Kernel e 4) através da análise de Cromatografia de Permeação em Gel-GPC (os gráficos encontram-se no Apêndice B).

Pode ser observado na Tabela 3 que os resultados obtidos pela simulação no software Rheoplus, com os dados reológicos obtidos dos dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD, se aproximam mais dos obtidos por GPC, enquanto pelos outros dois métodos, usando somente a viscosidade em cisalhamento zero, apresentam valores inferiores, porém mais próximos entre si. Apesar das diferenças, os valores estão na mesma ordem de grandeza. A diferença obtida entre os métodos de GPC e o simulado com os outros dois, pode ser em função dos possíveis erros nos ajustes utilizados para determinação da viscosidade em cisalhamento zero e nas medidas tomadas no gráfico de viscosidade em cisalhamento zero em função da massa molar. Logo, considerando que os dados obtidos no simulador estão em concordância com os do GPC, sugere-se que as medidas reológicas obtidas para os dois biopolietilenos corroboraram com as características estruturais dos biopolietilenos utilizados neste trabalho, portanto, estando de acordo com as teorias preditas na literatura (Teh *et al.*, 2015).

Tabela 3- Características moleculares dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.

Biopolietilenos	Métodos de Medidas			
	$\eta_o$ obtido da equação 37 $\overline{M}_w$ (g/mol)	Método Gráfico $\overline{M}_w$ (g/mol)	Simulação $\overline{M}_w$ (g/mol) / $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	GPC $\overline{M}_w$ (g/mol) / $\overline{M}_w/\overline{M}_n$
<b>BioPEAD</b> IF= 20g/10min	53.105	~60.000	89.440 / 1,154	83.431 / 1,448
<b>BioPELBD</b> (buteno-1) IF=2,7g/10min	103.501	~100.000	166.200 / 1,318	150.052 / 1,485

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$  = polidispersividade

As medidas das propriedades reológicas também podem ser utilizadas para distinguir características estruturais entre polímeros em relação a ramificações. As curvas de van Gurp-Palmen (ângulo de fase em função do módulo complexo) podem ser utilizadas para avaliar estas diferenças, eliminando o efeito da massa molar (Woods-Adam *et. al.*, 2000).



Na Figura 19, têm-se as curvas van Gulp-Palmen para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD, realizada na temperatura de referência a 200°C. Observa-se que os ângulos de fase são distintos para os dois biopolietilenos. O BioPEAD possui um ângulo superior ao BioPELBD, portanto, a diminuição do ângulo de fase pode ser atribuída a presença de um teor maior de ramificações no BioPELBD, neste caso, provenientes do comonomero 1-buteno. Nakayama *et al.* (2012) reportaram que a diferença nas curvas van Gulp-Palmen pode ser explicada pela diferença de polidispersão e/ou diferença na estrutura da cadeia, associado à presença das ramificações. Malmberg *et al.* (2002) também destacaram que a presença de ramificações do tipo buteno-1 no PELBD influencia totalmente no comportamento das curvas van Gulp-Palmen. Trinkle e Friedrich (2001) propuseram esse tipo de análise para caracterizar a polidispersão de um polímero linear. Especificamente, eles reportaram que o valor de  $G^*$  onde o ângulo de fase é de 60° correlacionou-se aproximadamente com o valor de distribuição de peso molecular e também sugeriram a presença de ramificação de cadeia longa em polietilenos. Já Woods-Adam *et al.* (2000) sugeriram que o ângulo de fase pode ser um indicador mais sensível à presença de ramificações nas cadeias. As curvas van Gulp-Palmen podem ter formas específicas para diferentes estruturas de cadeia (Dealy e Wissbrun, 2012). Portanto, com os dados obtidos de van Gulp-Palmen para os dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e, de acordo com as observações da literatura reportadas acima, é possível sugerir que o BioPELBD possui ramificações mais longas e maior teor destas ramificações do que o BioPEAD, o que pode ter influenciado no comportamento mais pseudoplástico nas curvas obtidas de viscosidade complexa em função da frequência, observadas na Figura 18.

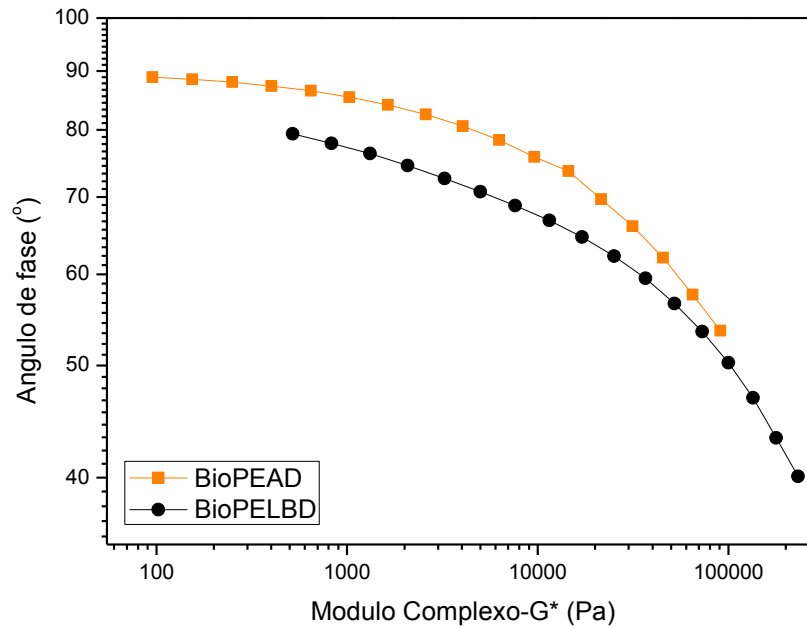


Figura 19- Ângulo de fase em função do módulo complexo ( $G^*$ ) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.

Outro modo de avaliar o efeito de ramificações presentes na cadeia do polímero é por meio do ensaio de relaxação da tensão. Na Figura 20 tem-se o ensaio de relaxação de tensão, onde uma deformação constante foi aplicada nos dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e, em seguida, a tensão de cisalhamento foi registrada com o tempo. Foi observado que o módulo de relaxação do BioPEAD diminuiu a uma taxa menor comparado ao BioPELBD. De acordo com a literatura (Mei *et al.*, 2016), isso pode ser explicado devido à relaxação da tensão que se origina do movimento das cadeias poliméricas sob a deformação aplicada. Como os polímeros ramificados encontram mais obstáculos do que os polímeros lineares, o BioPELBD que possui ramificações do tipo buteno-1 em sua cadeia, tende a relaxar mais lentamente do que o BioPEAD. Essa taxa de relaxação retardada reforça que as ramificações diminuem consideravelmente o movimento macromolecular e, portanto corrobora que o BioPELBD possui mais ramificações do que o BioPEAD.

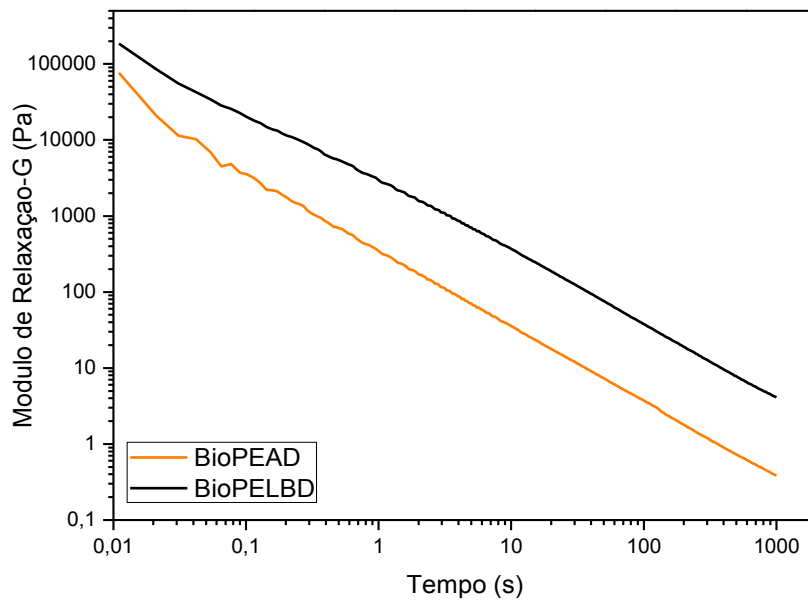


Figura 20- Módulo de relaxação para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.

Para verificar somente os efeitos das ramificações e da distribuição de massa molar dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD no comportamento da viscosidade complexa em função da frequência (efeito *shear thinning*), foi eliminado o efeito da massa molar (Stadler *et al.*, 2005). Desta forma os dados foram alterados nos dois eixos utilizando a viscosidade em cisalhamento zero ( $\eta_0$ ), obtidas anteriormente. Observa-se na Figura 21 que existem diferenças entre as duas curvas. Isto sugere que elas resultem da distribuição de massa molar mais larga e da presença de ramificações do tipo buteno-1 no BioPELBD (Gabriel *et al.*, 1998). Portanto, de acordo com o comportamento reológico discutido anteriormente dos dois polímeros e da polidispersividade obtida por GPC (Tabela 3), o BioPELBD tem distribuição de massa molar mais larga e maior teor de ramificações, o que o torna mais pseudoplástico, ou seja, a viscosidade é mais sensível à deformação.

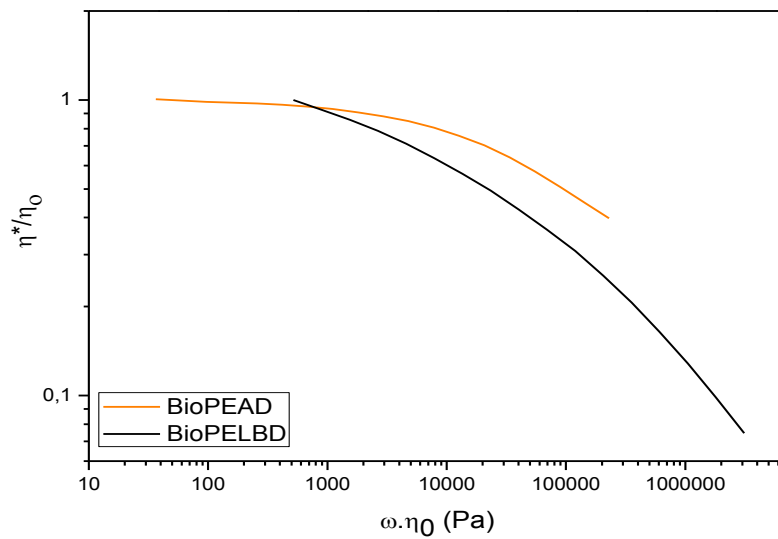


Figura 21- Efeito das ramificações na viscosidade complexa dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD

Com os dados reológicos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD, obtidos em ampla faixa de frequência, foram calculados os espectros de tempos de relaxação. O espectro de tempos de relaxação de polímeros é o resultado dos tempos das relaxações individuais de cada molécula. Tempos elevados estão associados às moléculas de tamanhos maiores. A Figura 22 ilustra o espectro de relaxação ( $H(\lambda) \cdot \lambda$ ) em função do tempo de relaxação ( $\lambda$ ) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD. Observou-se que os biopolietilenos apresentaram tempos de relaxação distintos devido às suas diferentes taxas de relaxação. Isso pode ser atribuído à diferença estrutural dos biopolietilenos em estudo, sendo os valores de pico do BioPEAD em 0,0110s e 0,5777s para BioPELBD. Portanto, conforme observado anteriormente para o módulo de relaxação (Figura 20) do BioPELBD que apresentou relaxação mais lenta no tempo, o espectro de relaxação do BioPELBD também indicou tempos bem mais longos quando comparados com o BioPEAD em todo o espectro. Este comportamento corrobora com as demais observações reológicas e de GPC de ambos os polímeros quanto à massa molar, distribuição de massa molar e grau de ramificações.

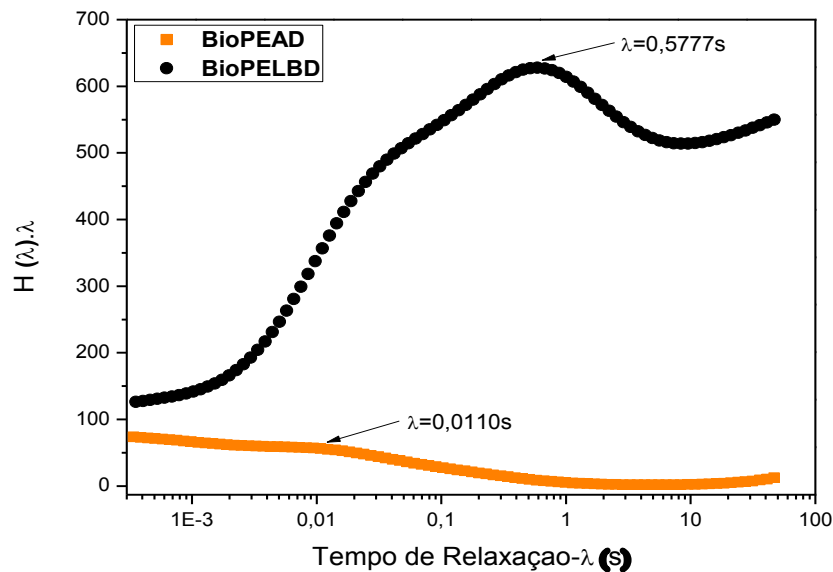


Figura 22- Espectro de relaxação dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD.

## 4.2 Caracterização Reológica dos Biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e das Blendas de BioPEAD/BioPELBD

### 4.2.1 Propriedades reológicas das blendas em Regime Dinâmico-Oscilatório

A Figura 23 apresenta o resultado do comportamento reológico em regime viscoelástico linear na faixa de frequência de 0,1 a 600 rad/s para as blendas BioPEAD/BioPELBD. Anteriormente, foi verificado que as viscosidades complexas dos biopolietilenos BioPELBD e BioPEAD, em toda faixa de frequência, apresentam o comportamento esperado de acordo com o índice de fluidez de cada biopolímero de 2,7 e 20 g/10min, respectivamente, ou seja, quanto menor o valor do IF, maior será a viscosidade complexa que está diretamente relacionada à maior massa molar. Para as blendas de BioPELBD e BioPEAD, o aumento na concentração de BioPELBD promove um aumento do valor da viscosidade complexa em toda faixa de frequência, especialmente na região de platô em baixas frequências (entre 0,1 e 1 rad/s). Assumindo que as blendas são miscíveis no estado fundido, a viscosidade deve aumentar devido à presença de cadeias poliméricas com massas molares mais elevadas que promovem maior número de enroskos e maiores tempos de relaxação (Shan *et al.*, 2003). Em um estudo com blendas de PEAD/PELBD, foi verificado que o aumento da viscosidade complexa é proporcional ao aumento do teor do

componente mais viscoso ou elástico, atribuído neste caso ao PELBD (Hussein, 2003).

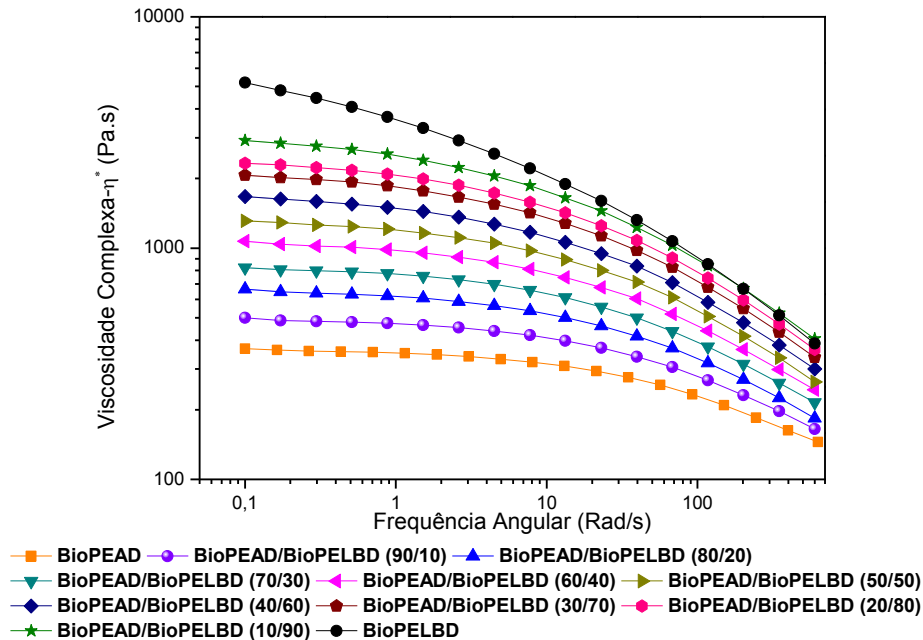


Figura 23- Viscosidade complexa  $\eta^*$  em função da frequência angular para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.

As Figuras 24 (a) e (b) ilustram as respostas reológicas de  $G'$  (módulo de armazenamento) e  $G''$  (módulo de perda) em função da frequência angular, respectivamente, para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Comparando as Figuras 24 (a) e (b), observa-se que os biopolietilenos e as blendas apresentam o  $G'$  inferior ao  $G''$  em toda a faixa de frequência, o que caracteriza o comportamento de um líquido predominante viscoso. Na Figura 24 (a) observa-se que o aumento na concentração de BioPELBD nas blendas, causou um aumento no módulo de armazenamento ( $G'$ ). Aparentemente, a inclinação do  $G'$  do BioPEAD em baixas frequências, ou seja, na região de maior relaxação molecular, é menor que a do BioPELBD. No caso das blendas, a inclinação fica intermediária, o que pode indicar ocorrência de emaranhamento (enrosco) entre os dois polímeros, atribuídos ao aumento de BioPELBD nas blendas, conferindo características mais elásticas nas mesmas. Já na Figura 24(b), observou-se que na faixa de altas frequências (10 a 100 rad/s) há uma tendência de aproximação dos dados do módulo de perda ( $G''$ ) para os polímeros puros e suas blendas, sabendo que o  $G''$  reflete na componente viscosa do material, isso poderia

ser atribuído ao efeito do alto cisalhamento nessa região de alta frequência que tende a alinhar as cadeias na direção do fluxo.

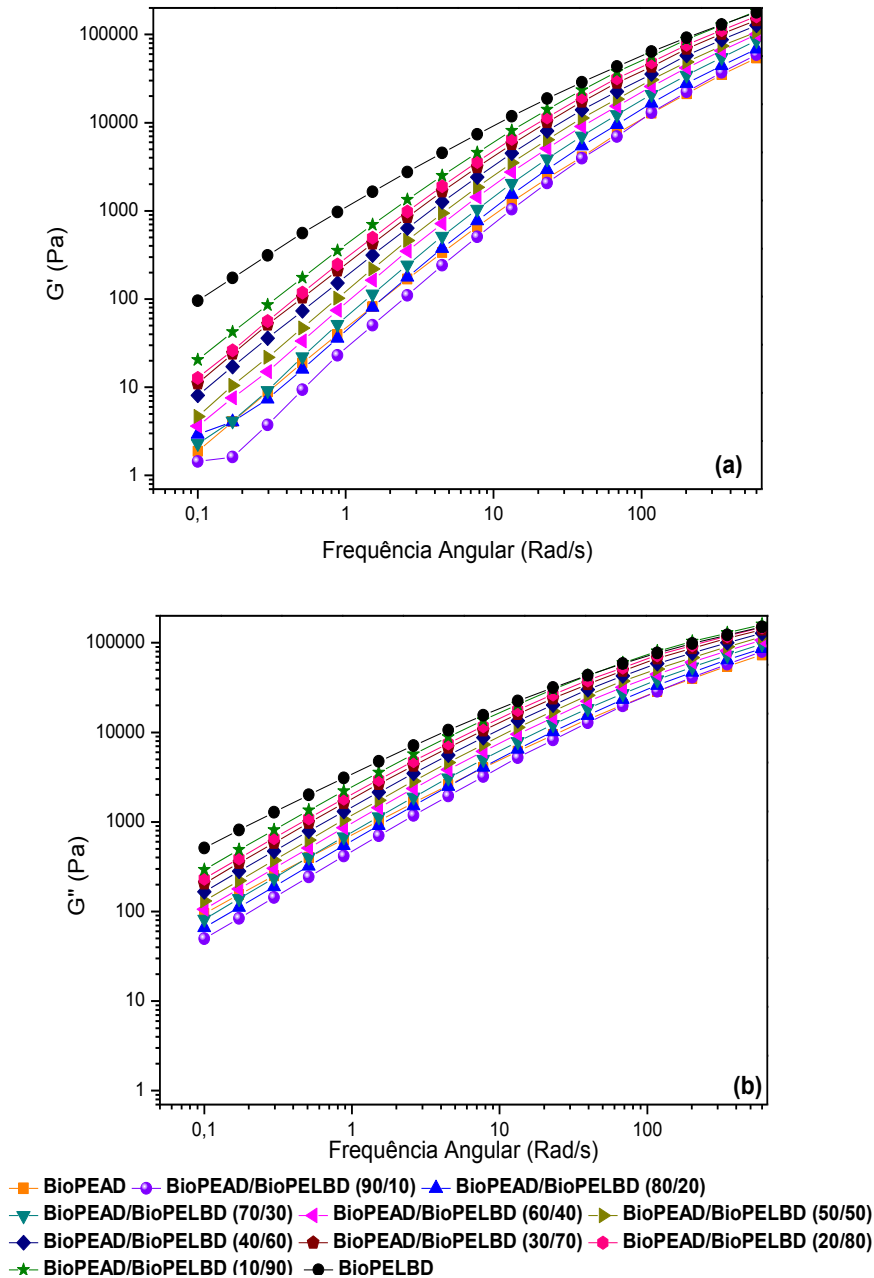


Figura 24- Módulo de armazenamento ( $G'$ ) (a) e módulo de perda ( $G''$ ) (b) em função da frequência angular para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.

A Figura 25 apresenta os valores do coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da frequência dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas

BioPEAD/BioPELBD. O coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) é obtido pela razão entre  $G''$  e  $G'$  e tende a quantificar o equilíbrio entre as propriedades elásticas e viscosas. Um valor elevado de  $\tan\delta$  indica que o material polimérico tende a ter comportamento mais viscoso e quando o valor de  $\tan\delta$  tende para zero, o comportamento é mais elástico (Chen *et al.*, 2013). Observou-se que o BioPELBD apresentou um menor valor de  $\tan\delta$  e uma menor dependência da frequência, indicando comportamento mais elástico do que o BioPEAD. A independência do  $\tan\delta$  da frequência também tem sido atribuída à característica de elevado grau de emaranhamento das cadeias do polímero (Chen *et al.*, 2013). Para as blendas, observou-se que o aumento do teor de BioPELBD diminuiu consideravelmente os valores de  $\tan\delta$  em baixas frequências, indicando uma crescente elasticidade para as blendas. Isso pode ter ocorrido devido o BioPELBD ter maior massa molar e apresentar ramificações do grupo buteno-1 ligados à sua cadeia principal que contribuem para uma característica mais elástica das blendas.

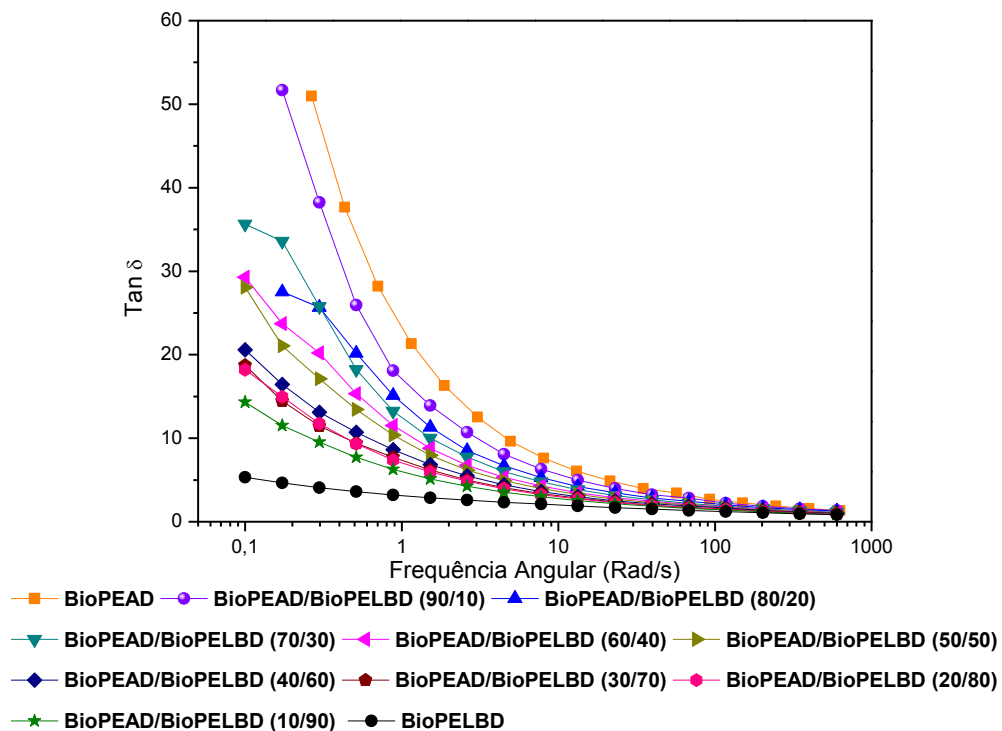


Figura 25- Coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da frequência angular para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.

