

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

Giselly Marilaide Galdino Farias

**EFEITO DO COPOLÍMERO DE EVA CONTENDO DIFERENTES TEORES DE
VA NAS PROPRIEDADES DE BLENDA DE BIOPOLIETILENO/EVA**

Campina Grande – PB

2019

Giselly Marilaide Galdino Farias

**EFEITO DO COPOLÍMERO DE EVA CONTENDO DIFERENTES TEORES DE
VA NAS PROPRIEDADES DE BLENDA DE POLIETILENO VERDE/EVA**

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

Agência Financiadora: CAPES, CNPq/FAPESQ.

Campina Grande – PB

2019

F224e

Farias, Giselly Marilaide Galdino.

Efeito do copolímero de EVA contendo diferentes teores de VA nas propriedades de blendas de biopolietileno/EVA / Giselly Marilaide Galdino Farias. – Campina Grande, 2019.

110 f. : il. color.

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

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

Referências.

1. Blendas. 2. BioPE. 3. EVA. 4. Polímeros. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Título.

CDU 678.7(043)

VITAE DO CANDIDATO

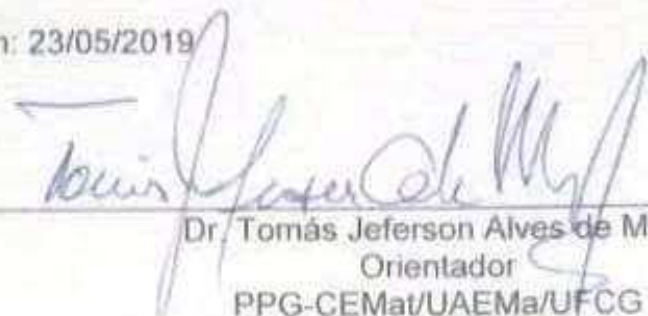
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).
- Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial pelo SENAI CIMATEC (2011)

GISELLY MARILAIDE GALDINO FARIAS

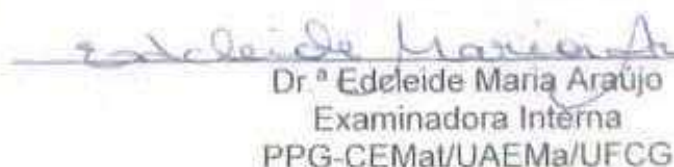
EFEITO DO COPOLÍMERO DE EVA CONTENDO DIFERENTES TEORES DE VA
NAS PROPRIEDADES DE BLENDS DE BIOPOLIETILENO/EVA

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**.

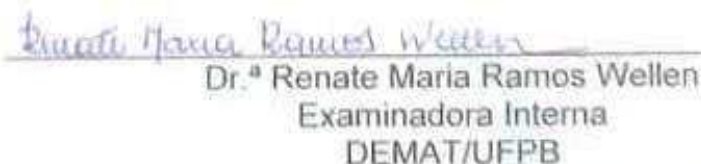
Aprovado em: 23/05/2019



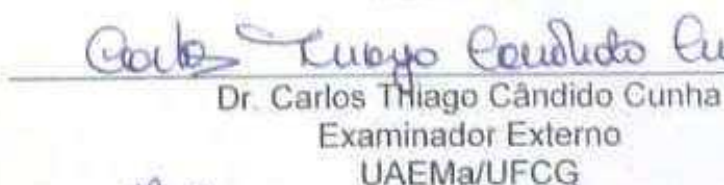
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



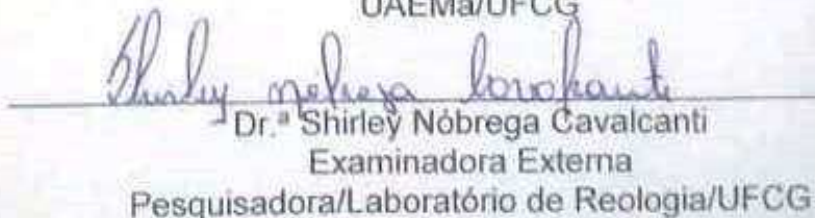
Dr.ª Edeleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



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



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG



Dr.ª Shirley Nóbrega Cavalcanti
Examinadora Externa
Pesquisadora/Laboratório de Reologia/UFCG

*Dedico este trabalho aos meus pais,
meus filhos e meu esposo, por todo
apoio e incentivo dado ao longo
desta árdua caminhada.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os acontecimentos que me trouxeram até essa conquista, pois Ele em sua infinita sabedoria me conduziu até aqui!

Aos meus pais que em sua inquietude, me fizeram buscar este título de maneira singular. Aos meus filhos, pelos quais eu sempre busco o melhor de mim. Ao meu esposo por me apoiar em meus desafios.

À minha família por todo o apoio e motivação ao longo desse trabalho, sempre me impulsionando e me fazendo buscar forças quando as minhas já não eram suficientes.

Ao prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, que não só é um orientador, mais uma pessoa de uma visão e compreensão sem limites, a ele o meu muito obrigado por toda essa jornada de aprendizado.

Ao Dr. Pankaj Agrawal que desde o início da pesquisa sempre se mostrou prestativo e disponível, sendo de fato um co-orientador, paciente e dedicado.

À Ruth, que desde o início das pesquisas sempre esteve ao meu lado me apoiando nas preparações de compostos, nas revisões, conversas e dúvidas.

À todos os colegas do Laboratório de Reologia, Aylanna, Akidauana, Jeanne, Amanda, Shirley, Rafaella, Daniel, e todos aqueles que de forma indireta também contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

À Márcia e André do PPG-CEMat pela atenção e por sua disposição em ajudar a todo momento.

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização de Materiais, Emanuel e Gilberto, e a Daniella Cibele, do Laboratório de Mecânica, por sua prestatividade e competência.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade da realização desse doutorado.

Ao CNPq/FAPESQ e à CAPES pelas bolsas de doutorado.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito da concentração de EVA e do teor de VA de EVA nas propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas de blendas de polietileno de alta densidade de fonte renovável e copolímero de etileno-acetato de vinila (BioPE/EVA). As blendas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (XRD), Calorimetria Diferencial de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório. O grau de cristalinidade do BioPE diminuiu com o aumento da concentração de EVA e não foi afetado pelo aumento no conteúdo de VA. Os resultados do DMTA mostraram uma diminuição no módulo de armazenamento (E') com o aumento no conteúdo de EVA e que as blendas de BioPE/EVA19 apresentaram valores mais altos de E' do que as blendas de BioPE/EVA28. A resistência ao impacto aumentou substancialmente com a adição de concentração de EVA acima de 5% e foi maior para as misturas contendo o maior teor de VA. As blendas contendo maior conteúdo de VA exibiram maior tamanho de domínios da fase dispersa de EVA, do que com o aumento da concentração de EVA. A viscosidade complexa aumentou com o aumento do conteúdo de EVA, sendo maior para as blendas de BioPE / EVA contendo maior teor de VA. O módulo de armazenamento aumentou, em baixas frequências, com o aumento no conteúdo de EVA e pode ser atribuído ao aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa de EVA.