Como pôde ser observado na Figura 25 para o gráfico de  $\tan\delta$ , o BioPELBD apresenta maior elasticidade do que o BioPEAD, logo espera-se que os tempos de relaxação das blendas com maiores teores de BioPELBD sejam superiores. A Figura



26 ilustra o espectro de relaxação ( $H(\lambda)\lambda$ ) em função do tempo de relaxação ( $\lambda$ ) dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Pode-se observar um aumento gradativo nos valores de tempo de relaxação, obtidos no pico máximo de cada gráfico, com o aumento da concentração de BioPELBD, sugerindo que as cadeias moleculares do BioPELBD contribuíram para dificultar a movimentação molecular, ou seja, aumentar os tempos de relaxação nas blendas (Shao *et al.*, 2018).

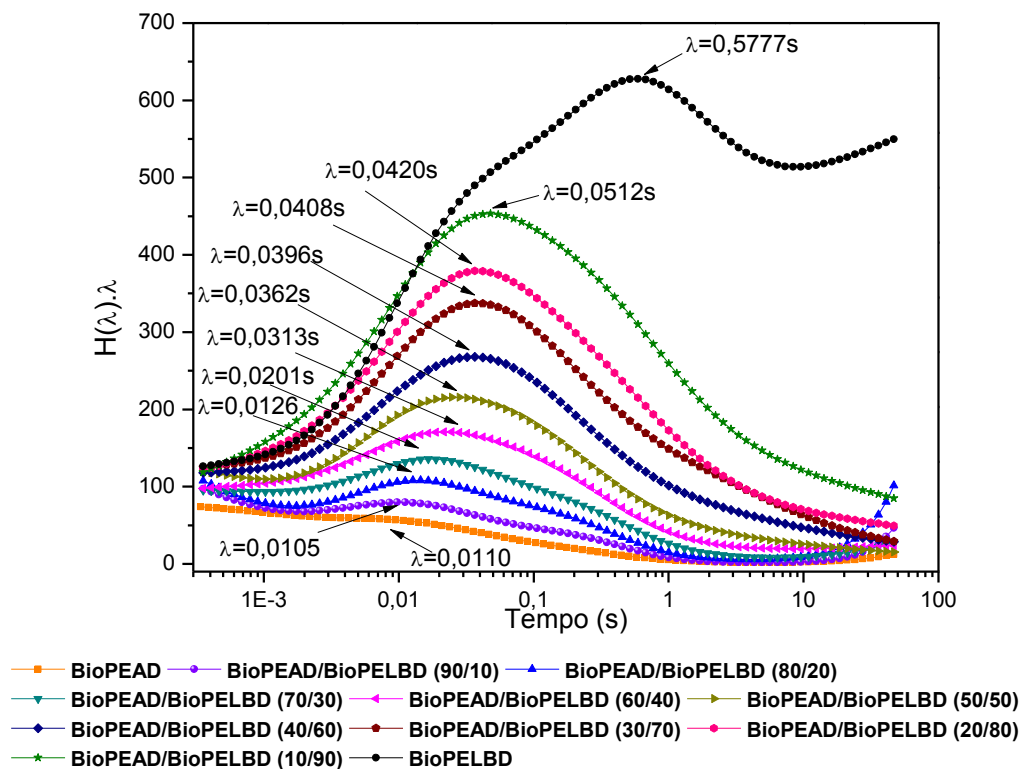


Figura 26- Espectro de relaxação ( $H(\lambda)\lambda$ ) em função do tempo de relaxação ( $\lambda$ ) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.

A análise reológica por meio dos gráficos Cole-Cole, que representam a relação entre a viscosidade imaginária ( $\eta''$ ) e a viscosidade real ( $\eta'$ ), tem sido uma ferramenta muito útil para interpretar o comportamento reológico de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis (Kim *et al.*, 2001; Shan *et al.*, 2003). Uma forma semicircular e única das curvas construídas sugere miscibilidade entre os polímeros. Qualquer desvio desta forma mostra heterogeneidade e separação de fases devido à imiscibilidade (Cho *et al.*, 1998).

A Figura 27 (a) ilustra os gráficos Cole-Cole dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Observa-se na figura 27 que o comportamento das blendas apresentou um único arco (círculo) indicando que os polímeros são miscíveis no estado fundido (Hussein, 2005).

É importante destacar que as curvas Cole-Cole  $\eta''$  vs  $\eta'$  sozinhas não são suficientes para determinar se as fases das blendas são ou não miscíveis, sendo necessário, portanto, corroborar a hipótese de miscibilidade com curvas Han a partir da relação entre módulo de perda ( $G''$ ) e o módulo de armazenamento ( $G'$ ) que também auxiliam na avaliação da miscibilidade ou imiscibilidade das blendas (Chen *et al.*, 2013). Geralmente  $G'$  aumenta com  $G''$  e a diferença na mudança estrutural do material pode ser observada pelo monitoramento na inclinação da curva  $G'$  vs  $G''$ .

As curvas Han dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD estão ilustradas na Figura 27 (b). Observa-se nesta figura que as curvas do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função do módulo de perda ( $G''$ ) independem da composição das blendas, apresentando comportamento de fase única, uma vez que as curvas apresentaram linearidade, estando sobrepostas e com praticamente a mesma inclinação. Desta forma, o comportamento apresentado indica miscibilidade entre os polímeros no estado fundido, o que corrobora com os resultados obtidos anteriormente a partir das curvas Cole-Cole.

Segundo Chuang e Dae Han (1984), quando uma mistura de polímeros é compatível no nível molecular, dá origem às correlações independentes da temperatura e independentes da composição. Portanto, desde que a estrutura molecular seja mantida a mesma, espera-se que a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada durante a deformação por cisalhamento seja independente da composição da blenda. Outros autores (Chen *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2013), estudaram blendas semelhantes e o mesmo efeito foi observado nas curvas Han, onde as inclinações das mesmas foram praticamente constantes e apresentaram nitidamente linearidade com a mesma inclinação, sendo assim consideradas miscíveis para todas as composições estudadas.

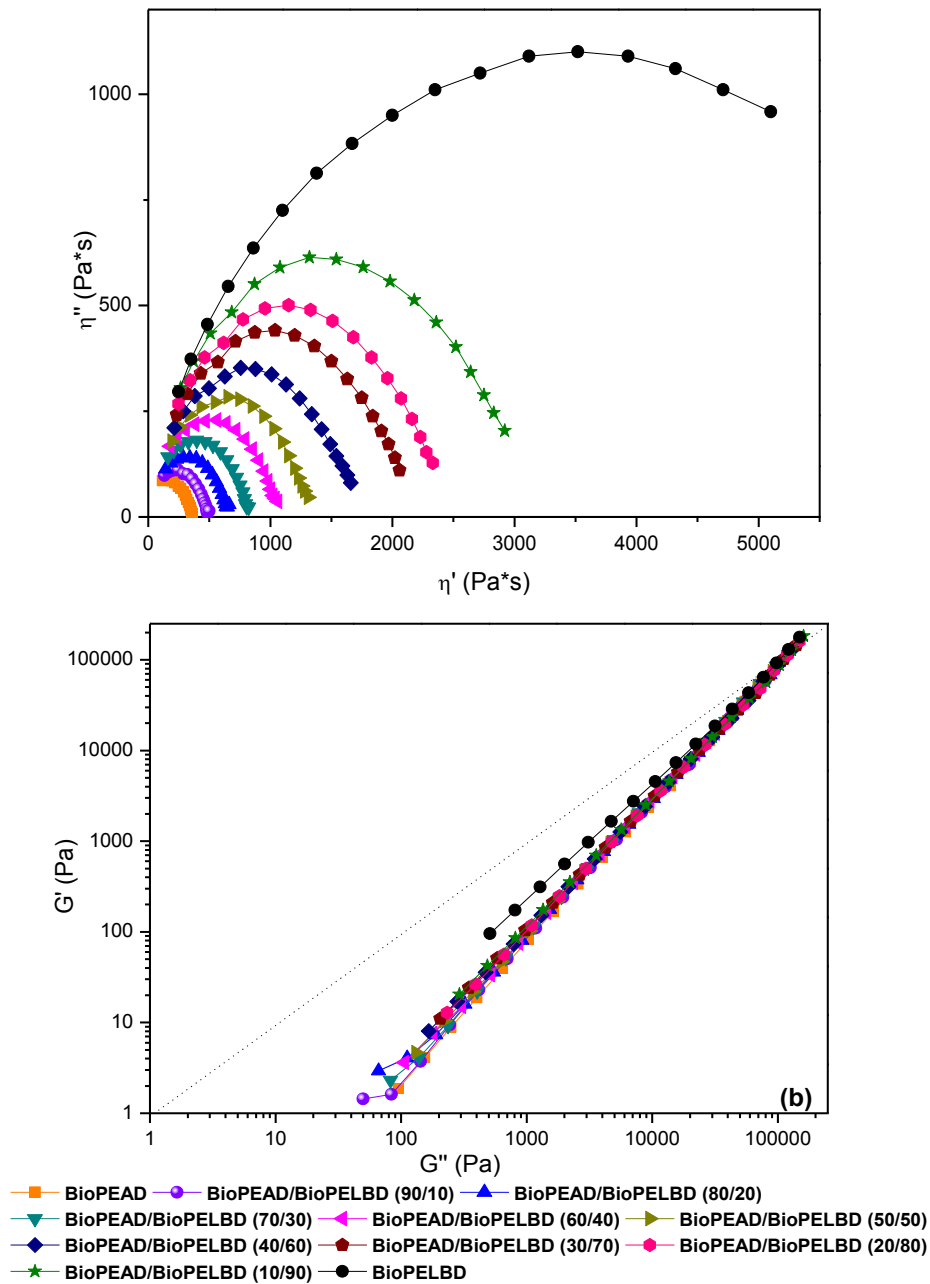


Figura 27- (a) Curvas Cole-cole e (b) Curvas Han para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blends BioPEAD/BioPELBD.

Outro método para avaliar miscibilidade no estado fundido de blends poliméricas por meio da reologia é construindo os dados reológicos do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função do módulo complexo (Van Gurp e Palmen, 1998). Na Figura 28 têm-se as curvas dos ângulos de fase em função do módulo complexo dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blends BioPEAD/BioPELBD. A

análise foi realizada na temperatura de referência a 200°C. Observou-se que as curvas das blendas apresentam características semelhantes e sobrepostas, sugerindo que as blendas são miscíveis. É possível ainda observar que o BioPELBD possui ângulos menores quando comparado ao BioPEAD e às blendas BioPEAD/BioPELBD. Esse fato está associado à presença de ramificações (Buteno-1) em sua cadeia. As curvas Van Gorp-Palmen tendem a evidenciar a presença de possíveis ramificações na cadeia polimérica, sendo normalmente utilizada como parâmetro para correlacionar com ramificações de cadeia (Hatazikiriakos, 2000).

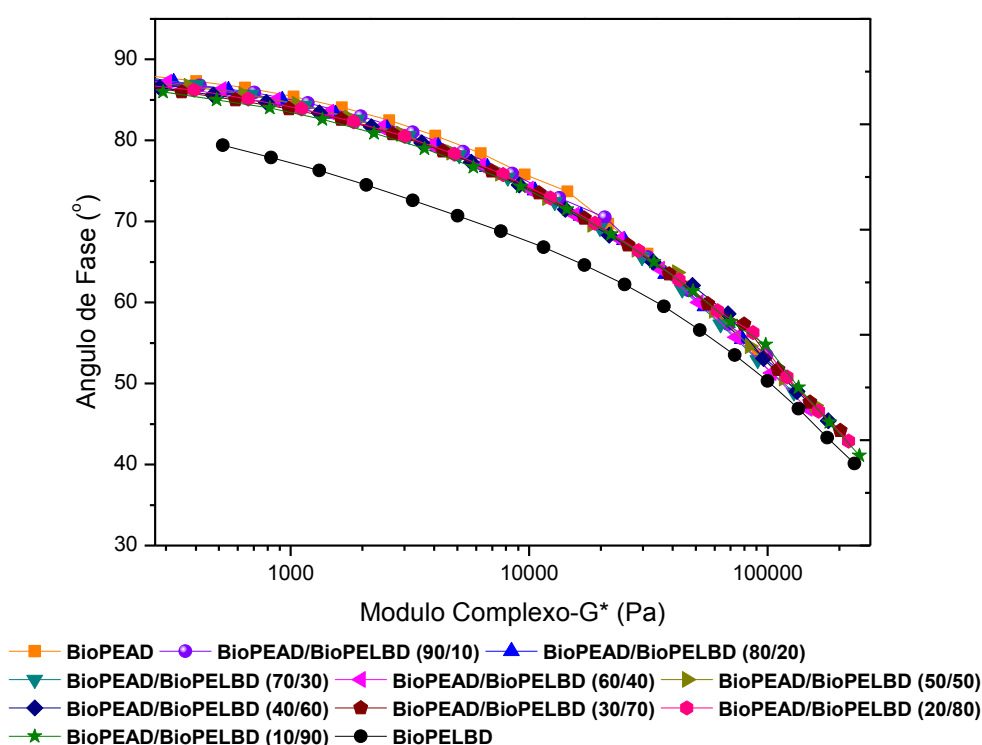
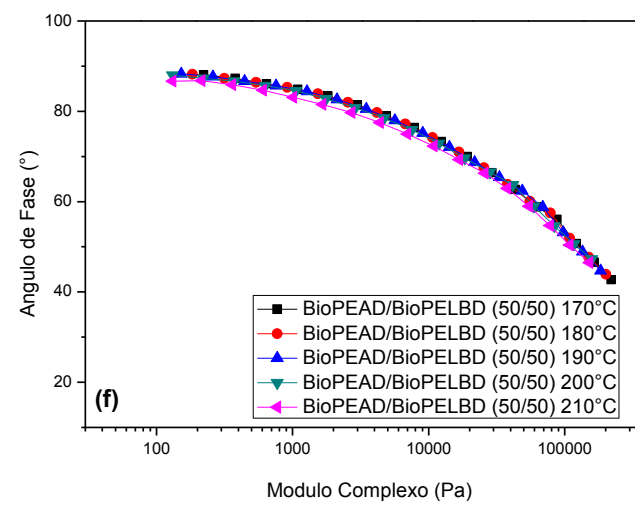
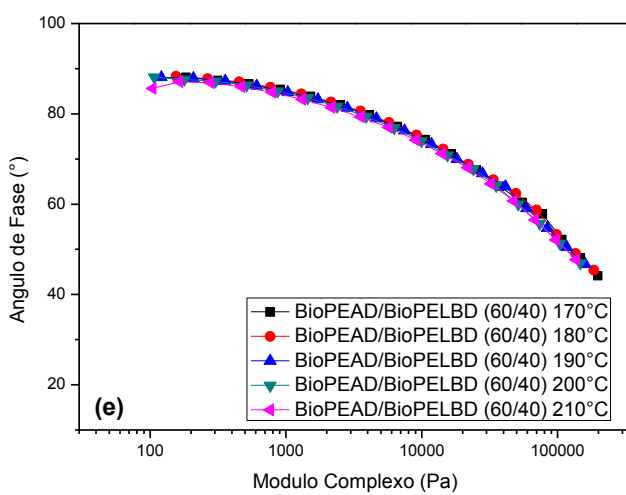
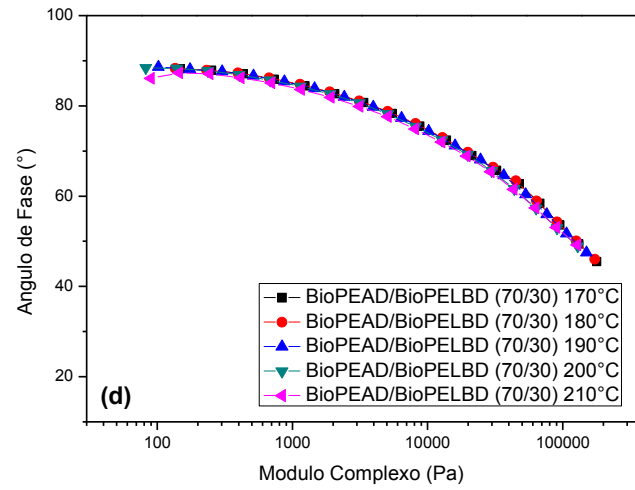
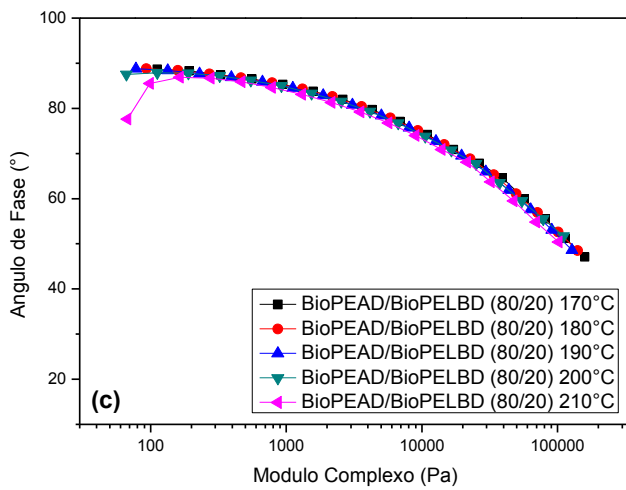
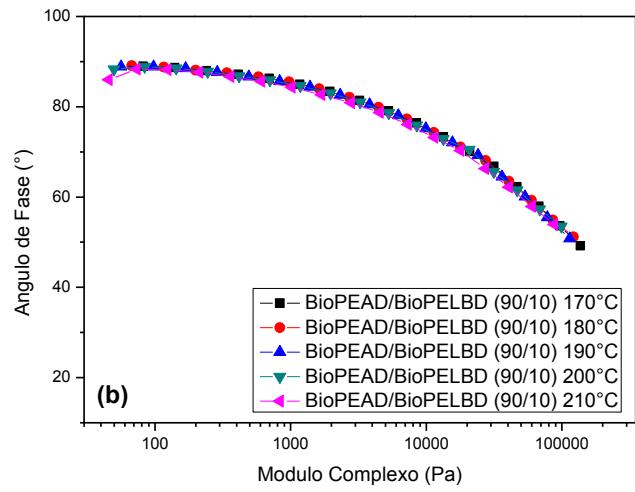
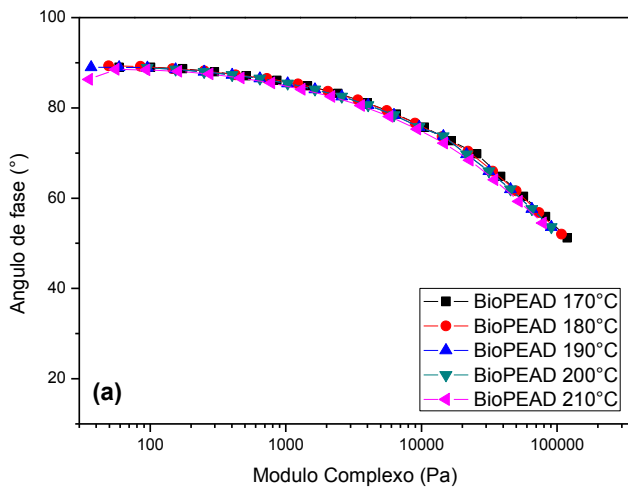


Figura 28- Ângulo de fase em função do módulo complexo para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Dados na temperatura de referência a 200° C.

A complexidade termorreológica aparente no comportamento viscoelástico linear também pode ser detectada através da análise do ângulo de fase ( $\delta$  °) versus o módulo complexo ( $G^*$ ) em diferentes temperaturas. Alguns autores (Vega *et al.*, 1998; Walter *et al.*, 2000) utilizaram dessa técnica para avaliar qual a influência da distribuição de peso molecular e da presença de ramificações longas nas curvas dos ângulos de fases. Em resumo, as observações feitas pelos autores foram que a distribuição de peso molecular e a presença de ramificações de cadeias longas,

afetam o ângulo de fase de forma semelhante: a curva é deslocada para valores menores de ângulos de fase.

A Figura 29 apresenta o efeito da temperatura no ângulo de fase para cada um dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Conforme já visto, os polietilenos utilizados nesta pesquisa têm índices de fluidez distintos e, por conseguinte, massas molares diferentes, e comparativamente, por serem de alta e baixa densidade, possuem graus de ramificações distintos. Estas características inerentes da estrutura molecular de cada um podem influenciar significativamente no grau de miscibilidade e, por conseguinte, na processabilidade e na resposta viscoelástica das misturas. Observou-se que para temperaturas distintas (170, 180, 190, 200 e 210°C), as curvas se sobrepõem e deslocam para valores menores de ângulos de fase. Como pode ser observado para o BioPEAD (Figura- 29(a)) que apresenta um ângulo em torno de 90° e o BioPELBD (Figura- 29 (b)) em torno de 70°, tal deslocamento pode ser atribuído à presença das ramificações de cadeia do tipo buteno-1 no BioPELBD, como observado por (Walter *et al.*, 2000). As blendas apresentam curvas semelhantes e sobrepostas, seguindo o princípio de regra da mistura, quanto à adição de BioPELBD nas mesmas. Tanto para os polímeros puros quanto suas blendas, os dados para as 5 temperaturas se sobrepõem muito bem, indicando uma simplicidade termorreológica e possivelmente a validação do princípio da superposição tempo-temperatura (Heymans, 2003).



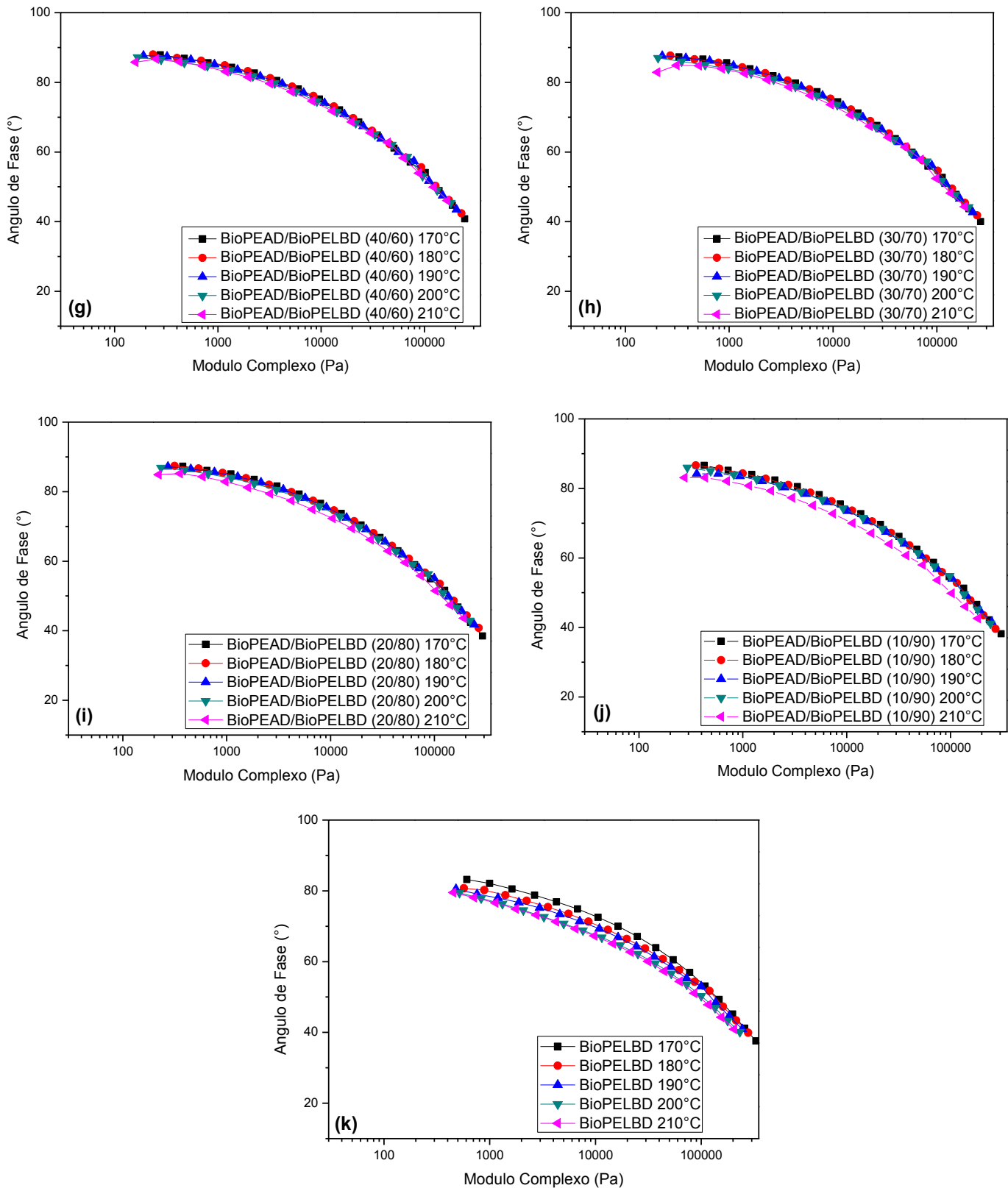


Figura 29- Ângulo de fase em função do módulo complexo para biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Dados a 170, 180, 190, 200 e 210°C, respectivamente.