Palavras-chave: Blendas, BioPE, EVA.

ABSTRACT

The effect of EVA concentration and of VA content of EVA on the mechanical, morphological and rheological properties of bio-based high density polyethylene/ethylene vinyl acetate (BioPE/EVA) blends was investigated. The blends were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry, Scanning Electron Microscopy (SEM), and rheological measurements under oscillatory shear flow. The degree of crystallinity of BioPE decreased with the increase in the EVA concentration and was unaffected with the increase in the VA content. DMTA results showed a decrease in the storage modulus (E') with the increase in EVA content and that the BioPE/EVA19 blends showed higher E' values than BioPE/EVA28 blend. The impact strength substantially increased with the addition of EVA concentration above 5% and was higher for the blends containing the highest VA content. The blends containing a higher content of VA exhibited the higher EVA dispersed phase domains size, which increased with the increase in EVA concentration. The complex viscosity increased with the increase in the EVA content, being higher for the BioPE/EVA blends containing higher VA content. The storage modulus increased, at low frequencies, with the increase in the EVA content and can be ascribed to the increase in the EVA dispersed phase domains size.

Keywords: Blends, BioPE, EVA.

PUBLICAÇÕES

Artigo completo publicado em periódico internacional

AGRAWAL, P., ARAÚJO, A. P. M., LIMAS, J. C. C., CAVALCANTI, S. N., FREITAS, D. M. G., FARIAS, G. M. G., UEKI, M. M., MELO, T. J. A. Rheology, Mechanical Properties and Morphology of Poly(lactic acid)/Ethylene vinyl acetate Blends. **Journal of Polymers and the Environment**. V.27, n.7, p. 1439-1448, 2019.

Artigo completo submetido em periódico internacional

FARIAS, G. M. G., AGRAWAL, P., HANKEN, R. B. L., ARAÚJO J. P., OLIVEIRA, A. D. B., MÉLO, T. J. A.. Effect of EVA copolymer containing different VA content on the thermal and rheological properties of bio-based high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura Química do EVA (Zattera <i>et al.</i> , 2005)..... | 24 |
| Figura 2 – Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas (Roeder <i>et al.</i> , 2005)..... | 26 |
| Figura 3 – Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho..... | 40 |
| Figura 4 – Perfil da rosca utilizado no processo de extrusão..... | 41 |
| Figura 5 – Difrátogramas de DRX das amostras de BioPE e das blendas BioPE/EVA19 (a) e BioPE e das blendas BioPE/EVA28..... | 48 |
| Figura 6 – Curvas de DSC de blendas de BioPE/EVA contendo 5-20%p de copolímeros de EVA19 ou EVA28 durante o aquecimento (a e c) e resfriamento (b e d). | 51 |
| Figura 7 – Dependência da temperatura de E' de blendas de BioPE puro e BioPE/ EVA contendo 5-20% de EVA19 ou EVA 28: a) BioPE/EVA19; b) BioPE/EVA 28. | 53 |
| Figura 8 – Módulo de elasticidade à tração do BioPE, BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 (a) resistência à tração do BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 (b)..... | 55 |
| Figura 9 – Resistência ao impacto IZOD para BioPE, BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, pêndulo de 2,75J (a) pêndulo de 4J (b)..... | 58 |
| Figura 10 – Comportamento de fratura de impacto de blendas de BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 contendo 5-20% de copolímero EVA19 ou EVA28. | 59 |
| Figura 11 – Micrografias de BioPe (a) e blendas de BioPE/EVA19 com 5% (b), 10% (c), 15% (d) e 20% (e) de EVA19 e blendas de BioPE/EVA28 com 5% (f), 10% (g), 15% (h) e 20% (i) de EVA28. Aumento 2000x..... | 61 |
| Figura 12 – Micrografias de blendas de BioPE/EVA19 com 5% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) de EVA19 e blendas de BioPE/EVA28 com 5% (e), 10% (f), 15% (g) e 20% (h) de EVA28. Aumento 2000x. | 63 |
| Figura 13 – Curvas de fluxo do PE e das blendas de PE/EVA19 com 5,10, 15 e 20% de EVA19 (a) e do PE e das blendas de PE/EVA28 com 5,10, 15 e 20% de EVA28 (b)..... | 64 |
| Figura 14 – Índice da potência (n) em função da concentração de EVA19 (a) e EVA28 (b) para o BioPE e suas blendas. | 65 |
| Figura 15 – Índice da consistência (k) em função da concentração de EVA19 (a) e EVA28 (b) para o BioPE e suas blendas..... | 66 |
| Figura 16 – Curvas de viscosidade para a o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA19 (a) Para o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA28 (b). | 67 |
| Figura 17 – Parâmetros reológicos em função da frequência angular (ω) das blendas BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28: a e b) viscosidade complexa (η^*); c e d) módulo de armazenamento (G'); e e f) fator de amortecimento ($\tan \delta$)..... | 71 |

Figura 18 – Curvas Cole-Cole de δ vs η' (a e b) e Han Plots de G' vs. G'' (c e d) de blendas de BioPE/EVA contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA28.74

Figura 19 – Curvas de van Gorp-Palmen de δ vs G^* de blendas de BioPE e de BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28..... 75

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Composições das blendas de BioPE/ EVA. | 41 |
| Tabela 2 – Grau de Cristalinidade (X_c) do BioPE, EVA19, EVA28 e do BioPE presentes nas blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 contendo 5-20% de EVA19 ou EVA28. | 48 |
| Tabela 3 – Grau de cristalinidade (X_c) do BioPE e do BioPE presente nas blendas de BioPE/EVA. | 52 |
| Tabela 4 – Módulo de elasticidade e resistência à tração do BioPE e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, com 5,10, 15 e 20% em peso dos copolímeros. | 56 |
| Tabela 5 – Resistência ao impacto IZOD, com pêndulos com energia de 2,75 e 4,0J, para o do BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, com teor de copolímero de 5, 10, 15 e 20% em peso. | 59 |
| Tabela 6 – Diâmetro médio (D_n), o diâmetro médio ponderado (D_w), o diâmetro médio volumétrico (D_v), polidispersividade (PD), distância entre as partículas (ID), para Blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28. | 62 |
| Tabela 7 – Parâmetros do ajuste do modelo de potência de Ostwald-de-Waele para o BioPE e suas blendas com os copolímeros EVA19 e EVA28. | 66 |
| Tabela 8 – Valores da viscosidade de corte zero (η_0) das blendas BioPE, EVA19, EVA28 e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28. | 69 |
| Tabela 9 – Tempo de relaxação do BioPE puro e da matriz de BioPE nas blendas. | 72 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO – Argila Organofílica