#### 4.2.2 Validação do Princípio da Superposição Tempo-Temperatura

Van Gulp e Palmen (1998) propuseram uma análise para verificar a validade do princípio da superposição. Esta análise se baseia no estudo do comportamento do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função do módulo complexo ( $G^*$ ) para diferentes temperaturas. Quando o princípio da superposição se mantém, o ângulo de fase versus o módulo de cisalhamento complexo é independente da temperatura e uma única curva sobreposta é observada para todas as temperaturas. Para os modelos elementares de polímeros sob deformação, é possível mostrar a validade do princípio, isso devido ao fato de que os vários tempos de relaxamento pertencentes a um determinado processo de relaxação têm a mesma dependência da temperatura.

Outra alternativa para validar o princípio da super posição tempo-temperatura pode ser partir da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência ( $\omega$ ) em diferentes temperaturas, onde a dependência da temperatura a partir da viscosidade zero pode ser determinada seguindo a relação exponencial de Arrhenius dada pela equação (Morrison, 2001):

$$\eta_0 = Ae^{B/T} \quad (36)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, A e B são constantes que variam para diferentes materiais e composições de blendas. A partir de uma linearização da equação pode-se determinar A e B:

$$\ln \eta_0 = \ln A + \frac{B}{T} \quad (37)$$

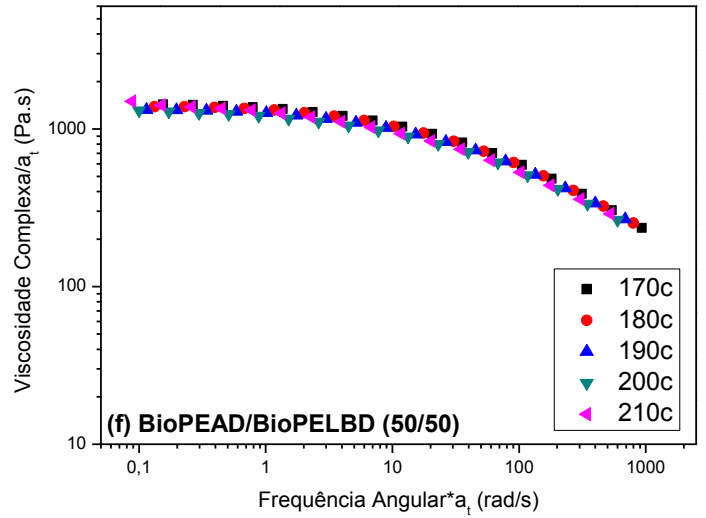
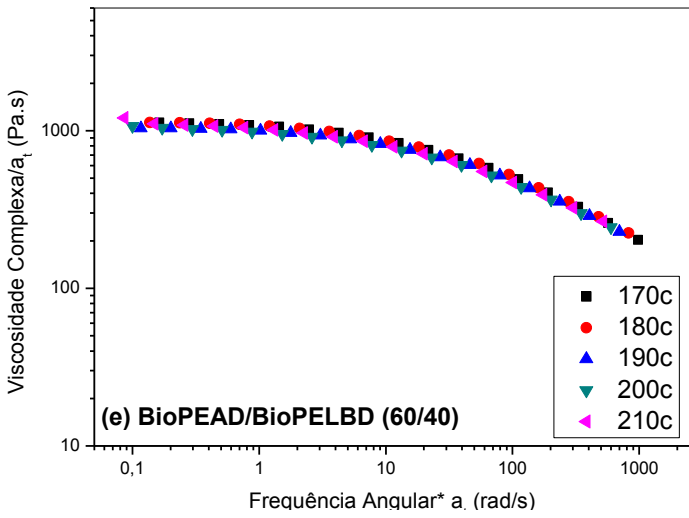
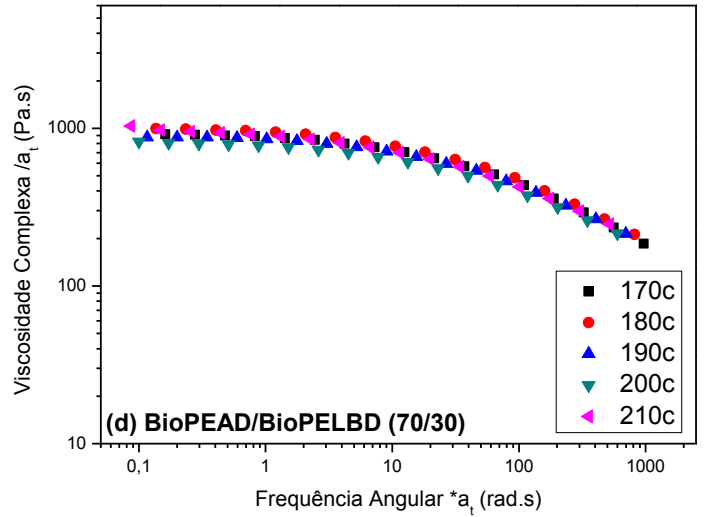
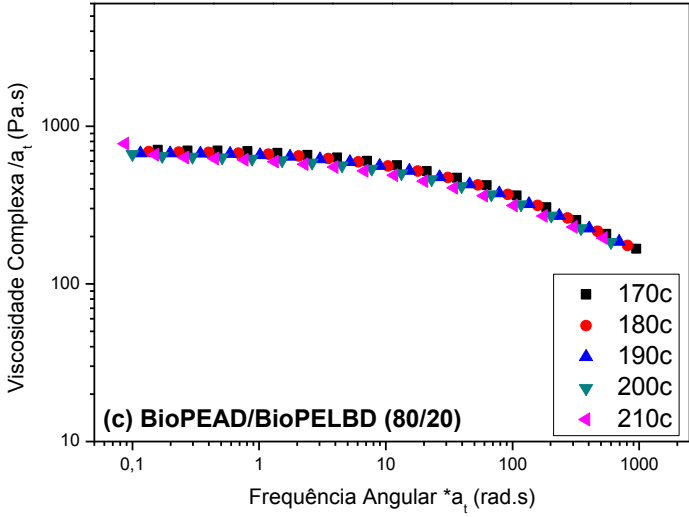
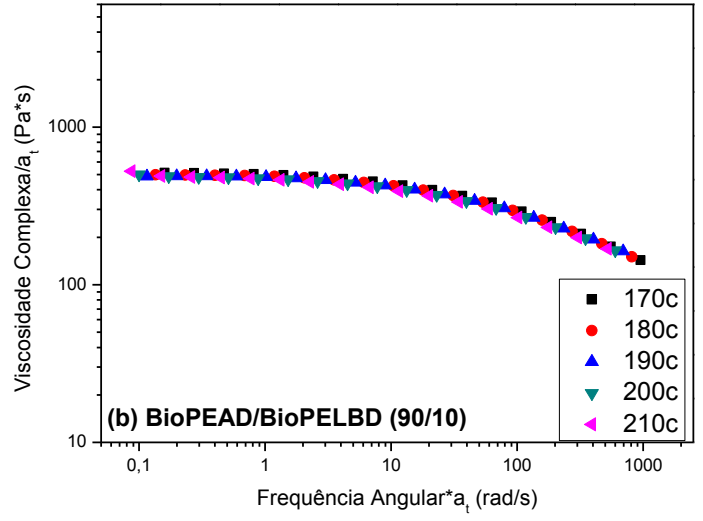
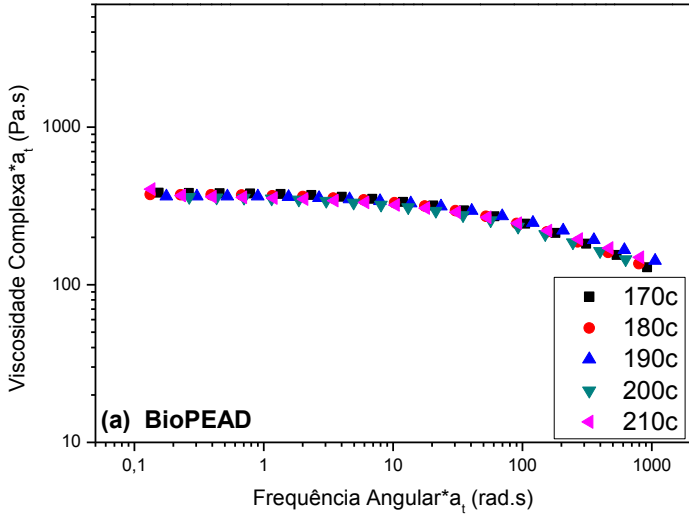
Esta variação da viscosidade com a temperatura tem implicações importantes para o processamento, pois a viscosidade mudará significativamente com o aumento da temperatura.

As viscosidades em cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) foram obtidas para os polímeros puros e suas blendas em cada temperatura estudada (170, 180, 190, 200 e 210 °C) a partir do ajuste ao modelo de Cross (Equação 22) disponível no software Rheoplus. Posteriormente, foram obtidas as curvas  $\eta_0$  versus  $1/T$ , sendo a temperatura em Kelvin, para cada composição de blenda BioPEAD/BioPELBD. Utilizando um ajuste linear (Apêndice C), os valores de A e B ditos na equação 36 e 37, foram calculados.



O princípio da Superposição tempo-temperatura foi realizado usando os dados a 200°C como a temperatura de referência, pois se utilizou tal temperatura na etapa de processamento para obtenção das blendas. Neste método, se faz necessário definir um parâmetro de mudança de tempo  $a_T(T)$  que representa a dependência de temperatura dos tempos de relaxação e fornece uma medida da distância e direção que os dados a uma dada temperatura ( $T$ ) são deslocados em comparação com os dados na referência temperatura ( $T_0$ ) (Morrison, 2001).

A Figura 30 representa as “Master curves” dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD. As curvas foram obtidas a partir da viscosidade complexa reduzida com o fator de deslocamento ( $a_T$ ) em função da frequência expandida com o fator de deslocamento ( $a_T$ ). Em comparação as curvas originais de cada composição na Figura 23, houve uma extrapolação da frequência para valores abaixo e acima do proposto na análise inicial, as curvas em temperaturas distintas se sobrepõem com tendência a formar uma única curva, evidenciando a miscibilidade das blendas e a validação do princípio da superposição tempo-temperatura.



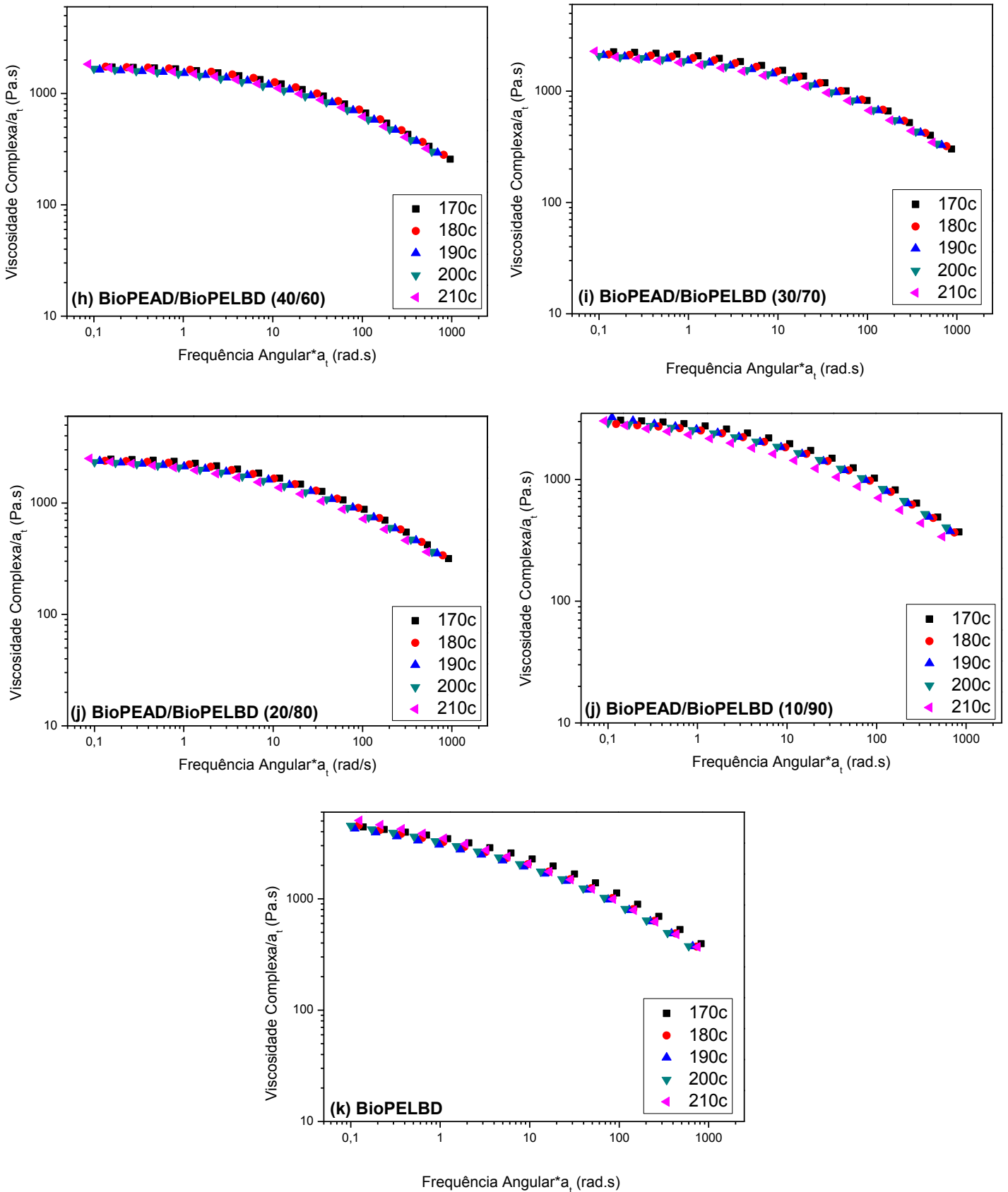


Figura 30- Master curves da viscosidade complexa em função da frequência reduzida  $a_1\omega$  para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blends BioPEAD/BioPELBD.

### **4.3 Propriedades reológicas dos Biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e das Blendas de BioPEAD/BioPELBD em Regime Permanente de cisalhamento (Reometria Capilar)**

Para avaliar o comportamento dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD em elevadas taxas de cisalhamento, similares às condições típicas de processos por extrusão e moldagem por injeção, foi utilizado o reômetro capilar em taxas de cisalhamento entre 100 e 10000 s<sup>-1</sup>.

A Figura 31 (a) ilustra as curvas de fluxo dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD. Os resultados demonstraram que os biopolietilenos e suas blendas se comportam como um fluido não newtoniano, ou seja, a tensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento de forma não-linear. A Figura 31 (b) ilustra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento aparente. Observa-se que as viscosidades dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de suas blendas BioPEAD/BioPELBD diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento, evidenciando comportamento típico de fluidos não-newtonianos pseudoplásticos. O comportamento pseudoplástico pode ser atribuído ao alinhamento das cadeias poliméricas, que oferece menos resistência ao escoamento na direção do fluxo e, o aumento da viscosidade com o aumento da concentração de BioPELBD, é devido ao peso molecular maior deste polímero na blenda. Ainda é possível observar que a partir da taxa de 2000s<sup>-1</sup>, o comportamento da viscosidade das blendas tende a se aproximar em taxas mais elevadas, o que pode estar relacionado à maior orientação no sentido do fluxo e/ou ao aumento da temperatura devido à dissipação viscosa por causa do ao atrito entre os polímeros e a parede do capilar. Tal comportamento tem influência direta com o inchamento do extrudado e a presença de instabilidades de fluxos que serão apresentados posteriormente.

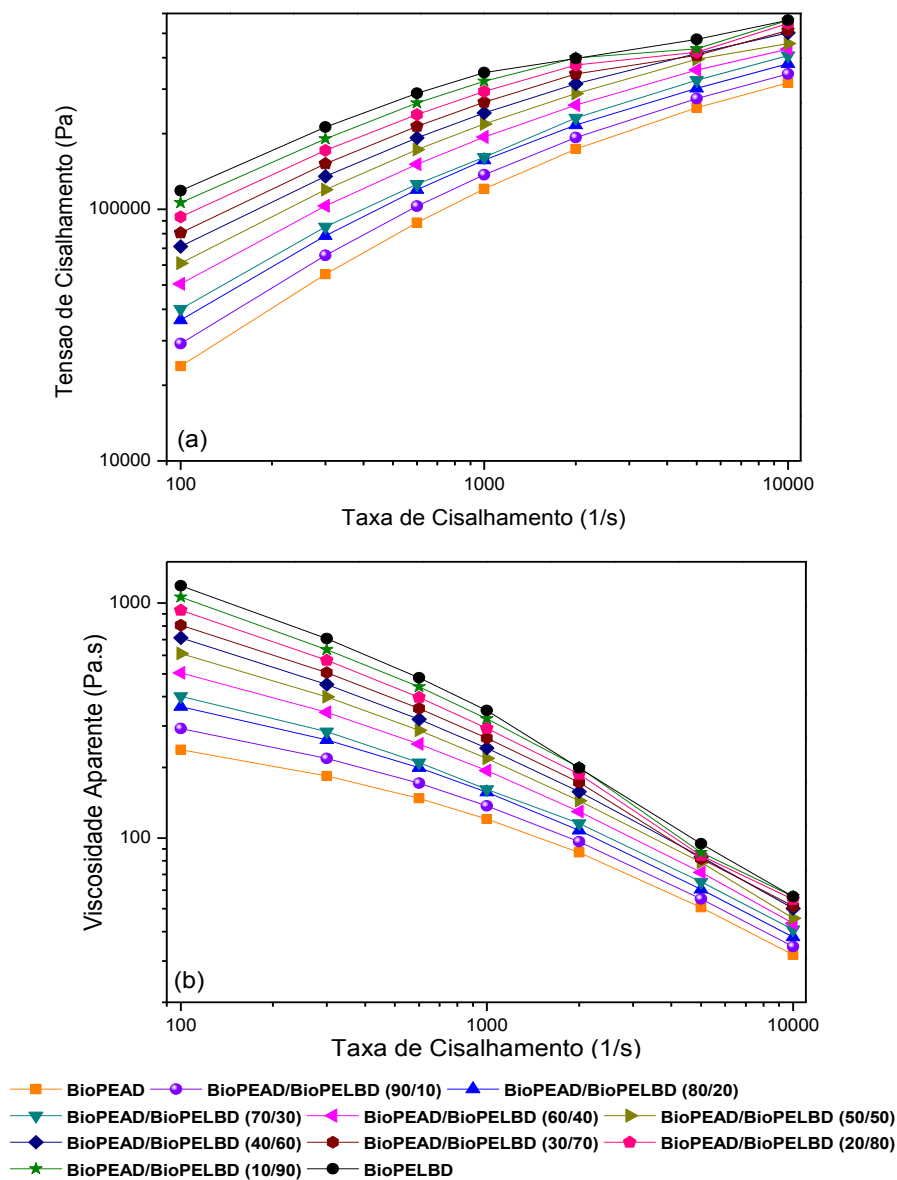


Figura 31- Curvas de fluxo (a) e de viscosidade aparente (b) para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e de das blendas BioPEAD/BioPELBD.

#### 4.3.1 Correção de Weissenberg-Rabinowitsch

Para analisar o comportamento pseudoplástico dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD, foi utilizado o modelo da potência de *Ostwald-de Waele* (Equação 38) a partir da linearização do gráfico do log da tensão de cisalhamento versus o log da taxa de cisalhamento (Figura 31(a)). A linearização encontra-se no Apêndice D.

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (38)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade aparente,  $K$  é o índice de consistência,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $n$  é o índice da Lei da Potência ou simplesmente índice da potência.

Nos dados obtidos por meio do ajuste (Tabela 4), observa-se que o índice de consistência ( $K$ ) aumenta com a adição de BioPELBD nas blendas, indicando aumento na consistência, ou seja, indiretamente na viscosidade. O valor de  $n$  para o BioPEAD é maior do que o PELBD, indicando que o PELBD é mais pseudoplástico. Para as blendas, o aumento da concentração de BioPELBD reduziu o índice da potência ( $n$ ), ou seja, houve um aumento do grau de pseudoplasticidade das blendas. Isto significa que o BioPELBD aumentou a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, o que é importante para o processamento destes materiais em altas taxas de cisalhamento, geralmente utilizadas em equipamentos como extrusoras e injetoras. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresentou valores relativamente próximos da unidade, demonstrando bom ajuste dos dados experimentais com o modelo da lei da potência.

Tabela 4- Parâmetros do ajuste do modelo da potência para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.

<b>Amostras</b>	<b>k(Pa.s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>BioPEAD</b>	2210	0,55896	0,98311
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	3088	0,53007	0,98370
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	4321	0,50201	0,98496
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	4751	0,49815	0,98709
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	7169	0,46091	0,98235
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	9756	0,43424	0,97448
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	12119	0,41800	0,98207
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	15972	0,38949	0,97073
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	20469	0,36730	0,96270
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	26105	0,34387	0,94952
<b>BioPELBD</b>	32526	0,32194	0,95637

Os valores dos índices da potência ( $n$ ) apresentados na Tabela 4 foram utilizados para corrigir a taxa de cisalhamento aparente de acordo com a correção de Weissenberg-Rabinowitsch, conforme equação 20. As correções das taxas de cisalhamento serão discutidas na apresentação da Figura 34.

### 4.3.2 Correção de Bagley

A correção de Bagley é usada para eliminar possíveis efeitos, como por exemplo, queda de pressão na entrada do capilar (Rudolph e Osswald, 2014). Para realizar a correção, inicialmente foram construídos gráficos de  $\Delta P$  em função de  $L/D$  (razão entre comprimento e diâmetro do capilar (Apendice E), a fim de determinar o valor de  $e$ , ou seja, onde o  $\Delta P$  for igual a zero. Os gráficos se encontram no Apêndice D e os valores na Tabela 5. Espera-se que na medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, o valor de  $e$  se torne cada vez mais negativo. Como esse valor é usado para a correção, indica que quanto maior a taxa de cisalhamento menor é o tamanho necessário do capilar para se obter um fluxo totalmente desenvolvido.

Tabela 5- Valores obtidos de  $e$ , a partir da linearização do gráfico de  $\Delta P$  versus  $L/D$ .

Composições	Valores de “e”						
	100s <sup>-1</sup>	300s <sup>-1</sup>	600s <sup>-1</sup>	1000s <sup>-1</sup>	2000s <sup>-1</sup>	5000s <sup>-1</sup>	10000s <sup>-1</sup>
BioPEAD	3,4555	2,1304	1,2486	0,5795	0,0552	-0,9596	-1,8307
BioPEAD/BioPELBD (90/10)	0,6401	-0,283	-0,5642	-0,524	-0,880	-1,4825	-2,1634
BioPEAD/BioPELBD (80/20)	-0,3714	-0,420	-0,7267	-0,967	-1,414	-1,9593	-2,6098
BioPEAD/BioPELBD (70/30)	0,8254	0,3464	-0,1022	-0,207	-0,648	-1,4580	-2,4761
BioPEAD/BioPELBD (60/40)	-0,2706	-0,543	-0,8209	-0,996	-1,319	-1,9997	-3,2395
BioPEAD/BioPELBD (50/50)	-0,2246	-0,563	-0,8539	-1,155	-1,541	-2,3296	4,4328
BioPEAD/BioPELBD (40/60)	-0,3981	-0,599	-0,8533	-1,006	-1,395	-2,1473	-4,3408
BioPEAD/BioPELBD (30/70)	-1,0062	-1,212	-1,2743	-1,338	-1,758	-4,8859	-4,4501
BioPEAD/BioPELBD (20/80)	-0,6304	-0,862	-1,032	-1,174	-1,720	-5,5820	-3,7749
BioPEAD/BioPELBD (10/90)	-0,4652	-0,769	-0,9132	-1,259	-1,844	-3,8050	-5,4910
BioPELBD	-0,6167	-0,856	-1,1136	-1,484	-2,328	-3,3865	-4,7961

Como pode ser visto na Tabela 5, alguns valores de  $e$  são positivos. Isso é um erro que provavelmente poderia ser resolvido a partir do uso de um capilar com

L/D igual a zero, pois a queda de pressão medida com este capilar é comparável àquela medida com capilares longos (Aho e Syrjala, 2006). Como não tinha disponível esse capilar, usou-se o capilar com L/D igual a 5 e 20 para a realização da correção de Bagley. O capilar com (L/D=30) foi usado para comparar com os resultados da correção e confirmar o que preconiza a teoria na literatura, onde diz que em capilares longos, os efeitos de entradas são desprezíveis (Bretas e D'ávila, 2000).