ASTM – American Society for Testing and Materials

BioPE – Polietileno verde

CF – Fibra de Curauá

CL-MA – Anidrido caprolactama-maleico

CO₂ – Dióxido de carbono

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

DGP – Peróxido de dicumila

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DMTA – Análise Termomecânica Dinâmica

D_n – Diâmetro numérico médio

D_w – Diâmetro ponderal médio

D_v – Diâmetro volumétrico médio

EOC – Etileno co-Octeno

ESCR – Resistência ao Stress Cracking

EVA – Poli(etileno)-co-(acetato de vinila)

G' – Módulo de Armazenamento

G'' – Módulo de Perda

I_a – Intensidade integrada de fase amorfa

I_c – Intensidade integrada de fase cristalina

ID – Distância entre partículas

IF – Índice de fluidez

K – índice de consistência

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

n – Índice da potência

η₀ – Viscosidade da taxa de cisalhamento zero

η* – Viscosidade complexa

η' – Viscosidade real

η'' – Viscosidade imaginária

N_2 – Gás nitrogênio

O_2 – Gás oxigênio

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEUAPM - Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PE-G-MA – Polietileno Grafitizado com Anidrido Maléico

PD – Polidispersidade

PVAc – Poli (acetato de vinila)

R^2 – Coeficiente de ajuste

RPEAD – Polietileno de Alta Densidade Reciclado

Tan δ – Fator de Amortecimento

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura de Fusão Cristalina

τ^* – Tensão de cisalhamento crítico na transição do platô newtoniano

ω – Frequência angular

WAXS – Dispersão angular de raios-x

VA – Acetato de Vinila

X_c – Cristalinidade

ΔH – Variação da entalpia

ΔS – Variação da entropia

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

Φ – Fração volumétrica

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 22 |
| 2.1 | Biopolímeros | 22 |
| 2.2 | Copolímeros..... | 23 |
| 2.3 | Poli(etileno)-co-(acetato de vinila) - EVA..... | 23 |
| 2.4 | Blendas Poliméricas | 24 |
| 2.5 | Termodinâmica de Blendas Poliméricas | 27 |
| 2.6 | Reologia de Blendas Poliméricas..... | 28 |
| 2.7 | Estudos de Blendas Poliméricas | 30 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1. | Materiais | 39 |
| 3.1.1. | Matriz Polimérica | 39 |
| 3.1.2. | Copolímeros..... | 39 |
| 3.2. | Métodos | 39 |
| 3.2.1. | Preparação das Blendas | 40 |
| 3.2.1.1. | Processamento do BioPE e das Blendas de BioPE/EVA | 40 |
| 3.2.1.2. | Moldagem das Amostras | 41 |
| 3.2.2. | Caracterização dos Materiais | 42 |
| 3.2.2.1. | Difração de Raios X (DRX)..... | 42 |
| 3.2.2.2. | Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 42 |
| 3.2.2.3. | Ensaio Mecânicos sob Tração e Impacto Izod..... | 43 |
| 3.2.2.3.1. | Ensaio Mecânico de Tração..... | 43 |
| 3.2.2.3.2. | Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto | 44 |
| 3.2.2.4. | Caracterização Morfológica..... | 44 |
| 3.2.2.4.1. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 44 |
| 3.2.2.5. | Caracterização Reológica..... | 45 |
| 3.2.2.5.1. | Caracterização Reológica em Regime Permanente..... | 45 |
| 3.2.2.5.2. | Caracterização Reológica em Regime Oscilatório na Região de Viscoelasticidade Linear | 45 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 47 |
| 4.1 | Caracterização dos Materiais | 47 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1.1 | Difração de Raios X (DRX)..... | 47 |
| 4.1.2 | Análise Térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)..... | 49 |
| 4.1.3 | Ensaio Mecânicos sob Tração e Impacto Izod..... | 53 |
| 4.1.4 | Caracterização Morfológica..... | 60 |
| 4.1.5 | Caracterização Reológica..... | 64 |
| 5 | CONCLUSÃO | 76 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 77 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 78 |
| | APÊNDICES..... | 83 |
| | APÊNDICE A – Resultados obtidos dos ensaios de DSC..... | 83 |
| | APÊNDICE B – Resultados obtidos do ensaio de tração..... | 94 |
| | APÊNDICE C – Resultados obtidos na linearização das curvas de fluxo..... | 103 |
| | ANEXO | 108 |
| | ANEXO A – Ficha Técnica do Polietileno – BioPE..... | 108 |
| | ANEXO B – Ficha Técnica do Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA19..... | 109 |
| | ANEXO C – Ficha Técnica do Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA28..... | 110 |

1 INTRODUÇÃO

Uma das maneiras de obter novos materiais poliméricos é misturar polímeros (*blendas poliméricas*) disponíveis comercialmente no mercado, isso possibilita uma ampla variedade de combinações e propriedades. O desenvolvimento de blendas poliméricas tem a vantagem de não precisar sintetizar novos polímeros a um custo elevado, além de se beneficiar das tecnologias de processamento existentes, como extrusão e moldagem por injeção (Hamim *et al.*, 2016). No entanto, para as blendas poliméricas, as propriedades são influenciadas pela composição dos constituintes, imiscibilidade, morfologia, reologia, temperaturas de transição, cristalinidade e adesão interfacial entre as fases (John *et al.*, 2010). Portanto, é necessário ter um maior conhecimento desses sistemas, a fim de desenvolver materiais com propriedades melhoradas.

Dentre os termoplásticos mais utilizados na indústria de transformação, o polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos destaques devido ao seu baixo custo, alta resistência química e boa processabilidade. No entanto, o PEAD tem algumas limitações, como a baixa resistência ao impacto, que pode ser mitigada pelas suas misturas com outros polímeros e/ou copolímeros.

Há uma série de possibilidades de combinações de blendas poliméricas de polietilenos e, blendas de polietileno com copolímeros termoplásticos, como o poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA). A presença de EVA é interessante porque ele exibe propriedades que podem variar substancialmente com o conteúdo de acetato de vinila (VA). O aumento do teor de VA no EVA tem dois efeitos principais: aumento da polaridade e seu caráter elástico e, como resultado, é capaz de atribuir propriedades importantes quando misturado a outros polímeros para atender critérios específicos para diferentes aplicações (Allothman, 2012).

Na literatura, existem alguns estudos com blendas de PEAD/EVA. Allothman (2012) estudou a influência dos teores de VA (6,5 a 27%) e de copolímero de EVA (0 a 100%) nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas das blendas de PEAD/EVA. Os autores observaram por DSC que

houve uma redução no grau de cristalinidade do PEAD com o aumento do conteúdo de EVA e com a variação do teor de VA, pelo qual variando a estrutura de EVA (inserção do grupo volumoso (VA)) aumenta as regiões amorfas favorecendo a mobilidade das cadeias. Observou-se, por MEV, que à medida que a porcentagem de EVA e VA aumentava, houve um aumento na deformação plástica, sugerindo que as propriedades mecânicas melhoraram, com ganho de tenacidade. A análise reológica ilustrou que a viscosidade complexa aumentou com o aumento do conteúdo de EVA devido à restrição da mobilidade molecular. A curva de Cole-Cole (G' vs G'') indicou uma morfologia homogênea e boa compatibilidade entre as fases PEAD e EVA.