Na Figura 32 e 33 apresentam-se os gráficos para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD, onde se faz uma comparação da viscosidade medida no capilar com os valores da viscosidade corrigida por Bagley, para os capilares de L/D=5 e L/D=20, respectivamente. A correção de Bagley causa uma redução significativa na viscosidade em comparação à viscosidade aparente inicial obtida por reometria capilar. No entanto, verificou-se que para o capilar com L/D= 5 a taxas mais elevadas, o modelo apresenta uma falha e os valores da correção apresentam-se superiores aos observados no capilar. Isso pode estar relacionado ao fato de que em altas taxas de cisalhamento a influência do efeito dissipação viscosa é mais acentuado como relatou (Ansari *et al.*, 2012) trabalhando com PEBD, a taxas de cisalhamento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . No capilar com L/D= 20, apesar dos valores para a viscosidade corrigida por Bagley não sobrepõem aquelas observadas no capilar, percebe-se que as curvas se aproximam bastante, o que sugere indício da dissipação viscosa que geralmente ocorre em altas taxas de cisalhamento, e não são considerados pelo modelo na realização da correção.

A partir da Figura 34 pode-se constatar o que a literatura considera sobre a correção de Bagley, onde a mesma não apresenta efeito em capilares com L/D maior ou igual a 30, pois os efeitos da queda de pressão são desprezíveis. É possível notar a partir dos gráficos que a correção por Weissenberg-Rabinowitsch, sobrepõe os valores obtidos pela correção de Bagley, sendo necessário então para capilares longos realizar apenas a correção de Weissenberg-Rabinowitsch (Bretas e D'ávila, 2000).



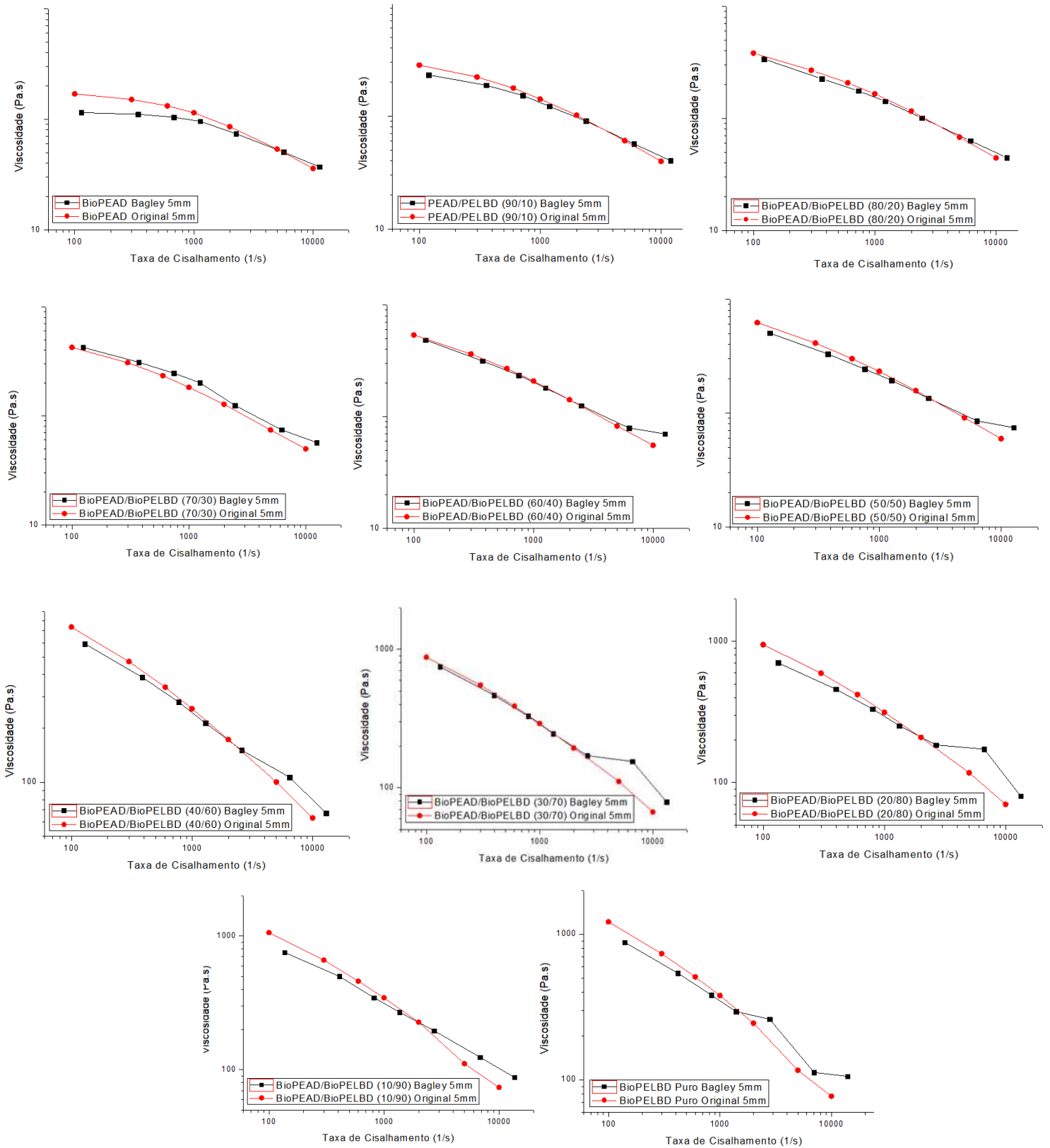


Figura 32- Comparação da viscosidade aparente inicial e após a correção de Bagley para o capilar com  $L/D=5$ .

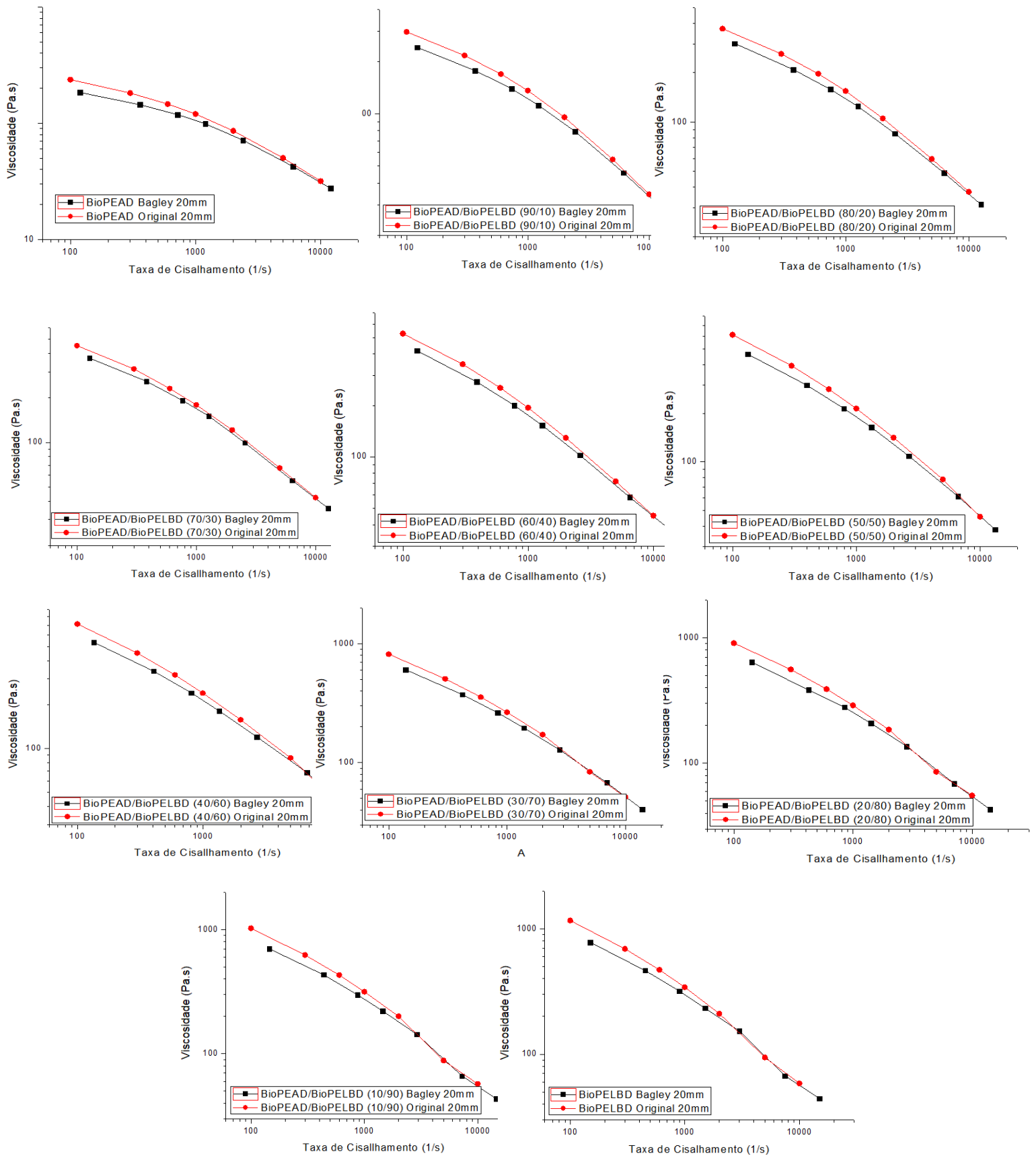
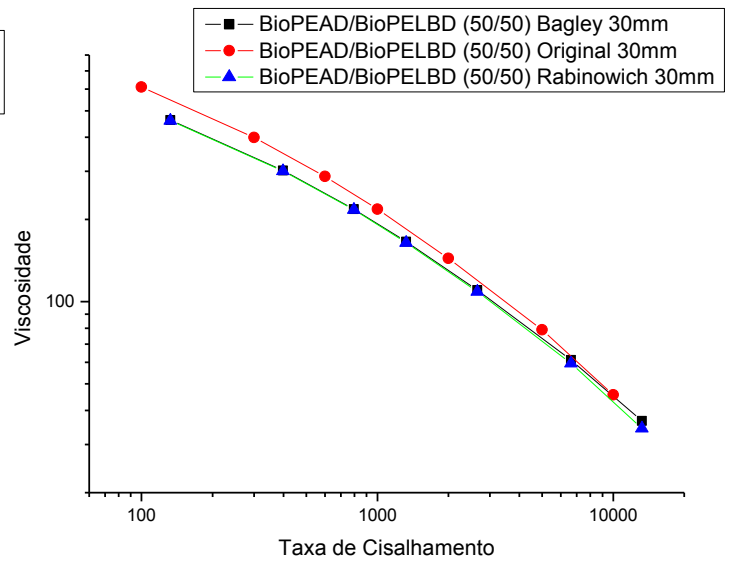
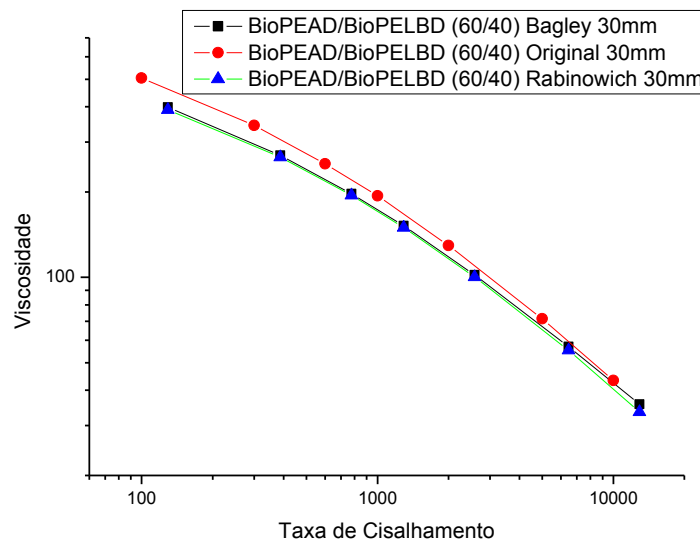
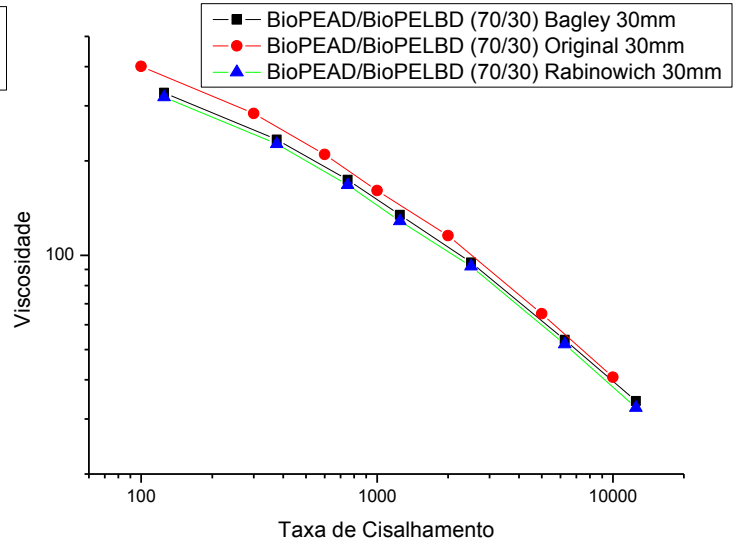
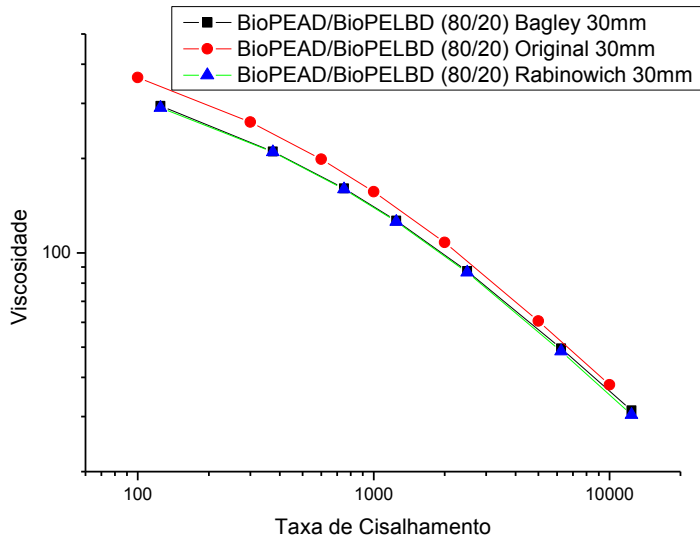
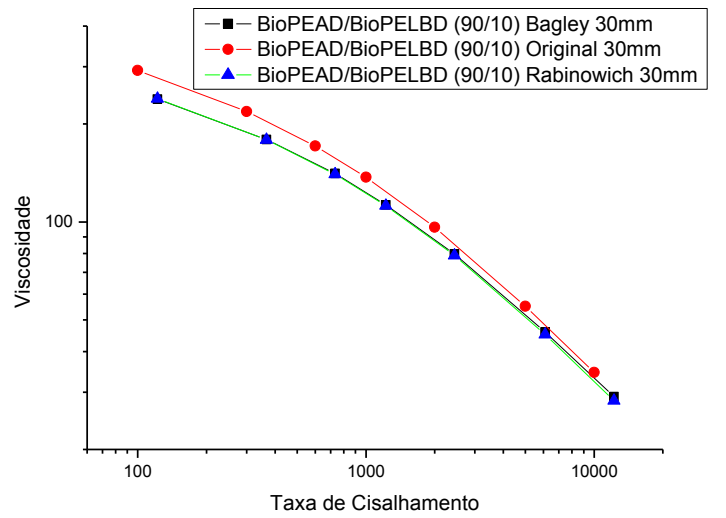
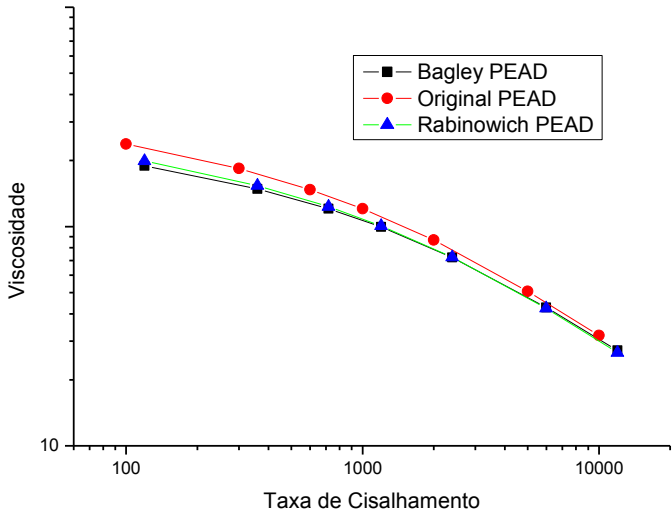


Figura 33- Comparação da viscosidade aparente inicial e após a correção de Bagley para o capilar com  $L/D=20$ .



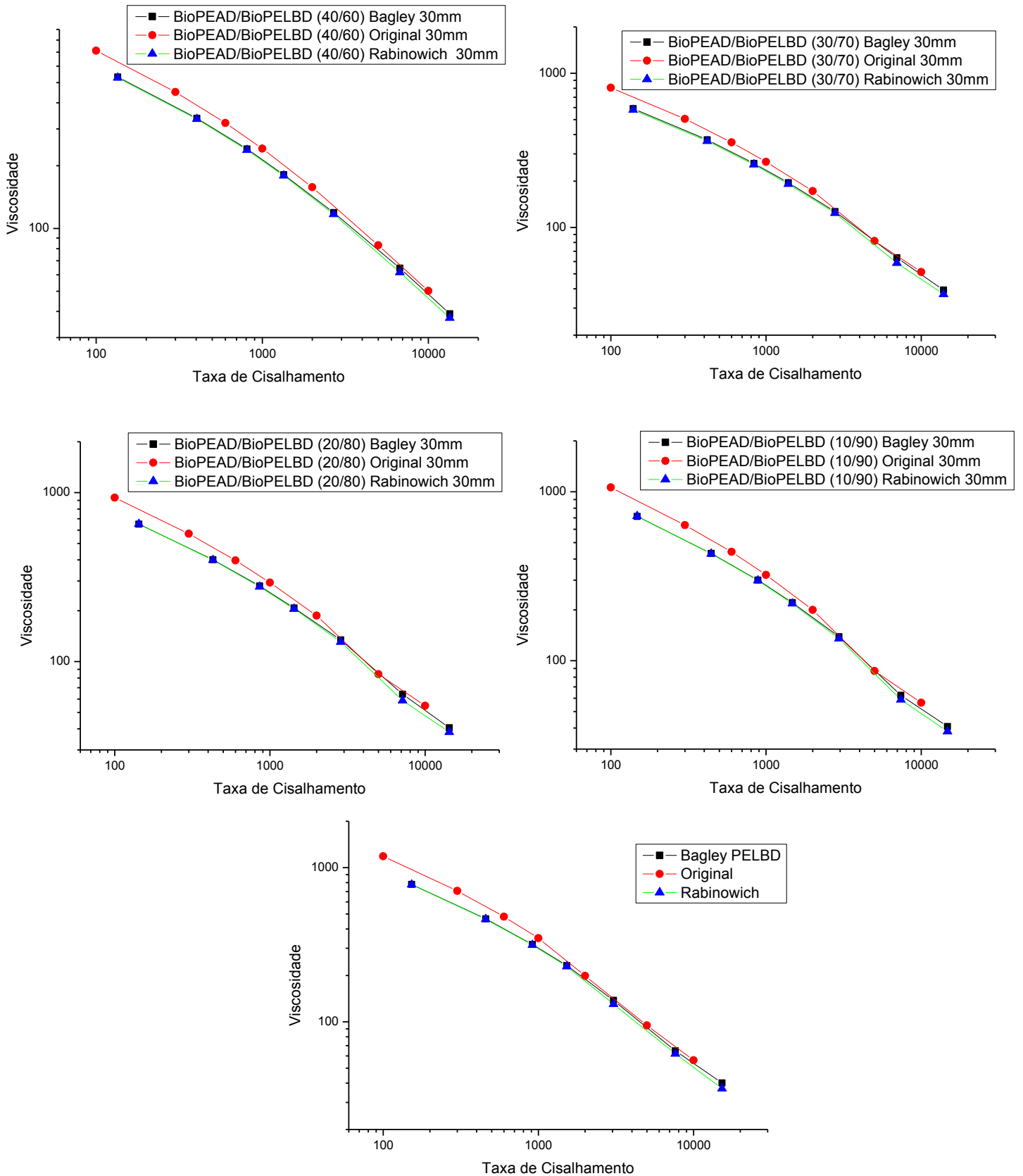


Figura 34- Comparação entre as viscosidades aparente e as viscosidades obtidas com as correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch para o capilar com  $L/D=30$ .

### 4.3.3 Avaliação do inchamento do extrudado e de instabilidades de fluxo

#### 4.3.3.1 Microscopia Ótica (MO)

Por meio do reômetro capilar foi avaliado o inchamento do extrudado e instabilidades de fluxo dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e das blendas BioPEAD/BioPELBD na saída do capilar. O inchamento do extrudado (B) e as instabilidades de fluxo podem ocorrer na extrusão de polímeros fundidos na saída da matriz comprometendo na qualidade do produto final e nas taxas de produção, sendo, portanto, importante a sua análise. Estes fenômenos são resultantes do comportamento elástico do polímero, condições de processamento e geometria de fluxo (Ariffin *et al.*, 2011). Com auxílio do microscópio ótico foram obtidas imagens da superfície do extrudado em cada taxa de cisalhamento e realizadas medidas da secção transversal dos extrudados (diâmetro).

A partir das imagens do microscópio ótico nas Figuras 35 e 36, observa-se que o BioPELBD apresenta maior inchamento do extrudado do que o BioPEAD em todas as taxas de cisalhamento medidas. Isto ocorre devido ao BioPELBD ser mais elástico, conforme observado por meio das propriedades reológicas e das características estruturais dos polímeros, analisadas anteriormente, como por exemplo no comportamento das curvas de  $\tan \delta$  em função da frequência angular (Figura 24). Além disso, o BioPELBD possui menor índice de fluidez, por conseguinte maior massa molar e viscosidade e, conseqüentemente, maior grau de emaranhados moleculares que favorecem na maior elasticidade.

Para as blendas de BioPEAD/BioPELBD, em baixas taxas de cisalhamento, quando a concentração de BioPEAD aumenta, o inchamento do extrudado (B) tende a diminuir, ocorrendo uma contração a partir da blenda 50/50, que pode estar associada à cristalização dos polietilenos e do efeito gravitacional na saída do capilar. Estes efeitos não foram considerados no procedimento adotado nas medidas de B. Em altas taxas de cisalhamento, as blendas ricas em BioPELBD, incham mais que as blendas ricas em BioPEAD, o que pode estar relacionado a ausência de instabilidades de fluxo (El Kissi e Piau, 1994). Já para as blendas com maiores concentrações de BioPELBD observa-se a presença de instabilidades de fluxo do tipo pele de cação (sharkskin) em destaque vermelho, gruda-desliza (stick-slip) em destaque azul e o superfluxo em destaque verde que se apresentam como

concorrentes do inchamento, provavelmente pelo fato de que a dissipação de energia que ocorre através da fratura do fundido, diminui o potencial de inchamento para as blendas com maiores concentrações de BioPELBD.

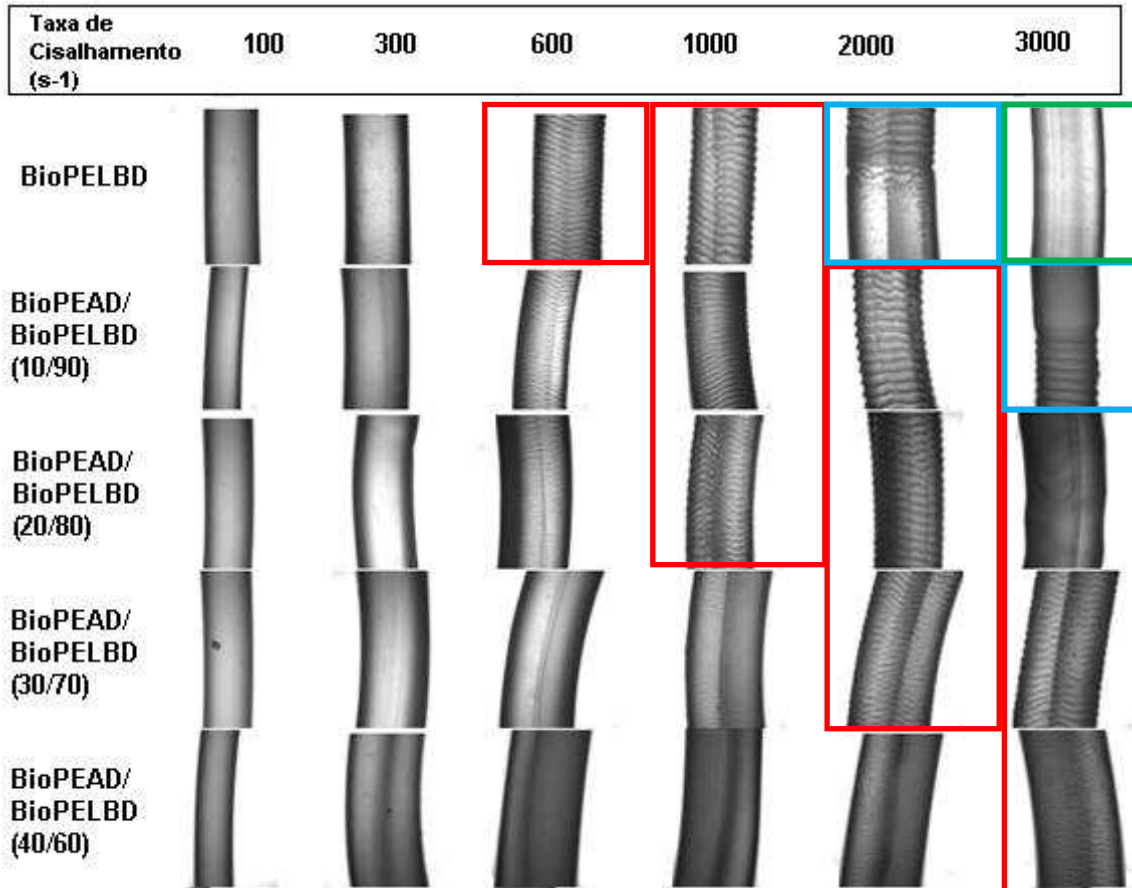


Figura 35- Microscopias ópticas (MO) dos extrudados dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD, com ampliação de 4X.

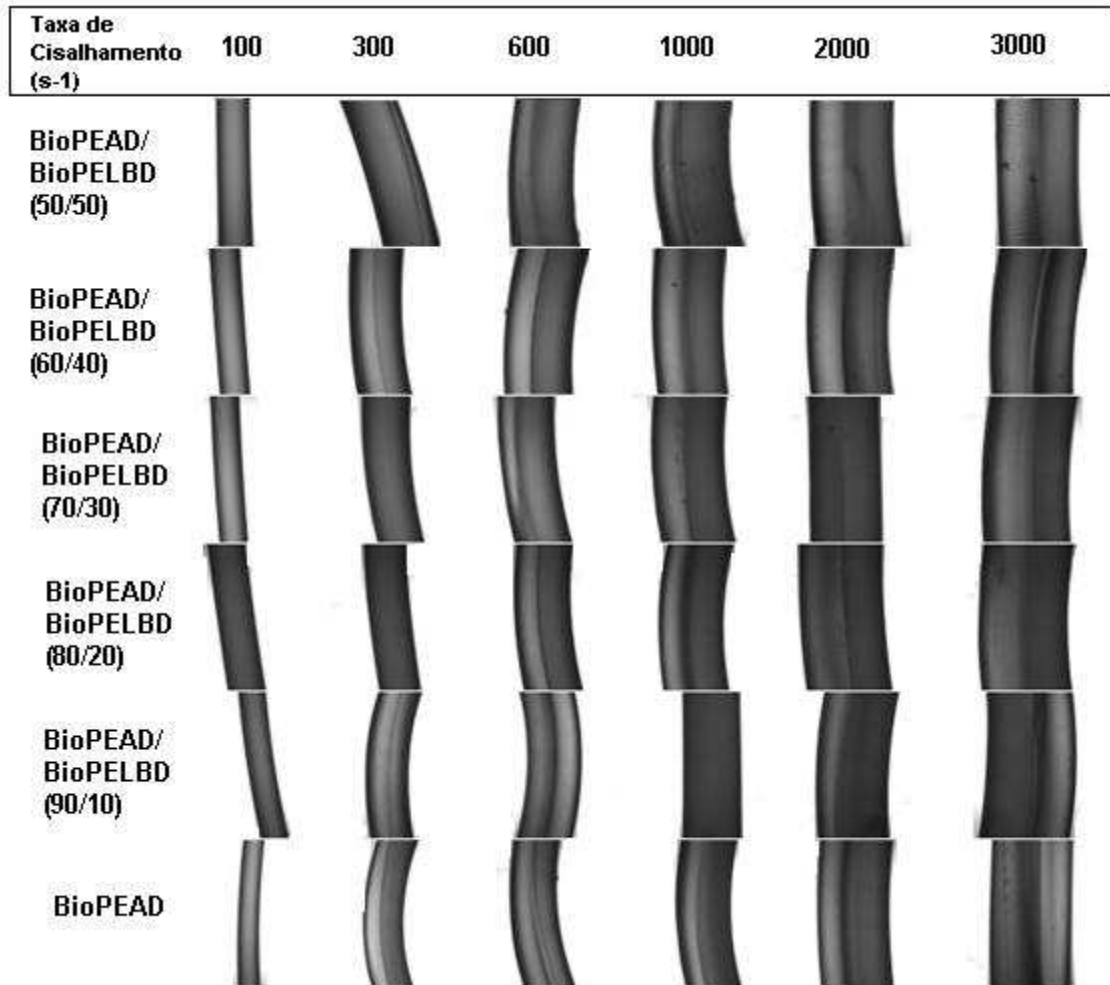


Figura 36- Microscopias ópticas (M.O) dos extrudados dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD, com ampliação de 4X.

Os valores calculados do inchamento do extrudado (B), calculados pela relação entre o diâmetro do extrudado e o diâmetro do capilar, obtidos para as taxas de cisalhamento estudadas na Figura 35 e 36, encontram-se na Tabela 6:

Tabela 6- Valores para o inchamento do extrudado (B) em milímetros (mm), para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD em várias taxas de cisalhamento.

<b>INCHAMENTO DO EXTRUDADO (B)</b>						
<b>Composição / Taxas de cisalhamento (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>100</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>1000</b>	<b>2000</b>	<b>3000</b>
<b>BioPEAD</b>	0,510	0,870	1,001	1,182	1,628	1,674
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	0,598	0,893	1,140	1,265	1,538	1,883
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	0,746	0,911	1,221	1,359	1,778	1,901
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	0,615	1,048	1,336	1,557	1,624	1,830
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	0,662	1,121	1,430	1,517	1,754	1,853
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	0,773	1,268	1,458	1,668	1,833	1,796*
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	1,002	1,460	1,646	1,605	1,656*	1,770*
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	1,006	1,325	1,481	1,568*	1,628*	1,657*
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	1,007	1,292	1,501*	1,392*	1,474*	1,661*
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	1,038	1,367	1,380*	1,416*	1,512*	1,745*
<b>BioPELBD</b>	1,295	1,435	1,500*	1,502*	1,736*	1,804*

\*Início da instabilidade de fluxo.

Na Figura 35 foi possível observar para o BioPELBD e para a blenda BioPEAD/BioPELBD (10/90), a instabilidade do tipo gruda-desliza (stick-slip), na taxa de cisalhamento de 2000 s<sup>-1</sup> e 3000 s<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse tipo de instabilidade é caracterizado pela variação de pressão na entrada do capilar (Hu *et al.*, 2016) (Freitas, 2019).

#### **4.4 Propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento em baixas e altas taxas de deformação**

Para avaliar o comportamento da viscosidade dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD em baixas e elevadas taxas de cisalhamento, foram construídas as curvas de viscosidade com os dados obtidos nos reômetros de placas paralelas e capilar, conforme ilustrado na Figura 37. Os dados do reômetro de placas paralelas se complementaram muito bem com os dados do reômetro capilar, mostrando que houve boa concordância entre os dados obtidos nos dois equipamentos em toda faixa de cisalhamento. Observou-se que as viscosidades das blendas aumentaram com o aumento do teor de BioPELBD nas



mesmas, seguindo a regra da aditividade em relação à razão das misturas. Isso pode ser atribuído à maior viscosidade do BioPELBD que apresenta um índice de fluidez menor em relação ao BioPEAD, conforme discutido anteriormente pelas características estruturais apresentadas por este polímero.

Observou-se também uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento para os biopolietilenos e suas blendas. Essa diminuição da viscosidade ocorre quando as cadeias poliméricas começam a desemaranhar e a escorregar umas nas outras, oferecendo menor resistência à deformação e, por conseguinte, ao escoamento. Esse deslizamento permite a orientação das cadeias da direção do fluxo, conduzindo a uma redução da viscosidade (Shan *et al.*, 2003). Moléculas grandes e flexíveis, como as poliméricas, devido ao elevado grau de emaranhamento produzem vários pontos de contato entre seus segmentos ao longo de sua cadeia. Esses pontos de contato atuam de forma a evitar o livre movimento das moléculas e/ou de seus segmentos, de forma que confere ao sistema uma viscosidade maior em taxas de cisalhamento mais baixas (Navarro, 1997).

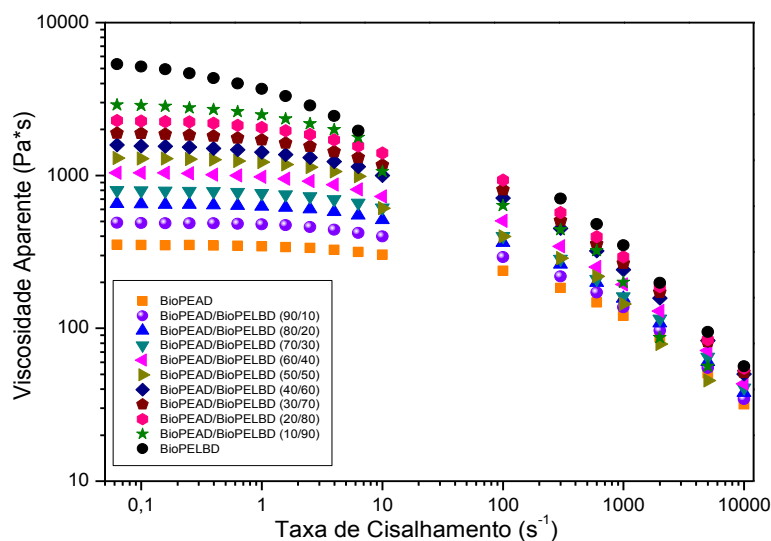


Figura 37-Curvas de viscosidade em função de baixas e elevadas taxas de cisalhamento para os biopolietilenos BioPEAD, BioPELBD e para as blendas BioPEAD/BioPELBD.

A fim de investigar a dependência da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento, foram realizados ajustes das curvas de viscosidades obtidas segundo os modelos da Lei da Potência, Carreau-Yasuda (Apêndice F) e Cross Modificado (Apêndice G).

A Tabela 7 exibe os parâmetros dos ajustes citados acima, de forma a compará-los entre si. Os dados do Modelo da Lei da Potência foram obtidos por meio de ajuste em altas taxas de cisalhamento ( $100$  a  $10000 \text{ s}^{-1}$ ), observou-se que o índice da potência ( $n$ ) do BioPEAD é maior e o índice de consistência ( $K$ ) é menor quando comparados aos do BioPELBD, e os valores de ambos foram intermediários para as blendas, conforme observado e discutido anteriormente na Tabela 4. O parâmetro  $n$  responsável pela região da Lei das potências é uma medida do grau de pseudoplasticidade do polímero. Quando  $n=1$  fica equivalente à do fluido Newtoniano. Quando  $n<1$ , a tensão diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico; Quanto mais  $n \rightarrow 0$  maior a pseudoplasticidade do polímero. Se  $n>1$ , a tensão aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante.

Portanto, os resultados dos parâmetros do modelo indicam que o BioPEAD apresenta um comportamento menos pseudoplástico e viscosidade mais baixa em toda faixa de cisalhamento do que o BioPELBD. Este comportamento pode ser atribuído as características moleculares, ou seja, ao menor número de ramificações mais curtas e a menor massa molar do BioPEAD, respectivamente.

Para os ajustes com os modelos de Carreau-Yasuda e Cross modificado em toda faixa de cisalhamento ( $0,01$  a  $10000 \text{ s}^{-1}$ ), observou-se que a viscosidade a taxa de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) para os polímeros puros e para as blendas, apresentaram valores aproximados, entretanto os valores de  $n$  foram diferentes e com comportamento contrários, ou seja, enquanto para o modelo de Carreau-Yasuda, o  $n$  diminui com o teor de BioPELBD, para o modelo de Cross modificado o  $n$  aumenta. O valor de  $\eta_0$  do BioPEAD foi de quase vinte vezes menor do que o do BioPELBD, o que corrobora com o índice de fluidez do BioPEAD que é maior em quase dez vezes. Também se observa na região de platô, entre  $0,01$  e  $10 \text{ s}^{-1}$ , maior sensibilidade da viscosidade com ao aumento da taxa de cisalhamento para o BioPELBD. Este comportamento pode ser atribuído ao maior grau de emaranhados ou enroscos (nós temporários) que formam uma rede entrelaçada de cadeias devido a massa molar mais elevada e, também, a ramificação na cadeia ser mais longa neste polímero. Portanto, quando a deformação aumenta, os enroscos na rede tendem a se desfazer, as moléculas deslizam umas em relação às outras e, por conseguinte, a viscosidade diminui. As blendas apresentaram comportamentos intermediários aos dois polímeros puros.

Tabela 7- Parâmetros obtidos a partir dos ajustes aos Modelos de Lei da Potência, Carreau-Yasuda e Cross Modificado

Composições	Modelo de Lei da Potência			Modelo de Carreau-Yasuda					Modelo de Cross modificado			
	k(Pa.s)	n	R <sup>2</sup>	a	$\lambda$	$\eta_0$	n	R <sup>2</sup>	$\tau$	$\eta_0$	n	R <sup>2</sup>
<b>BioPEAD</b>	2210,34	0,5589	0,9975	1,49	0,0210	343,88	0,6342	0,9854	0,0065	351,02	0,35	0,9975
<b>BioPEAD/BioPELBD (90/10)</b>	3087,87	0,5300	0,9964	0,7	0,014	490,11	0,5432	0,9967	0,0109	488,47	0,348	0,9964
<b>BioPEAD/BioPELBD (80/20)</b>	4323,74	0,5020	0,9963	0,6	0,0088	655,88	0,4365	0,9983	0,0145	647,11	0,34	0,9963
<b>BioPEAD/BioPELBD (70/30)</b>	4750,62	0,4981	0,9983	0,55	0,0073	814,87	0,3581	0,9992	0,0225	802,72	0,37	0,9983
<b>BioPEAD/BioPELBD (60/40)</b>	7169,35	0,4609	0,9961	0,498	0,0068	1071,16	0,337	0,9975	0,0326	1047,90	0,40	0,9961
<b>BioPEAD/BioPELBD (50/50)</b>	9755,51	0,4342	0,9967	0,495	0,0046	1333,67	0,2184	0,9985	0,0317	1298,40	0,365	0,9967
<b>BioPEAD/BioPELBD (40/60)</b>	12119,65	0,4179	0,9953	0,435	0,0044	1644,94	0,2292	0,9964	0,0586	1596,51	0,44	0,9953
<b>BioPEAD/BioPELBD (30/70)</b>	15973,86	0,3849	0,9959	0,425	0,0045	1992,91	0,2025	0,9958	0,0835	1955,28	0,48	0,9959
<b>BioPEAD/BioPELBD (20/80)</b>	20469,63	0,3637	0,9959	0,43	0,0049	2424,34	0,1835	0,9957	0,0871	2349,51	0,452	0,9959
<b>BioPEAD/BioPELBD (10/90)</b>	26107,18	0,3438	0,9980	0,42	0,0119	3110,48	0,3058	0,9965	0,1686	3015,99	0,47	0,9980
<b>BioPELBD</b>	32525,95	0,32194	0,9957	0,4	0,2083	6384,6	0,4853	0,9946	1,2119	6105,83	0,525	0,9957

#### 4.5 Validação da Regra de Cox-Merz

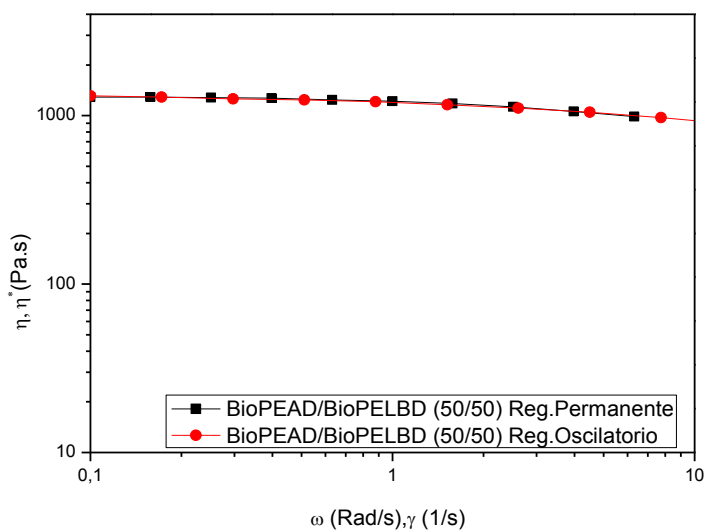
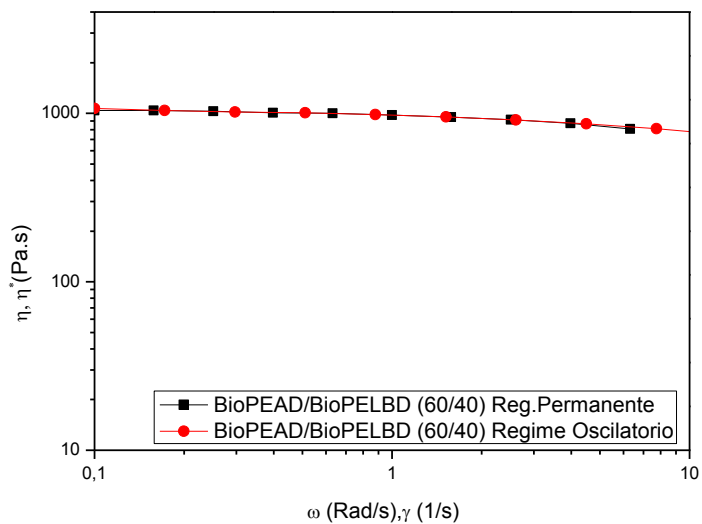
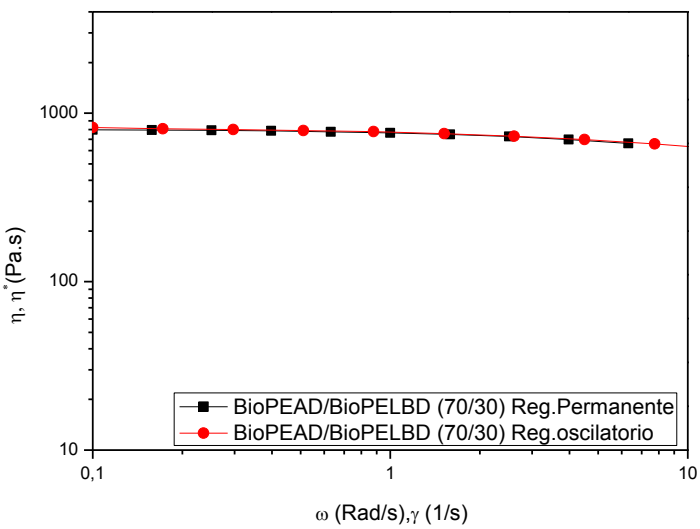
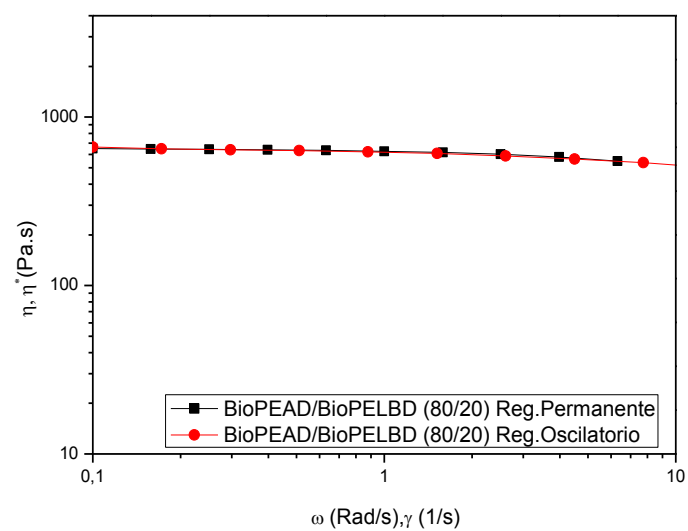
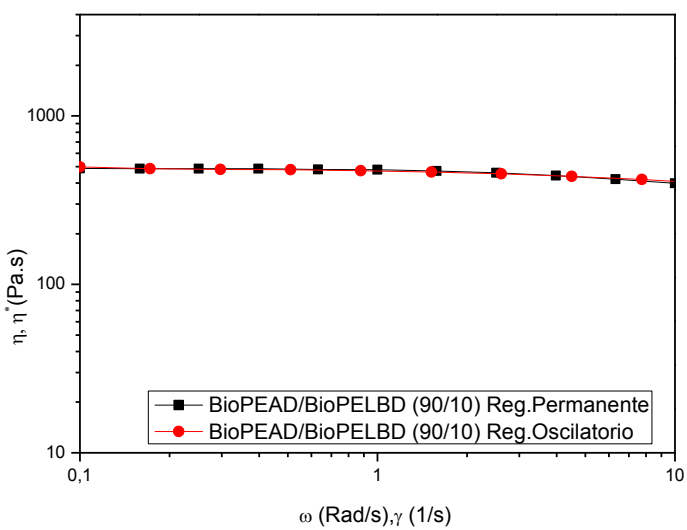
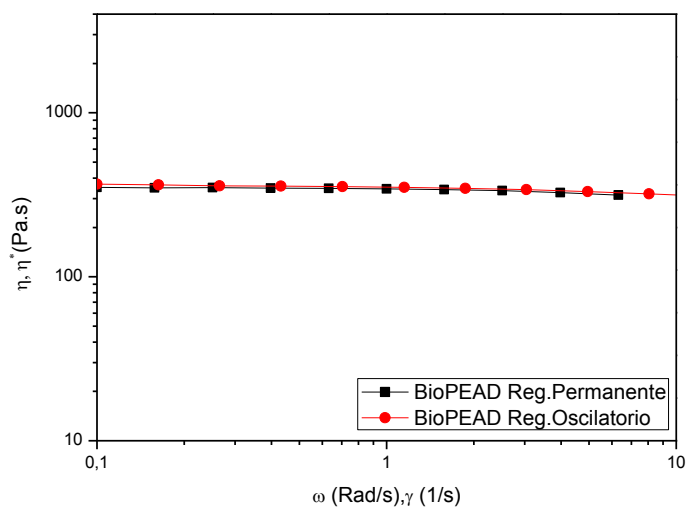
A relação exata entre a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) no estado estacionário nos limites inferiores de frequência ( $\omega$ ) e taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) é conhecida e pode ser expressa através da Equação 39 (Liao *et al.*, 2015):

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega) \quad (39)$$

No entanto, Cox e Merz (Bair *et al.*, 2014) relataram que a curva de viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) como função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), conforme determinado usando também um reômetro capilar, situa-se muito próximo da curva da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em relação à frequência angular ( $\omega$ ) sobre a totalidade de faixas de frequências ou taxas de cisalhamento, além de informar sobre a estrutura molecular do fundido e sua viscoelasticidade. Para a maioria dos polímeros fundidos, pode-se relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa, pela seguinte equação 40:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|, \text{ quando } \dot{\gamma} = \omega \quad (40)$$

A Figura 38 apresenta a relação existente entre as propriedades viscoelásticas lineares e não lineares, onde os resultados tanto dos biopolietilenos (BioPEAD e BioPELBD) quanto das blendas (BioPEAD/BioPELBD) apresentam uma boa aproximação, alcançando praticamente a sobreposição das curvas. Logo, pode-se afirmar que a Regra Cox-Merz é válida, neste caso, os dados obtidos tanto no modo oscilatório quanto em cisalhamento permanente, estão de acordo e poderão ser utilizados em simulação de processos de transformação dos biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD quanto das blendas BioPEAD/BioPELBD em diversos produtos.