Na *et al.* (2002) estudou o efeito do EVA com diferentes teores de VA nas propriedades mecânicas e morfológicas das blendas de PEAD/EVA obtidas por moldagem por injeção. Os autores observaram que as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas de PEAD/EVA são fortemente afetadas pela interação interfacial entre o PEAD e o copolímero de EVA, contendo diferentes concentrações de VA. Os autores também observaram uma melhora no módulo e na resistência à tração e um aumento substancial na resistência ao impacto com a adição de EVA ao PEAD.

Khonakdar *et al.* (2004) estudaram as propriedades mecânicas dinâmicas e a morfologia das blendas de PEAD / EVA. Os autores observaram uma diminuição no módulo de armazenamento com o aumento do conteúdo de EVA e atribuíram este decréscimo à redução na cristalinidade do PEAD. A partir da análise morfológica, os autores observaram a imiscibilidade entre as fases PEAD e EVA e um aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa de EVA com o aumento do conteúdo de EVA. Em outro trabalho, Khonakdar *et al.* (2005), também estudaram o comportamento reológico das blendas PEAD / EVA. Eles observaram que a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento em baixas frequências, aumentaram com o aumento do conteúdo de EVA e seguiram a regra de mistura.

Savini e Orefice (2007) investigaram o efeito do EVA na tenacidade do PEAD. Os autores observaram por DSC que a presença de EVA afetou levemente as temperaturas de fusão e cristalização do PEAD. A adição em baixas concentrações de EVA ao PEAD aumentou substancialmente a resistência ao impacto do PEAD.

Zhang *et al.* (2014) usaram EVA contendo 28% de VA em blendas de PEAD/EVA. A partir das micrografias do MEV, os autores observaram a formação de uma estrutura co-contínua, onde os domínios do EVA aumentaram com o aumento da sua proporção. Mudanças estruturais levaram a uma diminuição na cristalinidade, observada por difração de raios X, o que possivelmente promoveu uma diminuição na resistência à tração e no módulo de tensão à medida que o conteúdo de EVA aumentou. A análise de DSC mostrou que a adição de EVA diminuiu a temperatura de cristalização, sendo atribuído este efeito à miscibilidade parcial e à co-cristalização durante o processo de solidificação. As blendas de PEAD / EVA apresentaram aumento no módulo de armazenamento (G') e uma diminuição no fator de amortecimento ($\tan \delta$).

O interesse acadêmico e industrial por materiais poliméricos de fontes renováveis vem aumentando em função dos problemas ambientais e econômicos. O polietileno de fonte renovável (BioPE) ou o polietileno verde, cujo monômero de eteno é oriundo do etanol obtido do beneficiamento da biomassa da cana-de-açúcar, já é amplamente utilizado em embalagens plásticas como alternativa ao polietileno comercial do petróleo (Brito *et al.*, 2011). Esse polímero possui a mesma estrutura química e apresenta comportamento mecânico, processabilidade e reciclabilidade do polietileno convencional, além de um custo bastante competitivo quando comparado a outras resinas poliméricas. Embora o polietileno verde não seja biodegradável, durante sua combustão, o CO_2 liberado na atmosfera será capturado novamente pelas culturas de cana-de-açúcar na próxima safra, mantendo assim o equilíbrio neutro de CO_2 na natureza, sendo, portanto, considerado um plástico ambientalmente correto (Iwata, 2015).

Observam-se poucas pesquisas na literatura especializada tratando de estudos sistemáticos para avaliar a influência do copolímero de EVA e do teor de acetato de vinila (VA) nas propriedades viscoelásticas lineares de blendas de PEAD/EVA e suas correlações com a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. É amplamente aceito que a morfologia resultante da blenda e o processamento dependem principalmente das propriedades reológicas e interfaciais, das condições de mistura e da razão volumétrica dos componentes (Na *et al.*, 2002). Portanto, neste trabalho, foi avaliado a

influência da concentração de EVA e do conteúdo VA no EVA, nas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e na morfologia de blendas de polietileno de alta densidade de fonte renovável (BioPE) / EVA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biopolímeros

Os biopolímeros tornaram-se foco de estudo, devido ao forte apelo ambiental, esgotamento das fontes naturais e conseqüentemente seu impacto nos custos. Eles são polímeros obtidos a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, etc (Balakrishnan *et al.*, 2012) que possuem a capacidade de renovação da fonte de maneira cíclica.

Outro fator preponderante é o fato da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo não serem biodegradáveis, contribuindo para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza (Brito *et al.*, 2011).

Os biopolímeros são usados em alternativa aos plásticos tradicionais ou em mistura com estes principalmente na manufatura de vários produtos, destacando-se as embalagens plásticas (Brito *et al.*, 2011).

O polietileno verde (Bio-PE) 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 biopolímero, o que consiste em uma vantagem importante para a indústria de transformação. Outras vantagens são que os produtos obtidos a partir do BioPE podem ser reciclados e que o CO₂ capturado durante o cultivo da cana-de-açúcar permanece fixado por todo o período de vida do plástico. Sendo assim, a combustão do BioPE promove um balanço entre o consumo e a liberação do carbono, pois o CO₂ liberado veio originalmente da atmosfera e será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra (Braskem, 2017).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico amplamente utilizado na indústria e na vida devido às suas elevadas propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão, excelente resistência química e fácil processabilidade. Consiste em um polímero moléculas sem ramificações ou pequena quantidade de ramificações curtas e com poucas irregularidades que

possam reduzir sua linearidade, alcançando assim um grau de cristalinidade entre 62 e 82%. Sua densidade encontra-se na faixa entre 0,94 e 0,97 g/cm³, enquanto sua temperatura de transição vítrea (T_g) é próxima de -100°C e de fusão cristalina (T_m) na faixa de 125 a 132°C (Peacock, 2000).

Adicionando copolímero de etileno vinil acetato (EVA) em PEAD obtém-se com alta resistência à trinca por tensão e boa resistência ao impacto que pode ser aplicada na decoração de interiores (Trung *et.al.*, 2018).

2.2 Copolímeros

Quando todas as unidades que se repetem ao longo da cadeia pertencem ao mesmo mero, dizemos que este polímero é um homopolímero. As cadeias podem ser compostas por dois ou mais meros, formando o que denominamos de copolímero (Callister Jr e Rethwisch, 2012).

Os copolímeros cujos meros não seguem uma sequência definida, dispondo-se ao acaso, são chamados de copolímeros aleatórios ou randômicos. No outro caso extremo, quando há perfeita regularidade na repetição das unidades, dispondo-se de forma alternada, os copolímeros alternados. Além dos casos supracitados, podem-se ter os copolímeros em bloco e o copolímero enxertado ou grafitizado.