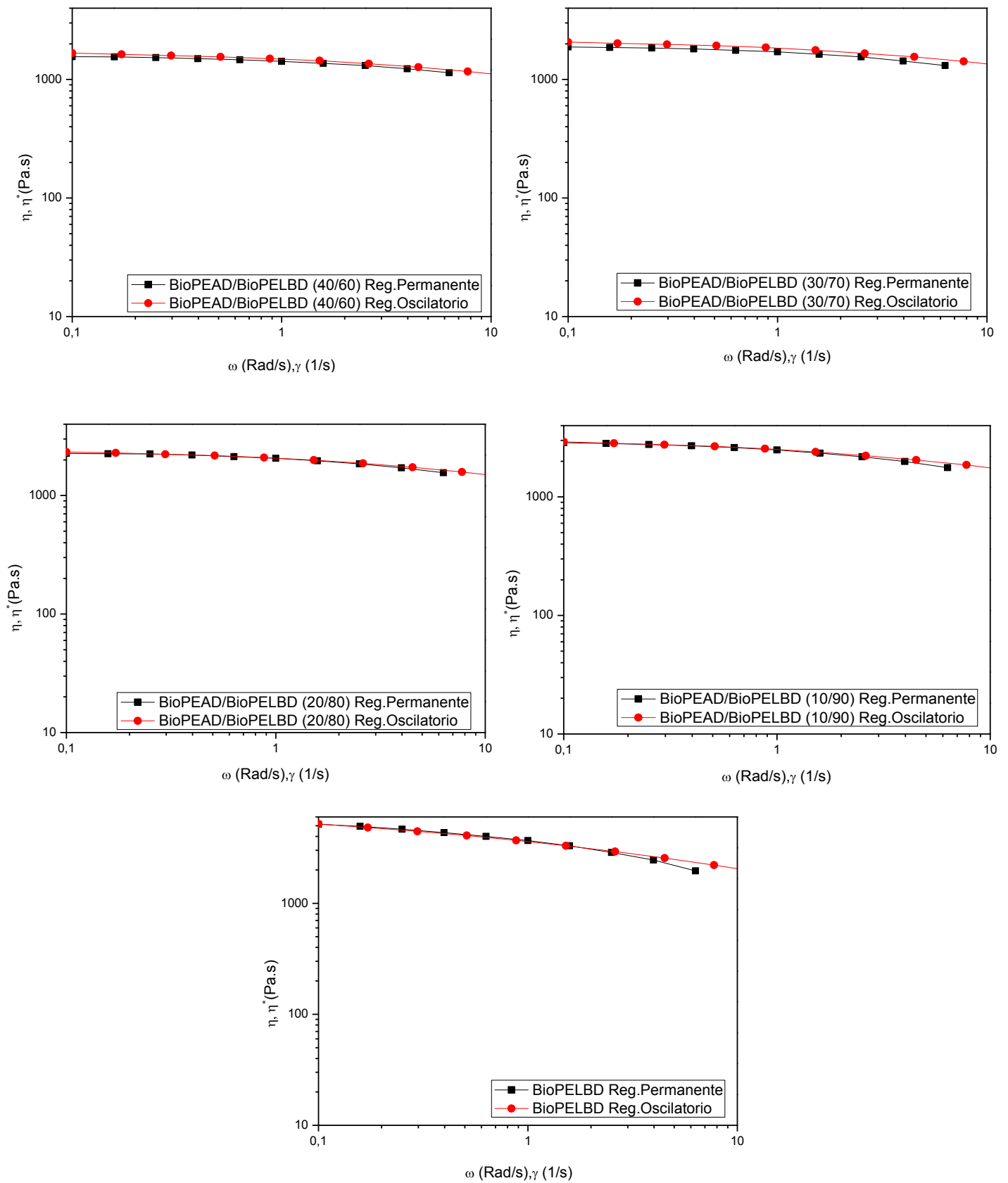


Figura 38- Validação da Regra de Cox-Merz para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD.

## 4.6 Propriedades reológicas em Regime Transiente

### 4.6.1 Crescimento de tensões (Start up flow)

A Figura 39 (a), (b) e (c) ilustra as curvas de viscosidade ( $\eta^+$ ) em função do tempo para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blendas BioPEAD/BioPELBD em diferentes taxas de cisalhamento,  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  e  $3 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Na Figura 39 (a), a uma taxa de cisalhamento de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , observou-se que tanto os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD quanto as blendas apresentaram um aumento no acúmulo de tensões (sem overshoot) com o aumento do teor de BioPELBD, até atingirem o seu valor de estado estacionário. Isso pode ser atribuído às ramificações presentes no BioPELBD. O não aparecimento do overshoot pode ser atribuído à baixa taxa de cisalhamento utilizada (Iza *et al.*, 2001).

No entanto, em taxas de cisalhamento mais elevadas,  $1$  e  $3 \text{ s}^{-1}$  nas Figuras 39 (b) e (c), respectivamente, as tensões atingiram um máximo (overshoot) para depois decrescer e atingir o regime estacionário. As blendas apresentaram uma tendência intermediária aos dois biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e os perfis de viscosidade (coeficiente de crescimento de tensão) refletiram o comportamento viscoelástico não linear das amostras que também se tornaram evidentes à medida que a taxa de cisalhamento aumentou.

Esse máximo nas tensões está relacionado ao fato de que as macromoléculas, embora estejam sendo deformadas continuamente, não conseguem relaxar e responder à deformação imposta, porque os seus tempos de relaxação são bem maiores do que os tempos de duração do experimento. Assim, ocorre um acúmulo passageiro de tensões, pois as mudanças conformacionais das macromoléculas requerem tempo e ocorrem em um tempo maior do que o associado à resposta viscoelástica, conforme (Bretas e Dávila, 2010).

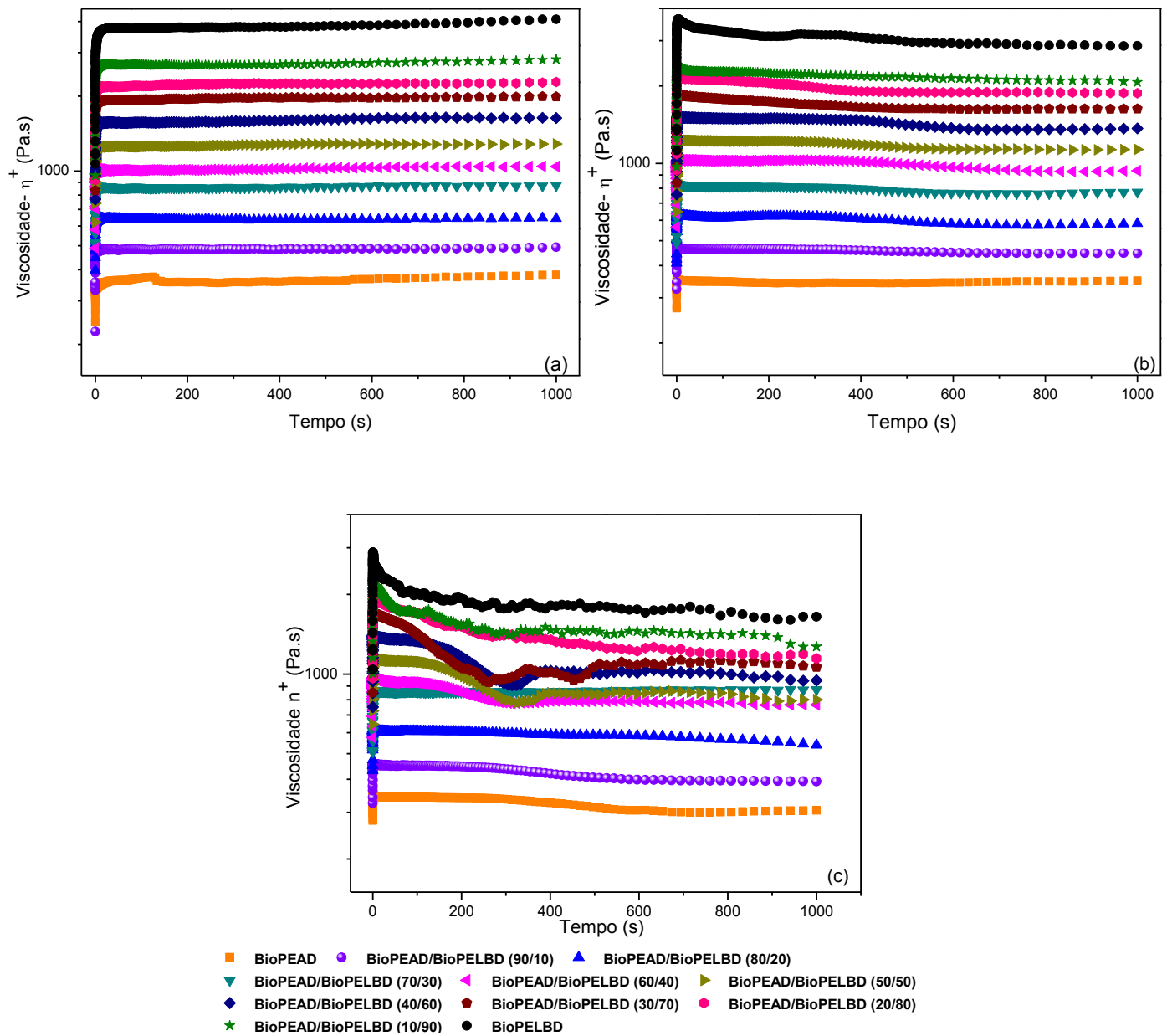


Figura 39- Curvas de viscosidade ( $\eta^+$ ) versus tempo para os biopolietilenos BioPEAD e BioPELBD e suas blends BioPEAD/BioPELBD, a taxas de cisalhamento (a)  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $1 \text{ s}^{-1}$  e (c)  $3 \text{ s}^{-1}$ .



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de BioPEAD e BioPELBD no comportamento reológico de blendas de BioPEAD/BioPELBD correlacionando os resultados com a estrutura molecular dos polímeros.

- O BioPELBD apresentou valores de viscosidade complexa substancialmente maiores que os do BioPEAD em baixas frequências e tempos de relaxação mais longos, o que pode ser atribuído ao seu maior peso molecular, conforme observado por GPC e simulação por meio do software Rheoplus utilizando dados experimentais ( $G'$  e  $G''$ );
- Por meio das curvas de van-Gurp Palmen e de módulo de relaxação em função do tempo foi observado que o BioPELBD apresenta ramificações mais longas que o BioPEAD, o que está de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante, onde o BioPELBD apresenta ramificações  $\alpha$ -oleofínicas do tipo buteno-1 enquanto o BioPEAD apresenta estrutura linear;
- Houve o aumento da viscosidade complexa das blendas BioPEAD/BioPELBD com o aumento da concentração de BioPELBD o que pode ser atribuído à maior massa molar, e conseqüentemente, maior viscosidade do BioPELBD. Em baixas frequências observou-se um aumento monotônico do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o aumento da concentração do BioPELBD, o que pode estar relacionado aos maiores tempos de relaxação;
- A inclinação das curvas de  $\tan(\delta)$  em função da frequência angular ( $\omega$ ) das blendas BioPEAD/BioPELBD diminuiu com o aumento da concentração de BioPELBD, indicando maior elasticidade, o que pode ser correlacionado ao comportamento mais elástico do BioPELBD devido a sua maior massa molar.
- As curvas Cole-Cole  $\eta''$  vs  $\eta'$ , Han de  $G'$  vs  $G''$  e van-Gurp Palmen indicaram que as fases de BioPEAD e BioPELBD são miscíveis.
- As curvas de van-Gurp Palmen dos polímeros puros e das blendas BioPEAD/BioPELBD em diferentes temperaturas indicaram que os mesmos obedecem ao princípio da superposição tempo temperatura, o que foi corroborado pelas curvas mestre (master curve).

- Em altas taxas de cisalhamento (reometria capilar), observou-se que houve o aumento da viscosidade e do grau de pseudo-plasticidade das blendas BioPEAD/BioPELBD com o aumento da concentração de BioPELBD.
- As blendas BioPEAD/BioPELBD com maiores teores de BioPEAD apresentaram menor inchamento do extrudado e instabilidades de fluxo em taxas de cisalhamento maiores.

Com base nos resultados, observou-se que a estrutura molecular dos polímeros BioPEAD e BioPELBD, como massa molar, tipo e teor de ramificações, influenciam significativamente as propriedades reológicas das blendas BioPEAD/BioPELBD em baixas e altas taxas de cisalhamento, compatíveis com as taxas utilizadas nos processos extrusão e injeção. A presença do BioPEAD nas blendas BioPEAD/BioPELBD melhorou a processabilidade, reduzindo as instabilidades de fluxo.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar Bipolietileno Linear de Baixa Densidade (BioPELBD) e Biopolietileno de Alta Densidade (BioPEAD) com mesmo índice de fluidez.
- Utilizar BioPELBD contendo diferentes tipos de ramificações  $\alpha$ -oleofínicas (buteno, hexeno, octeno).
- Utilizar grades de BioPEAD e BioPELBD adequados para produção de filmes.
- Realizar ensaios de reologia extensional utilizando o acessório SER acoplado ao reômetro oscilatório/rotacional.
- Utilizar capilares com  $L/D=0$  para a correção de Bagley e  $L/D=40$  para eliminar os efeitos de entrada no capilar.
- Realizar ensaio de Ressonância Magnética (RMS) e FTIR para corroborar com os dados reológicos e quantificar o teor, tipo e tamanho das ramificações.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHO, J.; SYRJALA, S. Determination of the entrance pressure drop in capillary rheometry using Bagley correction and zero-length capillary. . **ANNUAL TRANSACTIONS OF THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY**, v. 14, 2006.

ALAMO, R. G.; GRAESSLEY, W. W.; KRISHNAMOORTI, R.; LOHSE, D. J.; LONDONO, D. J.; MANDELKERN, L.; STEHLING, F. C.; WIGNALL, G. D. Small Angle Neutron Scattering Investigations of Melt Miscibility and Phase segregation in Blends of Linear and Branched Polyethylenes as a function of the Branch Content. **Macromolecules**, v. 30, n. 3, p. 561-566, 1997.

ANSARI, M.; INN, Y. W.; SUKHADIA, A. M.; DESLAURIERS, P. J.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Melt fracture of HDPEs: Metallocene versus Ziegler–Natta and broad MWD effects. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4195-4201, 2012.

ARIFFIN, A.; ARIFF, Z. M.; JIKAN, S. S. Evaluation on extrudate swell and melt fracture of polypropylene/kaolin composites at high shear stress. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 7, p. 609-619, 2011.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. . **Progress in Biomaterials**, v. 2, n. 1, 2013.

BAGLEY, E. B. End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene. **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 5, p. 624-627, 1957.

BAIR, S.; YAMAGUCHI, T.; BROUWER, L.; SCHWARZE, H.; VERGNE, P.; POLL, G. Oscillatory and steady shear viscosity: The Cox–Merz rule, superposition, and application to EHL friction. **Tribology International**, v. 79, p. 126-131, 2014.

BINDING, D. M.; COUCH, M. A.; WALTERS, K. The pressure dependence of the shear and elongational properties of polymer melts. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 79, n. 2, p. 137-155, 1998.

BIRESAW, G.; CARRIERE, C.; WILLETT, J. Interfacial adhesion in model bioblends. **Journal of applied polymer science**, v. 94, n. 1, p. 65-73, 2004.

BRAUN, D. D.; ROSEN, M. R. **Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application**. Elsevier, 2013. ISBN 0815518919.

BRETAS, R.; DÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos. 2ª Edição. São Carlos, Editora EdUFSCAR 2010.**

BRETAS, R. E.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos-EdUfscar: SP 2000.**

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Pólimeros Verdes **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011a.

\_\_\_\_\_. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Pólimeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos- REMAP**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011b.

CASTILLO-TEJAS, J.; ALVARADO, J. F.; GONZALEZ-ALATORRE, G.; LUNA-BARCENAS, G.; SANCHEZ, I. C.; MACIAS-SALINAS, R.; MANERO, O. Nonequilibrium molecular dynamics of the rheological and structural properties of linear and branched molecules. Simple shear and poiseuille flows; instabilities and slip. **J Chem Phys**, v. 123, n. 5, p. 054907, Aug 1 2005.

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

CHENG, H. N.; GROSS, R. A. **Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials**. ACS Publications, 2010. ISBN 0841225818.

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

CHUANG, H.-K.; DAE HAN, C. Rheological Behavior of Polymer Blends. **Journal Applied Polymer Science**, v. 29, p. 2205-2229, 1984.

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

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. G. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DARTORA, P. C.; SANTANA, R. M. C.; MOREIRA, A. C. F. The influence of long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. **Polímeros**, v. 25, n. 6, p. 531-539, 2015.

DEALY, J.; LARSON, R. Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again (Hanser, Munich, 2006). **Google Scholar**,

DEALY, J. M.; TSANG, K.-W. Structural Time Dependency in the Rheological behavior of molten polymers. **Journal Applied Polymer Science**, v. 26, n. 4, p. 1149-1158, 1981.

DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9400921632.

DOMÍNGUEZ, J.; OLIET, M.; ALONSO, M.; ROJO, E.; RODRÍGUEZ, F. Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin. **Industrial crops and products**, v. 42, p. 308-314, 2013.

EL KISSI, N.; PIAU, J. M. Adhesion of linear low density polyethylene for flow regimes with sharkskin. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 5, p. 1447-1463, 1994.

ESLAMIAN, M.; BAGHERI, R.; PIRCHERAGHI, G. Co-crystallization in ternary polyethylene blends: tie crystal formation and mechanical properties improvement. **Polymer International**, v. 65, n. 12, p. 1405-1416, 2016.

FONTANILLE, M. **Structure Morphologique des polymeres**. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.

FREITAS, D. M. G. **Blendas de Polieitleno de fonte renovável: Comportamento Reológico e Instabilidades de fluxo**. 2019. 96 PPGCEMat, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG

GABRIEL, C.; KASCHTA, J.; MUNSTEDT, H. Influence of molecular structure on rheological properties of polyethylene. **Rheologica Acta**, v. 37, n. 1, p. 7-20, 1998.

GUERRINI, L. M.; PAULIN F<sup>o</sup>, P. I.; BRETAS, R. E. S. Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**., v. 14, n. 1, p. 38-45, 2004.

HAMEED, T.; HUSSEIN, I. A. Effect of Short Chain Branching of LDPE on its Miscibility with Linear HDPE. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 2, p. 198-203, 2004.

HAN, C. C.; KAMMER, H.; HAR, S.; WINIE, T. Morphologies and kinetics of isothermal crystallization for green polymer blends comprising PHBV and ENR: influence of rubbery phase. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 1, 2011.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials: Volume 1: Polymer Rheology**. 2007. ISBN 978-0-19-518782-3.

HAQ, M.; BURGUEÑO, R.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3344-3351, 2008.

HEYMANS, N. Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time–temperature superposition. **Signal Processing**, v. 83, n. 11, p. 2345-2357, 2003.

HU, H.; LIU, J.; SUN, T.; ZHAO, J.; WANG, X.; LI, C.; DONG, X.; WANG, D. Entrance pressure instability of LLDPE and its composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 81703-81711, 2016.

HUSSEIN, I. A. Influence of Composition Distribution and Branch Content on the Miscibility of m-LLDPE and HDPE Blends: Rheological Investigation. **Macromolecules**, v. 36, n. 6, p. 2024-2031, 2003.

\_\_\_\_\_. Melt miscibility and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene blends with high-density polyethylene: influence of comonomer type. **Polymer International**, v. 54, n. 9, p. 1330-1336, 2005.

HYUN, K.; WILHELM, M.; KLEIN, C. O.; CHO, K. S.; NAM, J. G.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; EWOLDT, R. H.; MCKINLEY, G. H. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1697-1753, 2011.

INOUE, I. Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial”. **Boletim Técnico OPP nº1–agosto**, 1999.

IZA, M.; BOUSMINA, M.; JÉRÔME, R. Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends. **Rheologica Acta**, v. 40, p. 10-22, 2001.

JOZAGHKAR, M. R.; JAHANI, Y.; ARABI, H.; ZIAEE, F. Effect of Polyethylene Molecular Architecture on the Dynamic Viscoelastic Behavior of Polyethylene/Polyhexene-1 Blends and Its Correlation with Morphology. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 5, p. 560-572, 2018.

KIM, J.; KIM, J. H.; SHIN, T. K.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Miscibility and rheological characteristics of biodegradable aliphatic polyester and linear low density polyethylene blends. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 10, p. 2131-2139, 2001.

LIAO, H.-Y.; QI, L.-Y.; TAO, G.-L.; LIU, C.-L. Dynamic rheological behavior of two LDPE/HDPE binary blending melts. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 5, p. 1197-1205, 2015.

LIU, C.; WANG, J.; HE, J. Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. **Polymer**, v. 43, n. 13, p. 3811-3818, 2002.

LIU, L.; ZHAO, H.; WANG, F.; XUE, P.; TIAN, J. Rheological behavior and flow instability in capillary extrusion of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/high-density polyethylene/nano-SiO<sub>2</sub> blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 26, p. 47713, 2019.

MALMBERG, A.; GABRIEL, C.; STEFFL, T.; MUNSTEDT, H.; LOFGREN, B. Long-Chain Branching in Metallocene-Catalyzed Polyethylenes Investigated by Low Oscillatory Shear and Uniaxial Extensional Rheometry. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 1038-1048, 2002.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. **Artliber, São Paulo**, p. 2044, 2005.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** . 2005.

MEI, Y.-F.; GUO, B.-H.; XU, J. Detection of long-chain branches in polyethylene via rheological measurements. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 4, p. 588-592, 2016.

MEZGER, T. Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern. **Vincenz, Hannover**, p. 160-163, 2000.

MIEDA, N.; YAMAGUCHI, M. Flow instability for binary blends of linear polyethylene and long-chain branched polyethylene. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, n. 3-4, p. 231-240, 2011.

MOHAMED, A.; FINKENSTADT, V. L.; GORDON, S. H.; PALMQUIST, D. E. Thermal and mechanical properties of compression-molded pMDI-reinforced PCL/gluten composites. **Journal of applied polymer science**, v. 118, n. 5, p. 2778-2790, 2010.

MORES, G. V.; FINOCCHIO, C. P. S.; BARICHELLO, R.; PEDROZO, E. A. Sustainability and innovation in the Brazilian supply chain of green plastic. **Journal of Cleaner Production.**, v. 177, p. 12-18, 2018.

MORRISON, F. A. **Understanding rheology.** Topics in Chemical Engineering, 2001. ISBN 0195141660.

NAGY, D.; BELINA, K. Measuring viscosity of polyethylene blends using a rotational rheometer. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1045, p. 012030, 2018.

NAKAYAMA, Y.; KATAOKA, K.; KAJIWARA, T. Dynamic Shear Responses of Polymer-Polymer Interfaces. **Journal of the Society of Rheology**, v. 40, n. 5, p. 245-252, 2012.

NASCIMENTO, W. A.; LIMA, J. C. C.; AGRAWAL, P.; LIRA, H. L.; MÉLO, T. J. A. Blendas de PP/PA6: efeito da concentração de PA6 e compatibilizantes reativos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP**, v. 8, n. 3, p. 155-162, 2013.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros.** EDUCS, 1997.



OLIVEIRA, A. D. B. **Desenvolvimento de Blendas de BioPolietileno Verdes PEAD/PELBD**. 2015. 96 PPGCEMAT, UFCG

PASSADOR, F. R.; RUVOLLO-FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Effects of different compatibilizers on the rheological, thermomechanical, and morphological properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1726-1735, 2013.

PIAU, J. M. Capillary rheometry for polymer melts. **Rheologica Acta**, v. 45, p. 509-528, 2006.

PIVOKONSKY, R.; ZATLOUKAL, M.; FILIP, P. On the predictive/fitting capabilities of the advanced differential constitutive equations for linear polyethylene melts. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 150, n. 1, p. 56-64, 2008.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de Polietilenos Lineares de baixadensidade. I.Determinação do teor de ramificações por métodos espectroscópicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 274-280, 2005.