2.3 Poli(etileno)-co-(acetato de vinila) - EVA

O EVA é um polímero da classe das poliolefinas, obtido pelo processo de polimerização por poliadição em massa, onde o monômero, peróxido e oxigênio são submetidos a uma pressão de aproximadamente 15000 psi a uma temperatura de 200°C. Este material alia as vantagens do polietileno linear de baixa densidade, acrescida de alguma polaridade (Mendes e Mano, 1999).

O EVA possui um caráter elastomérico oriundo do encadeamento de seqüências aleatórias de polietileno e poli (acetato de vinila) (PVAc). Suas propriedades são geralmente intermediárias, quando comparadas às dos componentes puros, o que se deve à sua complexa morfologia, que é

composta por uma fase cristalina, contendo unidades metilênicas, uma região interfacial, com segmentos metilênicos e segmentos de acetato de vinila (VA), e uma fase amorfa, com segmentos metilênicos e unidades de VA (Zattera *et al.*, 2005).

Pode-se observar na Figura 1 o processo de formação do EVA e a unidade de repetição do copolímero de etileno- acetato de vinila.

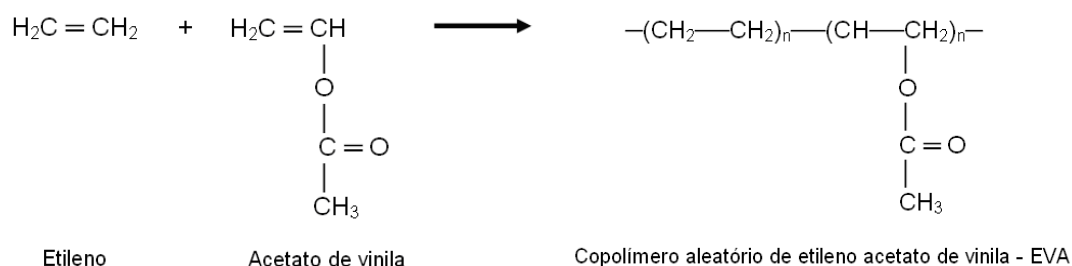


Figura 1 – Estrutura Química do EVA (Zattera *et al.*, 2005).

As características físico-químicas do EVA são fortemente dependentes da concentração de VA em sua estrutura. O polietileno (PE) é um polímero termoplástico com alto grau de cristalinidade e ao introduzir em sua estrutura um monômero flexível e polar, como o VA, se rompe a regularidade estrutural, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas provocando assim uma diminuição da cristalinidade. Uma vez que a proporção de VA é aumentada são geradas regiões amorfas que contribuem no aumento da transparência e da flexibilidade. Os domínios cristalinos são relativamente mais rígidos, contribuindo para o aumento da resistência a temperatura e redução da pegajosidade (Laarhoven, 2005).

2.4 Blendas Poliméricas

Polímeros com propriedades diferenciadas podem ser obtidos por meio da síntese de novos polímeros ou por meio da modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes estimulam pesquisas na área de blendas poliméricas (Utracki e Wilkie, 2002).

Segundo (Walsh e Rostami, 1985), as misturas ou blendas de poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros com ou sem qualquer ligação química entre eles. O objetivo da mistura de polímeros é a obtenção de produtos comercialmente viáveis através de propriedades únicas ou de menor custo do que alguns outros meios podem fornecer. O assunto é vasto e tem sido o foco de muito trabalho, tanto teórico quanto experimental. As propriedades de blendas poliméricas, geralmente são superiores à dos homopolímeros dos componentes. A tecnologia de mistura também oferece oportunidades atraentes para reutilização e reciclagem de resíduos de polímeros. As várias vantagens econômicas obtidas pela mistura são:

- A oportunidade de desenvolver ou melhorar as propriedades para atender às necessidades específicas do cliente;
- A capacidade de reduzir o custo do material com ou sem perdas nas propriedades;
- Permitir o desenvolvimento muito mais rápido de materiais poliméricos modificados para atender necessidades emergentes passando o passo de polimerização;
- Faixa de temperatura de serviço prolongada;
- Peso leve;
- A capacidade de melhorar a processabilidade de materiais que de outra forma são limitados em sua capacidade de ser transformada em produtos acabados;
- Aumento do endurecimento;
- Módulo e dureza aprimorados;
- Melhoria das propriedades de barreira e retardadora de chama;
- Impacto melhorado e resistência stress cracking, etc.

Quando dois ou mais polímeros são misturados, a estrutura de fase do material resultante pode ser miscível ou não miscível. Devido à sua alta massa molar, a entropia de blenda de polímeros é relativamente baixa e, conseqüentemente, são necessárias interações específicas para obter blendas, que são miscíveis ou homogêneas em escala molecular.

Uma questão importante a ser considerada sobre blendas poliméricas é a miscibilidade das fases presentes. Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, isto é, os polímeros misturam-se intimamente não havendo qualquer

segregação entre os componentes. A miscibilidade é favorecida em blendas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta maneira, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo-dipolo favorecem a miscibilidade da blenda. Blendas imiscíveis apresentam uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Em um sistema binário, tais misturas apresentarão como estrutura uma matriz, que se encontra em maior quantidade, de um polímero e uma fase dispersa de um outro polímero (Newman, 1978).

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. Como demonstrado na Figura 2, as blendas podem ser classificadas de três formas (Roeder *et al.*, 2005):

- Sinérgicas: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros;
- Aditiva: A adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros;
- Incompatível: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.



Figura 2 – Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas (Roeder *et al.*, 2005)

2.5 Termodinâmica de Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. A miscibilidade das blendas é uma característica termodinâmica que duas macromoléculas podem ter quando a mistura chega ao nível molecular. Os termos miscibilidade e compatibilidade nas blendas poliméricas são muito confundidos na literatura. Os termos miscível e imiscível referem-se, portanto, às propriedades intrínsecas do par polimérico, formando sistemas homogêneos ou não, enquanto os termos compatível e incompatível referem-se às características de desempenho do material, não importando sua morfologia. A compatibilidade pode ser modificada, a miscibilidade não, porque é uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema (Silva *et al.*, 2016).

Segundo a termodinâmica clássica, para uma blenda polimérica ser miscível deve atender a dois critérios básicos. A energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), deve ser igual ou menor que zero. Esta energia livre é função da temperatura absoluta e das variações de entalpia (ΔH_m) e de entropia (ΔS_m) de blendas, como exposto na Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

Logo, se:

- $\Delta G_m > 0$, blenda imiscível e os polímeros estarão presentes em fases separadas.
- $\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio.
- $\Delta G_m < 0$, blenda miscível e os polímeros estarão presentes em fases únicas (Zhikuan, 1987).

O segundo critério, mostra que a segunda derivada da energia livre de Gibbs em relação à fração volumétrica de um dos componentes, deve ser maior que zero. Este critério garante a estabilidade termodinâmica da mistura polimérica miscível para a composição estudada e é representada pela equação 2 (Hu e Feng, 2003; Leibler, 2005):

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

O tratamento termodinâmico para descrever blendas poliméricas, descrito por Flory e Huggins, é um dos mais simples, e pode ser expresso pela entalpia de mistura desenvolvida por Hildebrans, Sharchard e Van Laar (Utracki e Favis, 1989), conforme equação 3, onde por simplificação cada componente polimérico é considerado monodisperso.

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\vec{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\vec{V}_B} \ln \phi_B \right] \quad (3)$$

Onde: R é a constante universal dos gases, \vec{V}_i é o volume molar do componente e V_A e V_B são os volumes dos componentes que compõem a blenda e ϕ_A e ϕ_B as frações volumétricas dos componentes.

No caso de blendas com elevada massa molar a entropia da mistura tenderá a zero. Em uma blenda miscível as propriedades finais são intermediárias as dos componentes de origem, já nas blendas imiscíveis estas propriedades são compostas pela contribuição individual de cada componente.

Um dos métodos mais usado para determinar a miscibilidade de uma blenda é a medição da sua temperatura de transição vítrea (Tg): nas blendas miscíveis, todos os componentes interagem formando uma única fase, apresentando apenas um valor de Tg. Nas blendas imiscíveis, os componentes formam duas ou mais fases com fraca adesão interfacial, resultando em dois ou mais valores de Tg, correspondentes aos valores de Tg de cada componente (Utracki e Wilkie, 2002).

2.6 Reologia de Blendas Poliméricas

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; ela analisa as respostas (deformações ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou uma deformação. Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam propriedades características tanto de materiais sólidos como líquidos. Esta propriedade é conhecida como

viscoelasticidade e é inerente a materiais de alto peso molecular (D'Avila e Bretas, 2005). 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 aplicado.

A morfologia final da blenda polimérica depende também da sua evolução durante o processamento, quando é submetida a vários fluxos de cisalhamento.

A viscoelasticidade do polímero pode ser medida em dois regimes: viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. O regime linear corresponde a situação em que a deformação aplicada é pequena e lenta, ou seja, o sistema é levemente perturbado e as moléculas deixam seu estado de equilíbrio momentaneamente. Já o regime não linear, a deformação aplicada é grande e rápida provocando alta deformação e cisalhamento.

O estudo do comportamento reológico no regime linear de blendas poliméricas é uma ferramenta muito importante para a avaliação da tensão interfacial e da quantificação da morfologia da blenda, ou seja, permitem correlacionar as propriedades de fluxo e deformação com a morfologia final da blenda. Blendas poliméricas miscíveis apresentam comportamento reológico similar aos polímeros puros, tendo em vista que são compostas por uma única fase. O mesmo não ocorre com as blendas imiscíveis, pois a presença de fases aumenta a complexidade reológica do sistema (Robeson, 2007).

Ao analisar as propriedades viscoelásticas lineares, aplicados em pequenas amplitudes, pode-se obter informações confiáveis sobre microestrutura das blendas. A resposta viscoelástica das blendas em baixas frequências (baixas taxas de cisalhamento) pode ser usada para avaliar a interação interfacial entre fases. Por causa das baixas taxas de cisalhamento, o efeito da orientação molecular induzida pelo fluxo na viscosidade e elasticidade torna-se mais baixo (Faker *et al.*, 2008).

A viscosidade complexa (η^*) é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o material é submetido a campos deformacionais em regime não permanente. Desta forma, o polímero, sujeito a uma deformação em cisalhamento oscilatória, apresentará uma viscosidade complexa com duas componentes. Uma devido à contribuição viscosa- Viscosidade Real (η'); e

outra, a contribuição elástica- Viscosidade Imaginária (η''). Estas propriedades viscoelásticas dependem da temperatura, da massa molar e do teor e tamanho da ramificação da cadeia macromolecular. Para as blendas poliméricas, o seu estudo permite analisar interações entre fases, como tensão interfacial, e mudanças na morfologia, entre outras (D'Avila e Bretas, 2005).

Segundo (Utracki e Wilkie, 2002), a microrreologia e a coalescência são a chave para descrever a evolução da estrutura das blendas poliméricas. Essa relação com o desenvolvimento da reologia é condicionada pela concorrência do processo de cominuição e da coalescência dos domínios que ocorrem simultaneamente durante o processamento de blenda ou moldagem. Conceitualmente, a quebra das gotas para formarem outras gotas menores é chamada de cominuição, enquanto a coalescência corresponde à colisão e a recombinação para formar gotas maiores (Gaylord, 1992). Esses fenômenos ocorrem de forma contínua e cíclica durante o processamento, influenciando diretamente na morfologia final e, conseqüentemente nas propriedades das blendas obtidas.

2.7 Estudos de Blendas Poliméricas

Blendas de polietileno já são largamente estudadas devido a grande versatilidade desta poliolefina. Entre as muitas blendas de polímeros estudadas, as blendas de polímeros semicristalinos atraíram muita atenção. Em geral, vê-se que a adição de EVA a diferentes porcentagens no PE pode melhorar as propriedades tais como: resistência, transparência, resistência à quebra de tensão ambiental e capacidade de carga de enchimento. Quando consideramos os aspectos ambientais, a utilização de polímeros oriundos de fontes renováveis tornam-se ainda mais relevantes no desenvolvimento de novos produtos.

Muitos trabalhos científicos trataram as características morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PE/EVA. A seguir será apresentado o resumo dos resultados de alguns trabalhos de pesquisa desenvolvidos por meio da mistura PEAD e outros polímeros ou copolímeros convencionais.

Ray e Khastgir (1993) estudaram blendas poliméricas de PEBD/EVA obtidas através de misturador termocinético. A morfologia da mistura revelou a

formação de uma estrutura interpenetrante para blendas contendo 50 e 70% em peso de EVA. A blenda contendo 30% em peso de EVA exibiu a dispersão da fase de EVA numa matriz contínua de PE. A análise de DSC indicou a existência de dois picos de fusão cristalinos distintos revelando que as fases cristalinas dos componentes individuais mantiveram suas respectivas identidades. A análise mecânica indicou que a blenda EVA/PE de 50% mostrou maior resistência à tração devido à reticulação interfacial, mostrando que aumentando a concentração de EVA causa alterações na resistência à tração.

Na *et al.* (2002) estudaram as propriedades mecânicas e a morfologia de fase das blendas de PEAD e EVA obtidos por moldagem por injeção dinâmica. As blendas PEAD/EVA apresentaram alto módulo, alta resistência à tração e alta resistência ao impacto, chegando a ser seis vezes superior à do PEAD puro, quando preparadas controlando a separação de fases, a orientação molecular e a morfologia cristalina das blendas. O aprimoramento da resistência à tração e do módulo origina-se da formação da camada orientada, enquanto a alta resistência ao impacto está relacionada à morfologia da fase induzida por cisalhamento. A melhoria na resistência ao impacto pode resultar da formação de microfibras e partículas alongadas de EVA ao longo da direção do fluxo.