RUDOLPH, N.; OSSWALD, T. A. **Polymer rheology: fundamentals and applications**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014. ISBN 1569905231.

SANCHEZ-SOTO, M.; ROSSA, A.; SANCHEZ, A. J.; GAMEZ-PEREZ, J. Blends of HDPE wastes: study of the properties. **Waste Manag**, v. 28, n. 12, p. 2565-73, Dec 2008.

SCOTT, G. G. Polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 1-7, 2000.

SEEMORK, J.; ITOH, T.; SAKO, T.; WIWATTANANUKUL, R.; NOBUKAWA, S.; SASAKI, H.; SATOH, Y.; YAMAGUCHI, M. Impact of Mixing Method on Rheological Instability for Binary Mixture of Linear Low-Density Polyethylene. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 4, p. 1153-1160, 2018.

SHAHI, P.; BEHRAVESH, A. H.; HAGHTALAB, A.; RIZVI, G.; GOHARPEI, F. An experimental study on foaming of linear low-density polyethylene/high-density polyethylene blends. **Journal of Cellular Plastics**, v. 53, n. 1, p. 83-105, 2016.

SHAN, C. L. P.; SOARES, J. B. P.; PENLIDIS, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures—Part II: rheological properties. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 177-185, 2003.

SHAO, H.; WANG, S.; DONG, X.; HE, A. Rheological Behaviors of Polypropylene/Poly(1-butene) Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 57, n. 9, p. 608-623, 2018.

SHEN, G.; SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; YANG, M. Crystallization and fracture behaviors of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blends: The influence of short-chain branching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2103-2111, 2013.

SHEN, H.-W.; XIE, B.-H.; YANG, W.; YANG, M.-B. Thermal and rheological properties of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2145-2151, 2013.

SIRIPRUMPOONTHUM, M.; NOBUKAWA, S.; SATOH, Y.; SASAKI, H.; YAMAGUCHI, M. Effect of thermal modification on rheological properties of polyethylene blends. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 2, p. 449-465, 2014.

STADLER, F. J.; PIEL, C.; KASCHTA, J.; RULHOFF, S.; KAMINSKY, W.; MÜNSTEDT, H. Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 5, p. 755-764, 2005.

SUN, X.; SHEN, G.; SHEN, H.; XIE, B.; WEI, Y.; YANG, M. Co-crystallization of Blends of Highdensity Polyethylene with Linear Lowdensity Polyethylene: An Investigation with Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) Technique. . **Journal of Macromolecular Science - Physics**, v. 52, n. 10, p. 1372-1387, 2013.

TANEM, B.; STORI, A. Blends of single-site linear and branched polyethylene. I-Thermal characterization. **Polymer**, v. 42, n. 12, p. 5389-5399, 2001.

TEH, J.; LAM, P.; DOBBIN, C. Prediction of melt rheological properties from GPC molecular weights. **Polymer Testing**, v. 47, p. 101-112, 2015.

TRINKLE, S.; FRIEDRICH, C. Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersityof linear polymers. **Rheologica Acta**, v. 40, p. 322-328, 2001.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Springer, 2002. ISBN 1402011105.

VAN GURP, M.; PALMEN, J. Time-Temperature superposition for polymeric blends. **Rheology Bulletin**, v. 67, p. 5-8, 1998.

VEGA, J. F.; SANTAMARÍA, A.; MUÑOZ-ESCALONA, A.; LAFUENTE, P. Small-Amplitude oscillatory shear flow measurements as a tool to detect very low amounts of long chain branching in polyethylenes. **Macromolecules** v. 31, n. 11, p. 3639-3647, 1998.

WALTER, P.; TRINKLE, S.; SUHM, J.; MADER, D.; FRIEDRICH, C.; MULHAUPT, R. Short and long chain branching of polyethene prepared by means of ethene copolymerization with 1-eicosene using MAO activated  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NtBu})\text{TiCl}_2$ . **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, n. 5, p. 604-612, 2000.

WOOD-ADAMS, P. M.; DEALY, J. M. Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene. **Macromolecules**, v. 33, n. 20, p. 7489-7499, 2000.

XU, L.-Q.; HUANG, H.-X.; CHEN, Z.-K.; WU, X.-J. Effects of emulsion parameters on relaxation behaviors for immiscible polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p. n/a-n/a, 2014.

YANG, Q.; JENSEN, M. D.; MCDANIEL, M. P. Alternative view of long chain branch formation by metallocene catalysts. **Macromolecules**, v. 43, n. 21, p. 8836-8852, 2010.

YASUDA, K.; ARMSTRONG, R.; COHEN, R. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. **Rheologica Acta**, v. 20, n. 2, p. 163-178, 1981.

ZHANG, X. M.; ELKOUN, S.; AJJI, A.; HUNEAULT, M. A. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. **Polymer**, v. 45, n. 1, p. 217-229, 2004.

ZHAO, L.; CHOI, P. A Review of the Miscibility of Polyethylene Blends. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 2, p. 135-142, 2006.

## ANEXOS

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



**Folha de Dados**  
Revisão 4 (Ago/2012)

### Polietileno de Alta Densidade SHA7260

#### Descrição:

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

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

#### Aplicações:

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

#### Processo:

Moldagem por Injeção

#### Propriedades de Controle:

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

#### Propriedades Típicas:

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

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

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

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

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



Folha de Dados  
Revisão 2 (Abr/2011)

### Polietileno Linear de Baixa Densidade SLL318

#### Descrição:

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

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

#### Aplicações:

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

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

#### Processo:

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

#### Propriedades de Controle:

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

#### Propriedades Típicas:

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

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

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

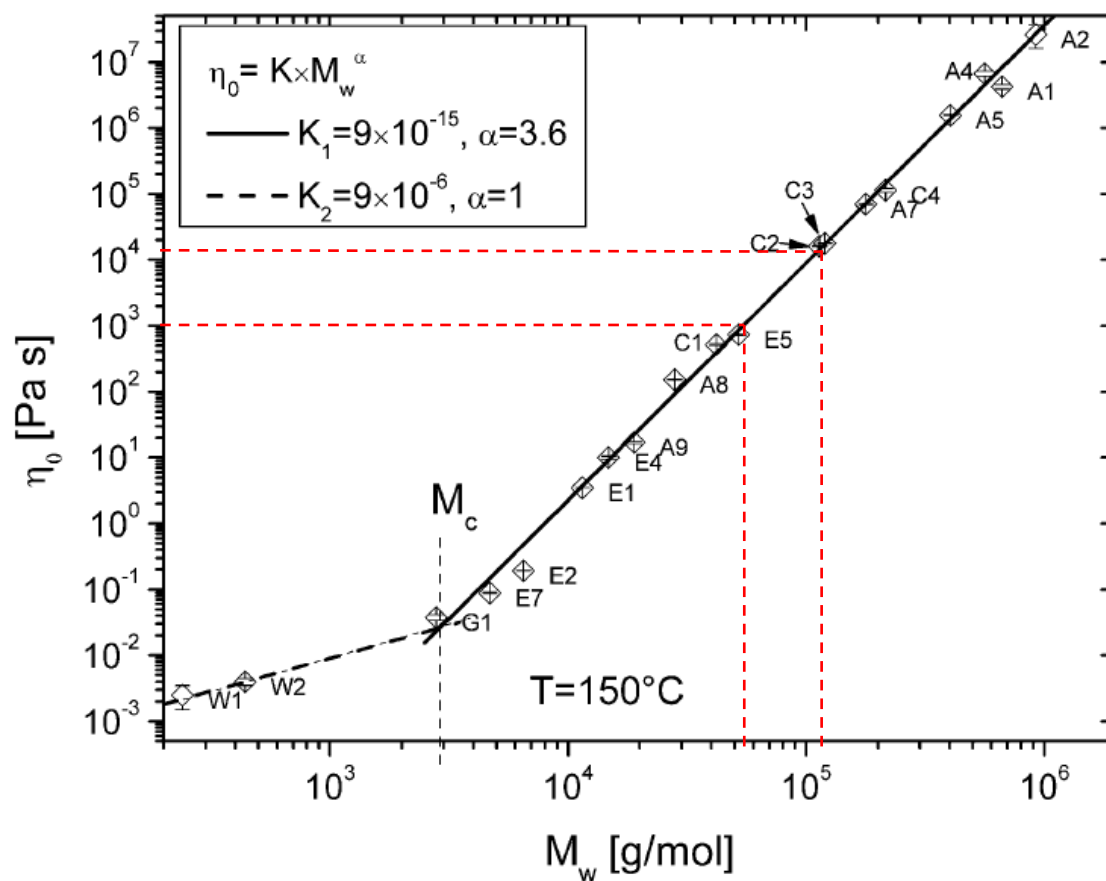
ND = Não determinado.

#### Observações Finais:

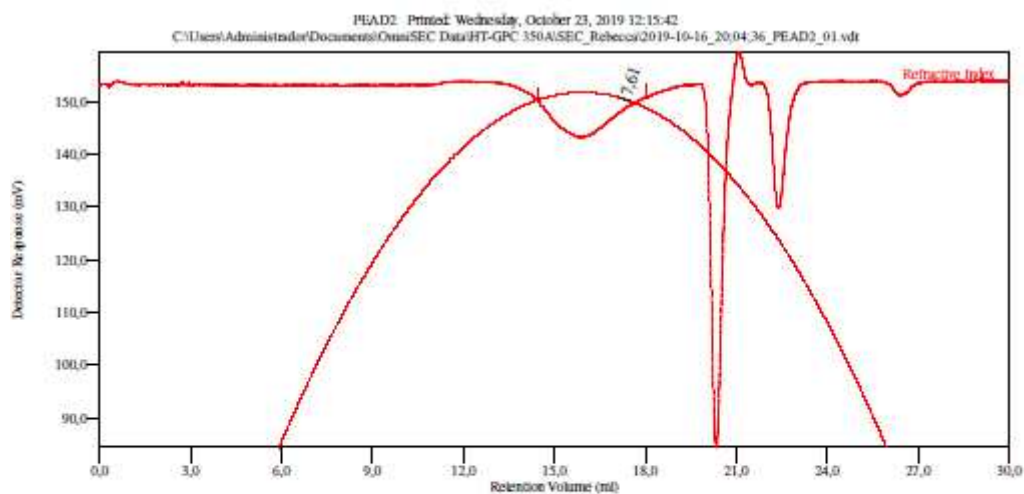
- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros defensivos do CFR 21 seção 177.1520. Verificar na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossas laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantias. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAD: 25087-04-7.
- Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A menos que especificamente indicado, a Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto destinado a aplicações médicas/farmacêuticas.
- As resinas Braskem não contém aditivos compatíveis por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover biodegradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de biodegradação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 355/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- As informações aqui contidas constam as anteriormente emitidas para este produto.
- Esta resina não contém a substância Bifenil A (BPA, CAS#93-05-7) em sua composição.

## APÊNDICE

**APÊNDICE A-** Gráfico  $\eta_0$  em função da massa molar utilizada como referência para o cálculo experimental das massas molares dos biopolietilenos estudados.



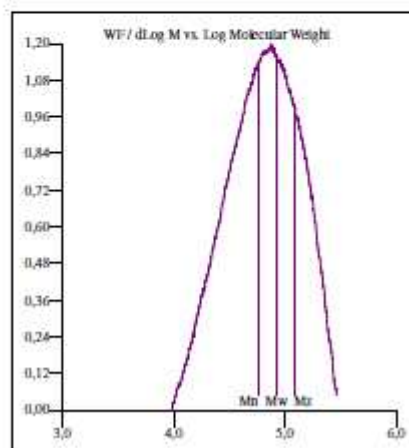
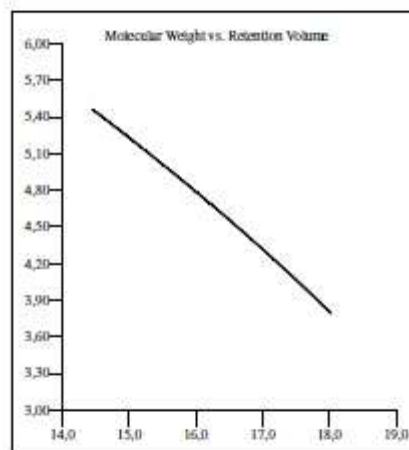
## APENDICE B- Análise de GPC

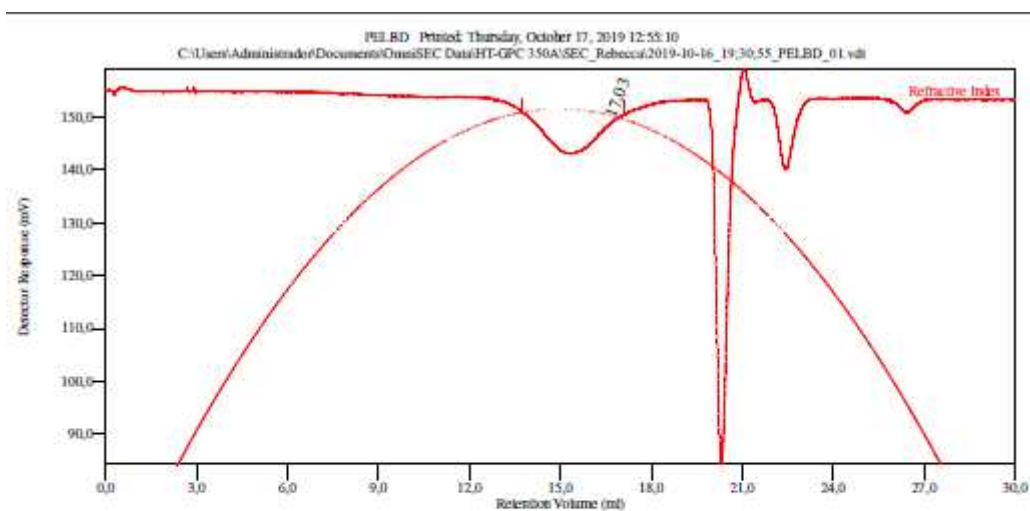


### Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	17.607
Mn - (Daltons)	51.616
Mw - (Daltons)	83.421
Mz - (Daltons)	119.921
Mp - (Daltons)	10.276
Mw / Mn	1.448
Percent Above Mw	0
Percent Below Mw	0
Mw 10.0% Low	6.198
Mw 10.0% High	292.167
Wt Fr (Peak)	1.000
RI Area - (mVml)	-16.06
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	calibração 2 16_08-0004.vcf
Limit File	
Date Acquired	Oct 16, 2019 - 20:04:36
Solvent	TCB
Acquisition Operator	admin - Administrator
Calculation Operator	admin - Administrator
Column Set	Pre Column
System	HT-GPC 350A
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	135.0
Column Temp. - (deg C)	135.0
OmniseC Build Number	431

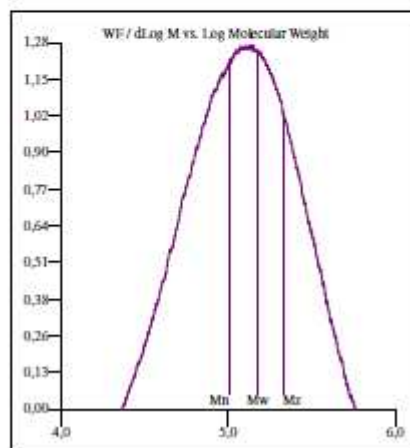
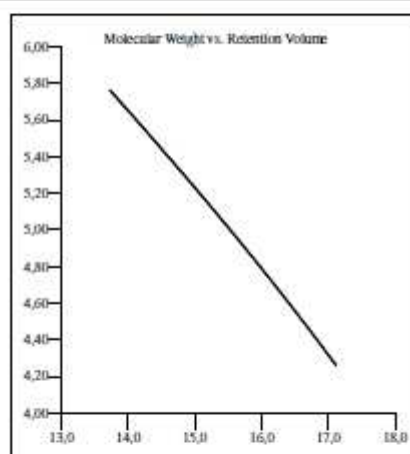




## Conventional Calibration - Homopolymers : Results

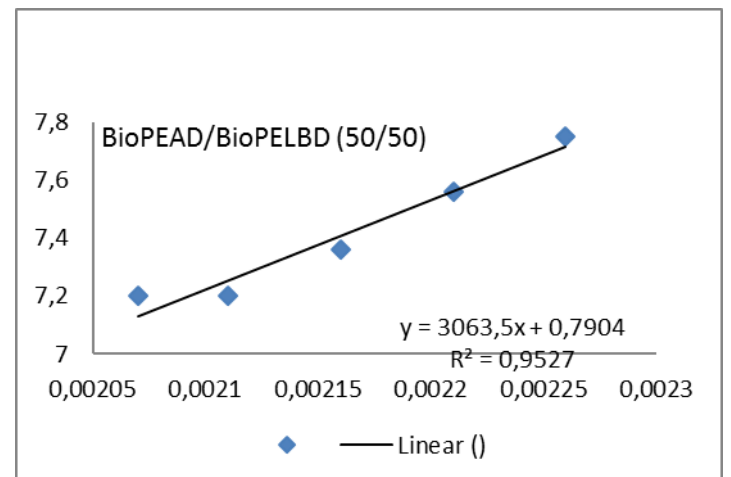
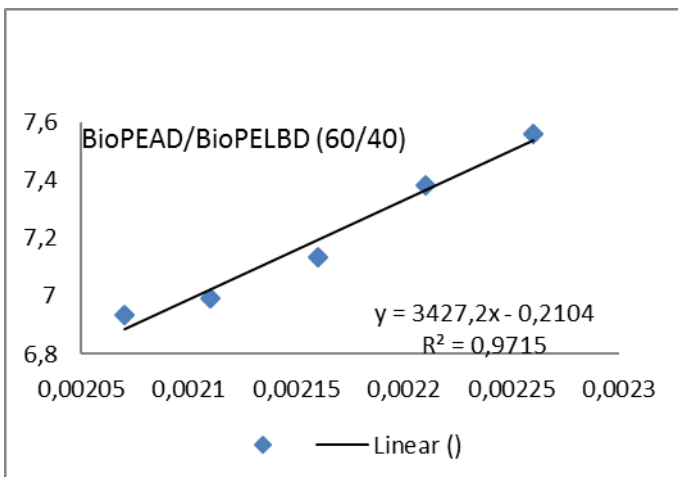
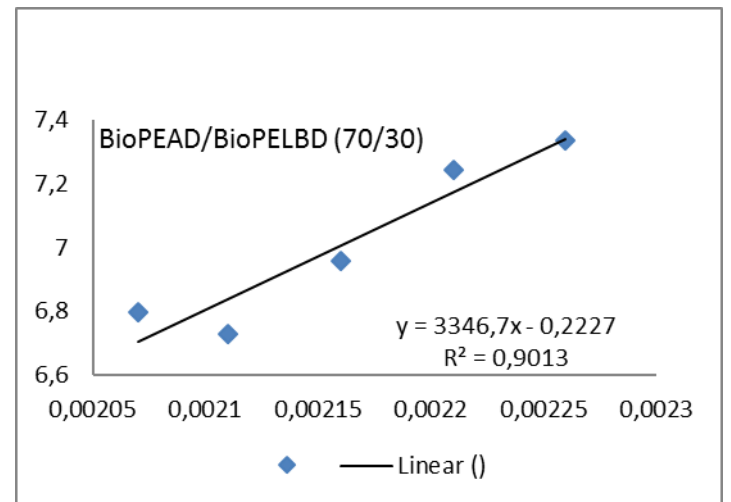
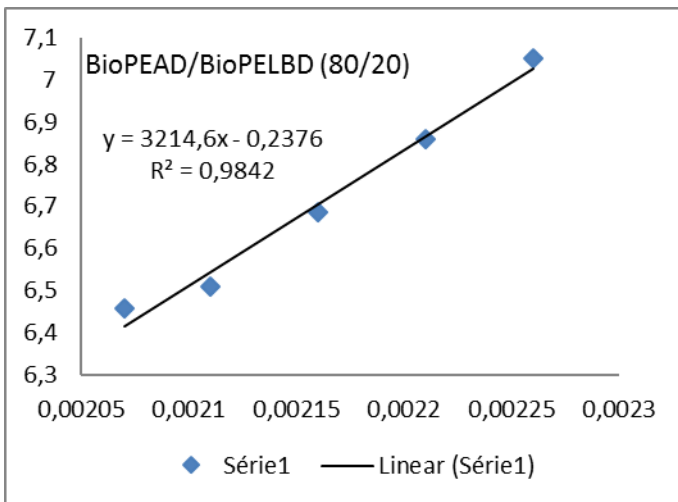
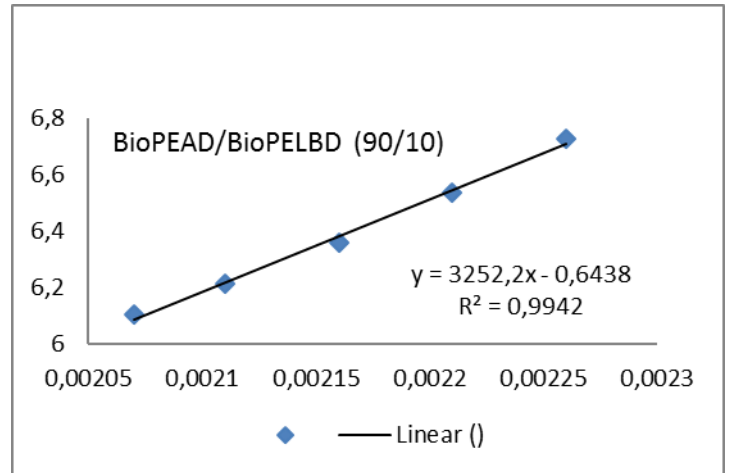
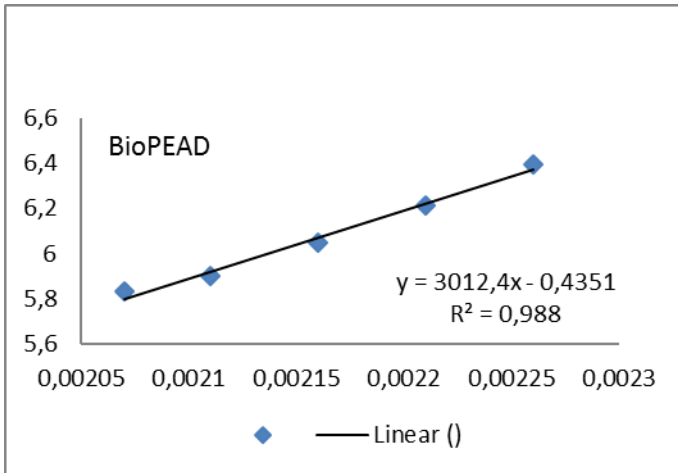
Peak RV - (ml)	17.030
Mn - (Daltons)	101.013
Mw - (Daltons)	150.052
Mz - (Daltons)	212.652
Mp - (Daltons)	19.986
Mw / Mn	1.485
Percent Above Mw:	0 100,000
Percent Below Mw:	0 0,000
Mw 10.0% Low	18.218
Mw 10.0% High	580.404
Wt Fr (Peak)	1,000
RI Area - (mVml)	-15.12
UV Area - (mVml)	0.00