Takidis *et al.* (2003) estudaram a compatibilidade de blendas de PEBD/EVA, com teores de 75/25, 50/50 e 25/75, e EVA com teor de VA de 18%, foram preparadas através de mistura no estado fundido. Análises de DSC mostraram que todas as blendas, independentemente da composição ou condições de processamento, eram imiscíveis. Entretanto, devido a uma alta adesão interfacial, observou-se uma boa dispersão da fase minoritária na matriz, o que refletiu no bom comportamento mecânico das blendas, conferindo uma boa compatibilidade entre os componentes.

Na *et al.* (2004) estudaram as propriedades mecânicas em várias direções de blendas de PEAD/EVA obtidas por moldagem por injeção de empacotamento dinâmico. Para tanto, utilizaram dois tipos de EVA com conteúdo de VA 16% em peso (16EVA) e 33% em peso (33EVA) para controlar as interações interfaciais. Para as blendas de PEAD/16EVA, foi evidenciado melhoria na direção biaxial, porém para a blenda PEAD/33EVA esse

comportamento foi observado somente na direção do fluxo de cisalhamento, que pode ser decorrente da formação de zonas transição cristalinas que podem contribuir para o aumento da resistência à tração em uma direção longitudinal comprovada por MEV.

Khonakdar *et al.* (2005) compararam características reológicas e morfologia de blendas de PEAD/EVA e PEBD/EVA, usando EVA contendo 18% de VA e foi misturado ao PE nas proporções de 20, 40, 60 e 80% e 100% de EVA. Os exames morfológicos revelam que as blendas de PEBD/EVA têm menor tamanho de domínio disperso que a de PEAD/EVA, além disso, o PEBD/EVA mostra uma morfologia finamente interconectada em 50% em peso de EVA enquanto PEAD/EVA exibe uma morfologia grossa co-contínua na mesma composição. As observações morfológicas podem ser atribuídas ao menor índice de viscosidade e menor tensão interfacial no sistema PEBD/EVA. A viscosidade complexa e o módulo de cisalhamento de ambas as blendas sofreram decréscimo quando comparadas ao polímero puro.

Faker *et al.* (2008) estudaram blendas de PE/EVA e verificaram que o comportamento reológico para PE e EVA, indicando uma interação interfacial em blendas ricas em PE é maior do que as blendas ricas em EVA, o que, por sua vez, levou a uma morfologia mais fina e bem distribuída em blendas ricas em PE. A resistência à tração para blendas ricas em PE mostrou desvio positivo da regra de mistura, enquanto a blenda 50/50 e as blendas ricas em EVA apresentaram desvio negativo. O alongamento na ruptura seguiu a mesma tendência que a resistência à tração, exceto a blenda 90/10 PE/EVA. O último foi explicado em termos do efeito de uma co-cristalização mais alta na composição de 90/10, o que aumentou a resistência à tração e diminuiu o alongamento à ruptura nesta composição.

John *et al.* (2010) estudaram o comportamento reológico em estado fundido das blendas de PEAD/EVA analisando o efeito do cisalhamento e da temperatura, indicando um comportamento pseudoplástico e o comportamento reológico observado das blendas foi correlacionado com a morfologia extrudada. O efeito dos compatibilizantes de PE maleificados e fenolizados na viscosidade da blenda foi analisado e constatou que a compatibilização não aumentou significativamente a viscosidade. A análise do índice de fluidez (MFI)

das blendas analisadas mostraram valores de MFI diminuíram com o aumento do conteúdo EVA no sistema.

John *et al.* (2011) analisaram os efeitos da compatibilização e vulcanização na permeabilidade do gás O_2 e N_2 utilizando blendas de PEAD/EVA. À medida que a fração volumétrica do EVA na blenda aumenta, a permeabilidade aumenta o que pode estar correlacionada com a morfologia da fase. O oxigênio apresenta uma maior permeabilidade do que o nitrogênio porque o "diâmetro cinético" de N_2 é maior que o de O_2 . A seletividade O_2/N_2 do PEAD é maior do que a EVA e, como resultado, a seletividade diminui com o aumento do conteúdo EVA no sistema. As permeabilidades de O_2 e N_2 diminuem e a seletividade de O_2/N_2 aumenta após compatibilização e vulcanização dinâmica.

Behradfar *et al.* (2010) investigaram a influência da carga de argila organofílica (OC) nas propriedades reológicas e mecânicas dos nanocompositos ternários de PEBD/EVA/OC preparados pelo método de mistura de fusão. A caracterização reológica revelou que a adição de OC à blenda aumentou a dependência da taxa de cisalhamento a viscosidade. As micrografias MEV mostraram que as blendas de PEBD/EVA com e sem OC formavam sempre sistemas de duas fases. A análise estrutural sugeriu que o OC foi principalmente intercalado / esfoliado na fase de EVA, embora também tenha sido deduzida uma pequena quantidade de OC na fase PEBD. A morfologia explicou as propriedades reológicas e mecânicas do nanocompósito PEBD/EVA/OC em comparação com a blenda PEBD/EVA que teve a viscosidade, o módulo de elasticidade e a resistência à tração de PEBD/EVA/OC aumentada ao aumentar o EVA.

Ali *et al.* (2011) analisaram blendas ternárias de PEAD, reforçadas com carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e EVA. A análise térmica evidenciou que o efeito de nucleação heterogênea esperado de $CaCO_3$ foi dificultado devido à presença de EVA. A análise viscoelástica mostrou que há uma redução do módulo de armazenamento (G') com o aumento da carga de EVA em comparação com a resina PEAD ou apenas com blendas de PEAD/ $CaCO_3$. A morfologia evidenciou a dispersão e a interação interfacial entre $CaCO_3$ com EVA e a matriz de PEAD, além de mostrar a presença de dois tipos principais

de estruturas de fase: encapsulamento do CaCO_3 por EVA e dispersão separada das fases.

Alothman (2012) estudaram diferentes blendas de PEAD/EVA, que foram preparadas através da mistura por fusão em uma extrusora dupla rosca. Foram analisados os efeitos do teor de VA (6,5 a 27%) e do percentual de EVA (0 -100%). Os resultados mostraram que a superfície de fratura confirmou uma fratura dúctil nas blendas de PEAD/EVA em todas as proporções de mistura e teor de VA. O aumento da razão de EVA e do teor de VA causou uma redução significativa na cristalinidade da blenda, mas não teve efeito significativo na temperatura de fusão. A viscosidade complexa aumentou com o aumento da porcentagem de EVA devido à restrição da mobilidade molecular e à redução do volume livre, induzida pela adição de EVA. O módulo de armazenamento diminuiu com o aumento da relação EVA e da temperatura, enquanto aumentou com o aumento da frequência. O módulo de elasticidade e a tensão de fratura diminuíram com o aumento da relação EVA. Da mesma forma, a tenacidade à fratura diminuiu proporcionalmente à porcentagem de EVA.