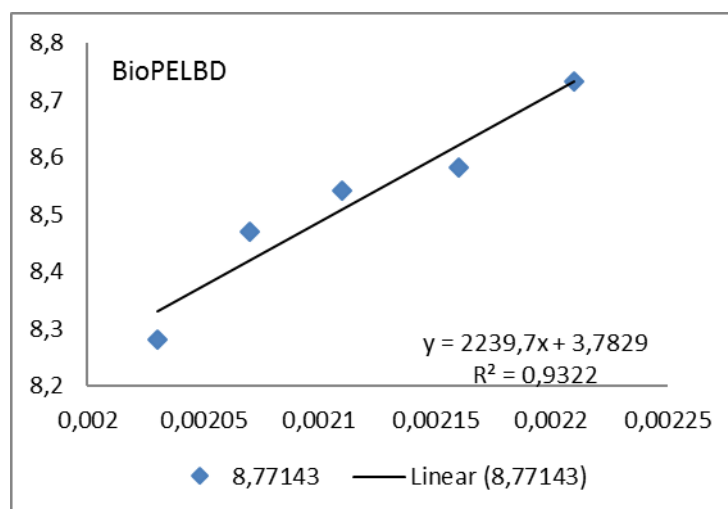
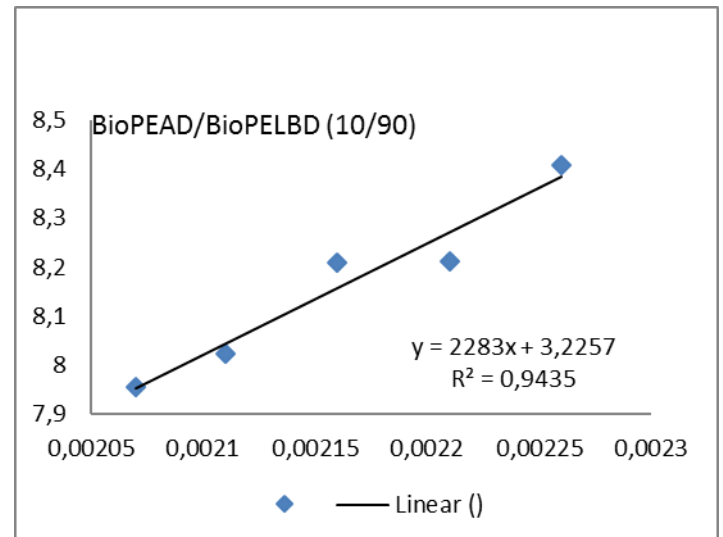
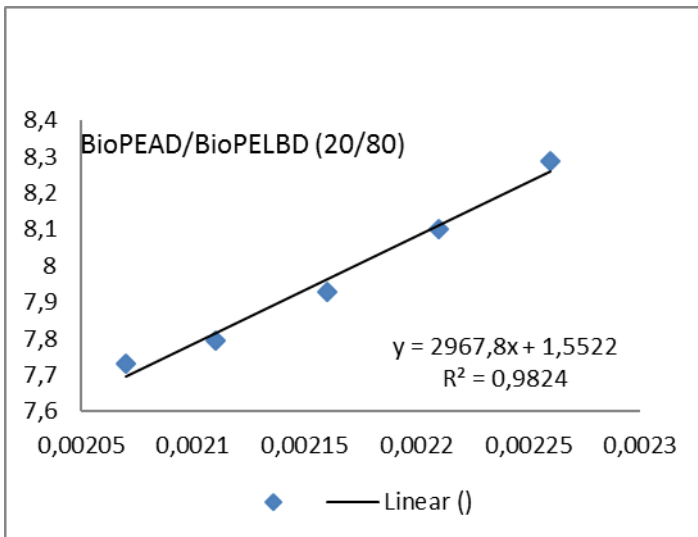
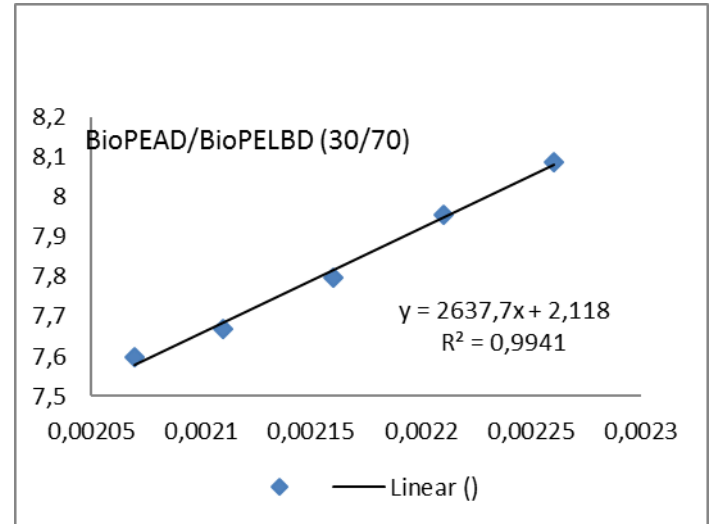
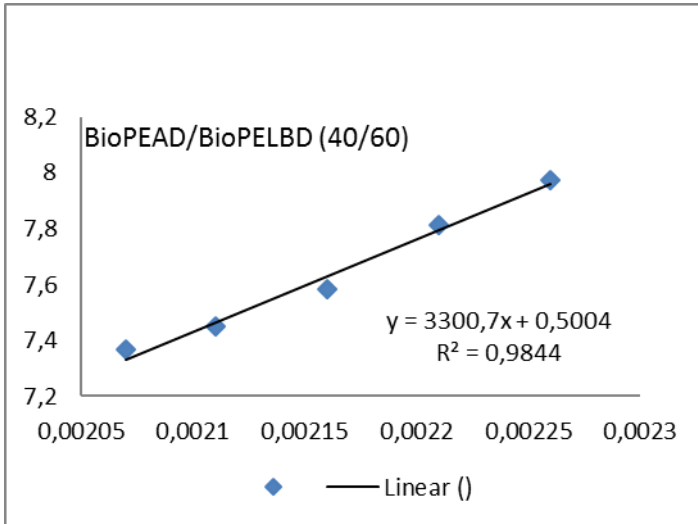
Annotation	
Method File	calibração 2 16_08-0004.vcm
Limits File	TCB
Date Acquired	Oct 16, 2019 - 19:30:53
Solvent	TCB
Acquisition Operator	admin - Administrat
Calculation Operator	admin - Administrat
Column Set	Pre Column
System	HT-GPC 350A
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	135.0
Column Temp. - (deg C)	135.0
OmniSEC Build Number	437



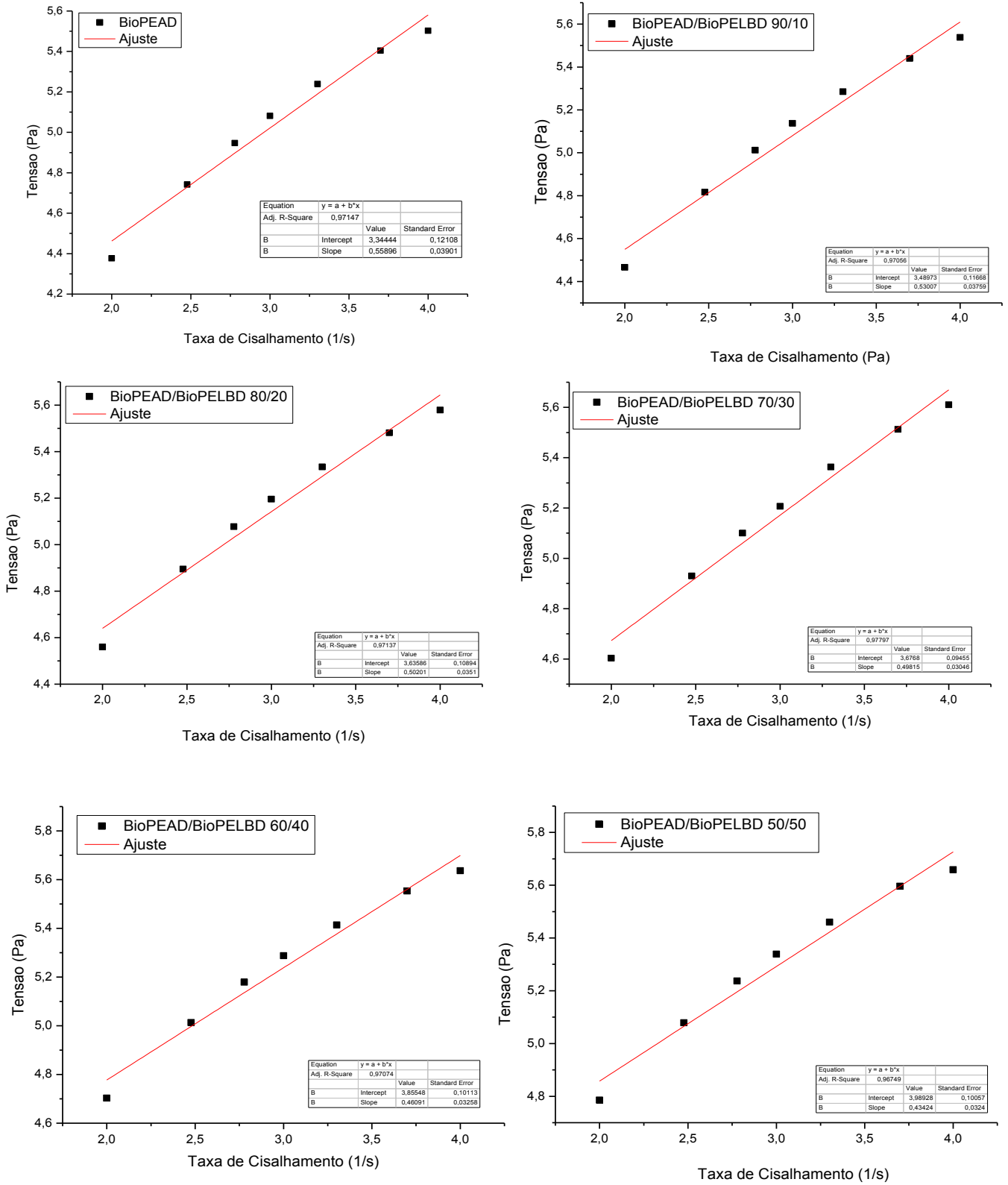


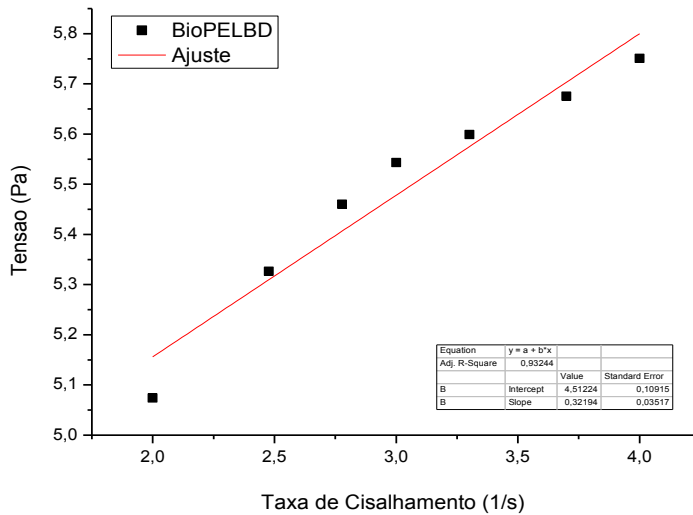
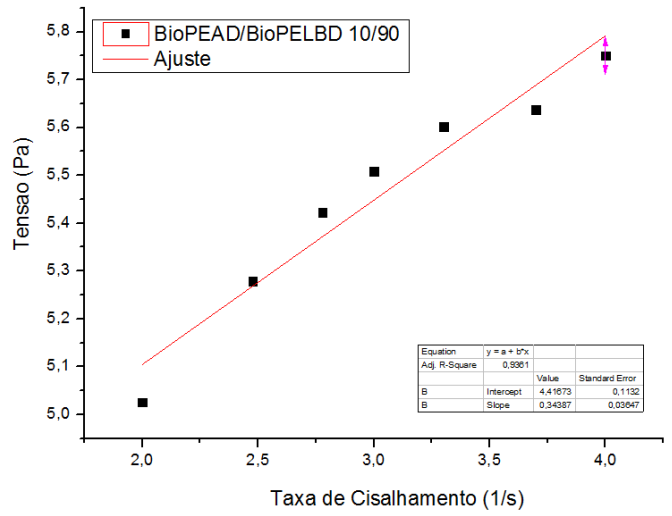
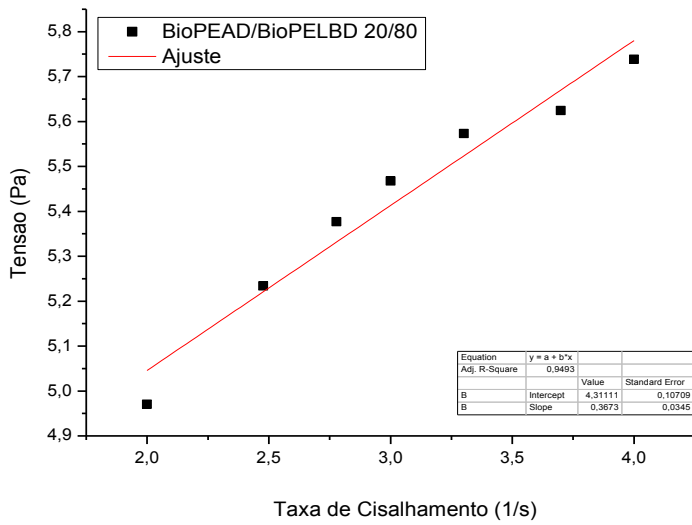
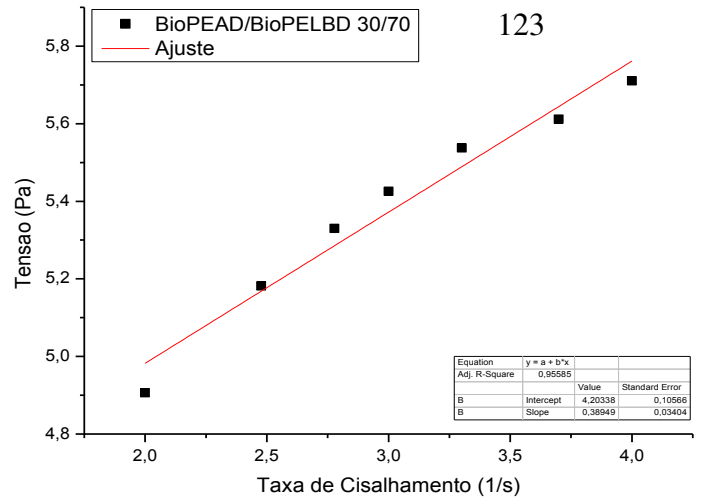
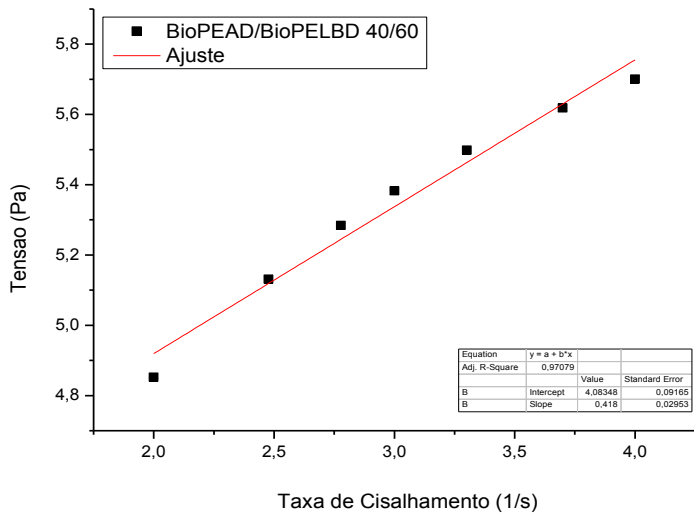
### APÊNDICE C- Linearização para obter $A_T$



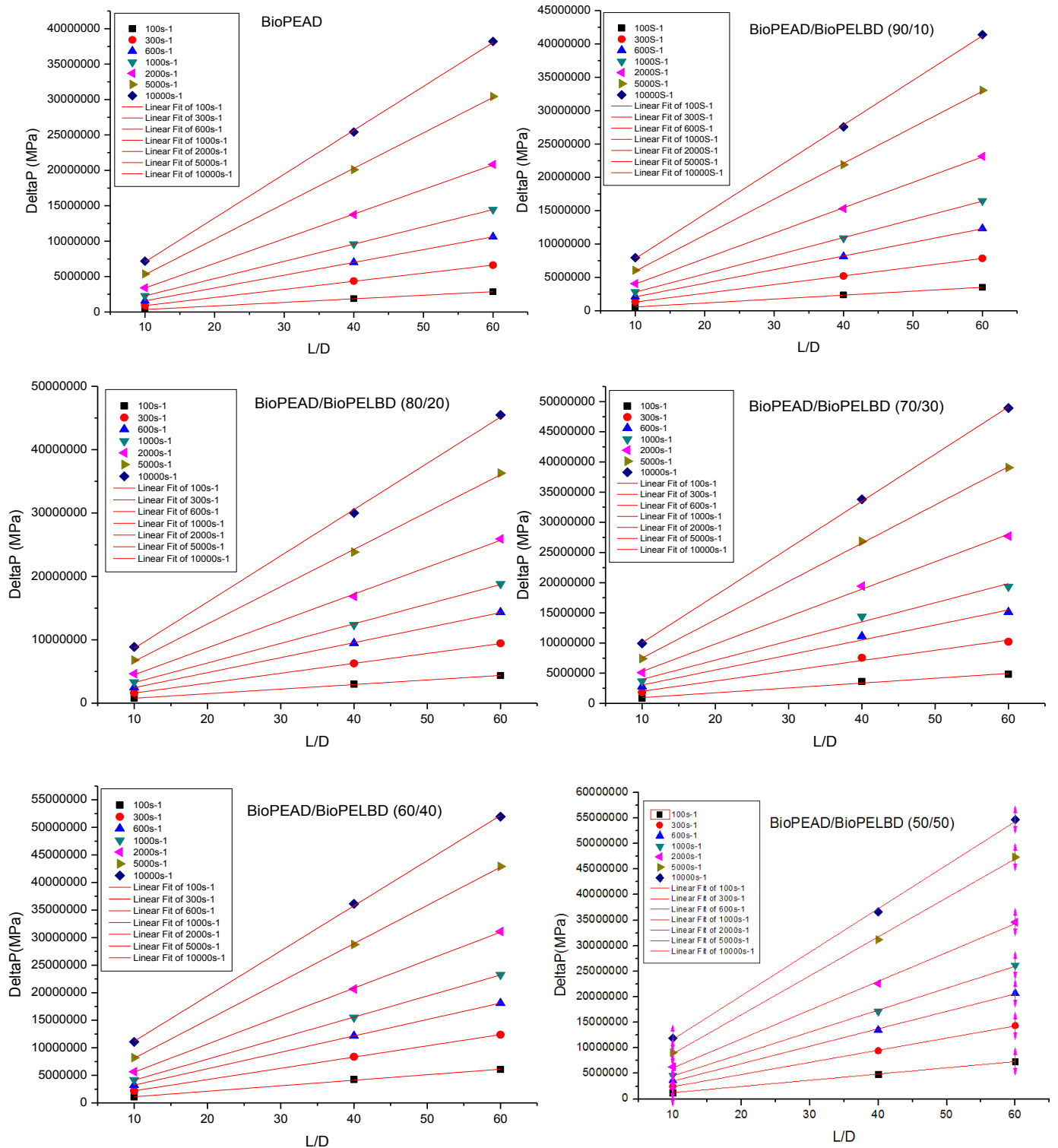


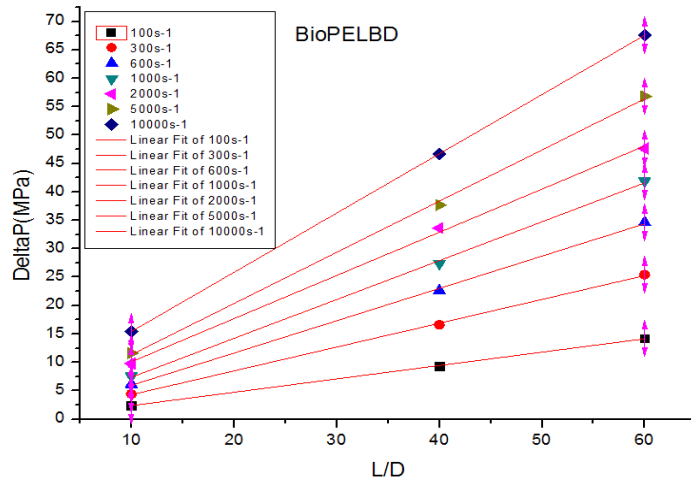
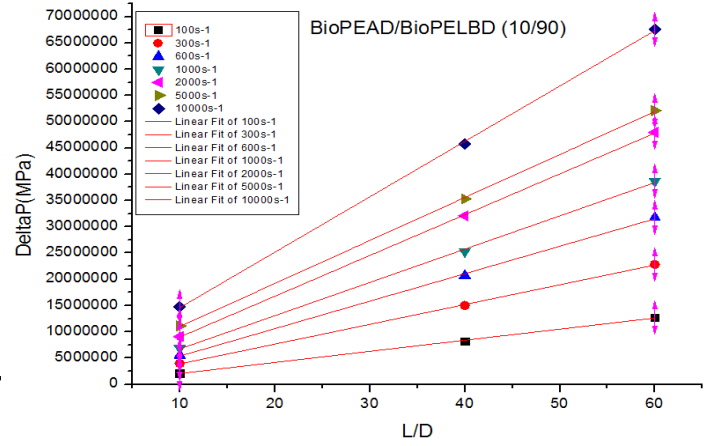
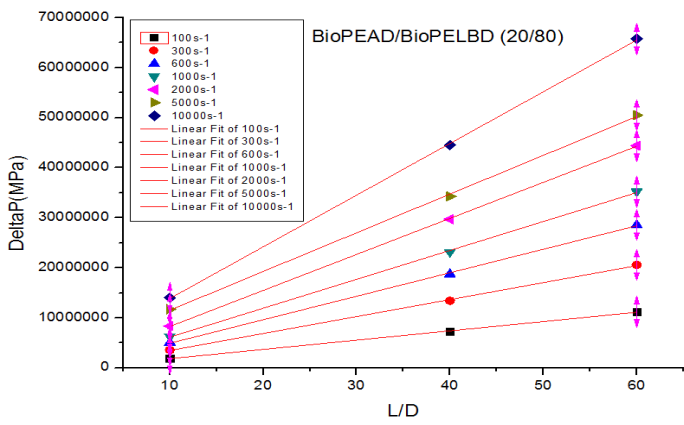
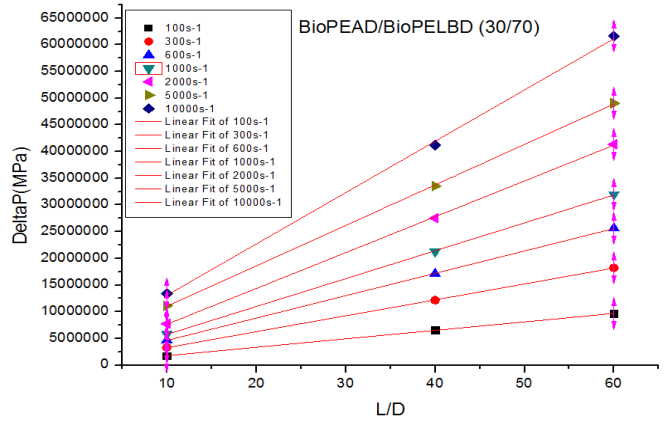
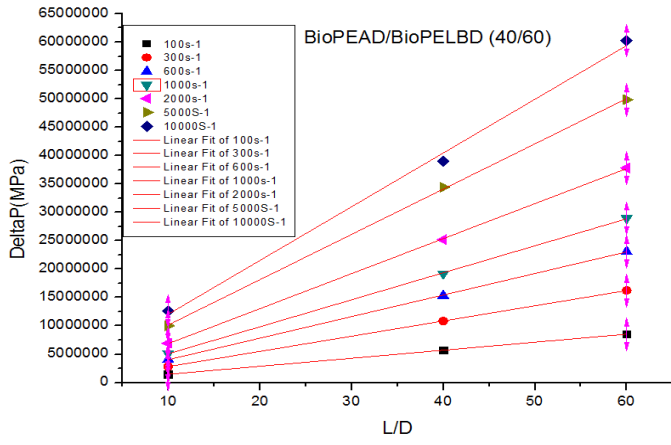
**APÊNDICE D-** Gráfico da Linearização das curvas de fluxo pra obter os valores de  $n$ ,  $K$  e  $R^2$ .



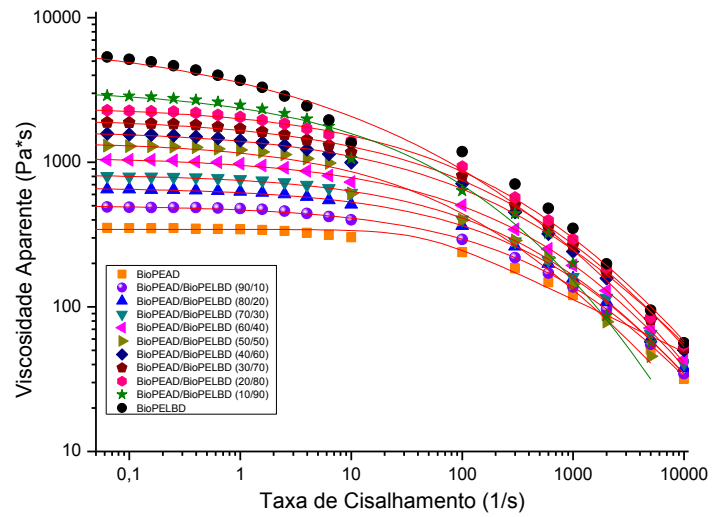


## APÊNDICE E- Gráficos da Linearização de $\Delta P$ versus L/D.





**APÊNDICE F-** Gráfico da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento sob Regime Permanente e Ajuste de Carreau-Yasuda.



**APÊNDICE G-** Gráfico da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento sob Regime Permanente e Ajuste de Cross Modificado.