Iannaccone *et al.* (2013) desenvolveram uma blenda de PEBD e EVA com teor de VA de 14% e submeteram os corpos de prova a ensaios reológicos, calorimétricos e de tração. O ensaio de DSC comprovou que a presença de EVA aumenta a cinética de cristalização do PE, possivelmente devido às interfaces que atuam como nucleantes. Os ensaios reológicos e mecânicos revelaram que uma inversão de fase ocorre com um teor de EVA de cerca de 70%. As fases ricas em PE induziram as propriedades de blenda mais próximas das propriedades do PE.

Rajan *et al.* (2014) estudaram o efeito do compatibilizante e de argila montmorilonita organofílica em blendas de PEAD/EVA. Os resultados de análise térmica das blendas mostraram que efeito do compatibilizante polietileno grafitizado com anidrido maléico (PE-g-MA) e da argila organofílica gerou dois picos de fusão distintos e inalterados correspondentes aos componentes individuais da blenda. A adição de argila organofílica melhora as propriedades térmicas. Já os resultados de DSC indicaram que a temperatura de fusão e a entalpia de fusão da fase de PEAD dos nanocompósitos são inferiores as da blenda de PEAD/EVA. Embora a temperatura de cristalização dos nanocompósitos seja maior do que da blenda de PEAD/EVA pura,

observa-se que a incorporação de carga de argila de 4 phr em nanocompositos melhorou a estabilidade térmica. Foi observada melhoria na adesão interfacial provocada pela adição de argila organofílica.

Chen (2014) estudou blendas de PEAD/EVA e PEBD/EVA com variação de percentual de EVA de 0, 3, 5, 7 e 10% e teor de VA 18%. Foram realizados estudos de resistência ao Stress Cracking (ESCR), térmicos, reológicos e morfológicos. As análises de DSC mostraram que as blendas de PEBD/EVA não são completamente imiscíveis e existe uma miscibilidade parcial no estado de fusão, existindo uma alta compatibilidade entre as fases, que foi confirmado pelo ensaio reológico $G' \times G''$ que exibiu comportamento linear. Já para as blendas de PEAD/EVA, não houve mudanças significativas nas temperaturas de fusão e cristalização sugerindo um menor grau de compatibilidade para este sistema, que refletiu na resistência a tração das blendas, que para as blendas de PEBD/EVA aumentou, e para as blendas de PEAD/EVA diminuiu.

Chen *et al.* (2014) estudaram a cristalização em blendas de PEAD/EVA e nos componentes individuais através das técnicas de DSC e espalhamento angular de raio-X (WAXS). As influências de mistura sobre a cinética de cristalização de cada componente na blenda PEAD/EVA foram avaliadas e mostraram que a adição PEAD na matriz EVA provoca nucleação mais heterogênea, enquanto a adição de EVA dificulta a nucleação de PEAD no início do processo de resfriamento. A blenda com EVA não afetou a estrutura cristalina do PEAD. Os resultados da análise térmica mostraram que a co-cristalização ocorreu na blenda PEAD/EVA. Indicando que formaram uma blenda parcialmente miscível.

Zhang *et al.* (2014) utilizaram agente de reticulação (DCP), PEAD e EVA com 28% de VA, para obtenção de blendas PEAD/EVA. A reticulação seletiva do componente de EVA melhorou significativamente as forças de resistência à tração e impacto das blendas ricas em PEAD. A análise mecânica dinâmica revelou que as temperaturas de transição vítrea de ambos os componentes PEAD e EVA são baixadas após a mistura e após a reticulação aumentam. As blendas não reticuladas são instáveis na massa fundida e mostram incremento no módulo de armazenamento (G'). A morfologia das blendas seletivamente reticuladas no estado de fusão é altamente instável, caracterizada por uma rápida migração do componente de PEAD não reticulado fora da fase de EVA

reticulada para a superfície resultando em uma rápida deterioração em G' e um incremento em $\tan \delta$ no estágio inicial de aquecimento.

Hamim *et al.* (2016), estudaram o efeito de compatibilizantes em blendas de PEAD reciclado (RPEAD) e EVA, contendo 18% de VA. Foram estudadas composições com 20, 40, 60 e 80% de EVA, compatibilizadas com 6pcr de polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA) e anidrido caprolactama-maleico (CL-MA). As propriedades de tração mostraram que as blendas de RPEAD / EVA quando compatibilizadas aumentaram a rigidez diminuindo o alongamento até a ruptura, porém ao aumentar o teor de EVA foi verificada uma diminuição na resistência a tração. Os resultados também revelaram que houve uma boa compatibilidade entre blendas de RPEAD / EVA com adição de PE-g-MA e CL-MA. A morfologia apresentou melhor adesão interfacial devido à boa dispersão e interação entre as fases RPEAD e EVA entre si causadas pelo efeito de compatibilização de PE-g-MA e CL-MA. Os dados de espectroscopia FTIR também indicaram que houve uma formação de ligação formada entre a blenda e os compatibilizantes.

Morais *et al.* (2016) produziram um composto reforçado com fibra vegetal utilizando EVA, para recuperar a resistência ao impacto do PEAD reforçado com fibras Curauá (CF). O EVA utilizado como modificador de impacto na matriz PEAD exibiu uma fase co-contínua e, nos compósitos, as fibras foram dispersas homoganeamente. A melhor combinação de propriedades mecânicas, tração, flexão e impacto foram obtidas para as formulações de compósitos com 20% em peso de CF e 20 a 40% em peso de EVA. O composto preparado com 20% EVA e contendo 30% de CF apresentou resistência ao impacto comparável ao PEAD puro e propriedades mecânicas de tração e flexão aprimoradas.

Entezam *et al.* (2017), estudaram o efeito da irradiação de feixe de elétrons de alta energia na interação interfacial, propriedades mecânicas e estabilidade morfológica de blendas PE/EVA imiscíveis, variando o teor de EVA em 10, 25, 50, 75 e 90%, com teor de VA de 18%. Observou-se um efeito sinérgico quanto ao teor de gel e às propriedades mecânicas das amostras de mistura irradiadas, que pode ser atribuídas à formação induzida por irradiação de copolímeros de PE-g-EVA na interface da mistura PE/EVA. Os estudos morfológicos mostraram que a irradiação também foi capaz de estabilizar a

morfologia da mistura de PE/EVA imiscível, conseguindo obter compatibilidade in situ de blendas de PE/EVA imiscíveis pelo processo de irradiação do feixe de elétrons.

Savini e Oréfice (2017), utilizaram 5, 10 e 15% polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e 10, 20, 30, 40 e 50% de EVA com 12% de VA, e adicionou em PEAD para testar sua capacidade de melhorar a resistência ao PEAD em temperaturas extremas. As imagens MEV revelaram que a presença de PEUAPM em maior concentração, na matriz PEAD, pode levar à segregação. No entanto, as fases separadas tendem a ter interfaces de alta resistência. Os resultados mostraram que as baixas concentrações de EVA e PEUAPM em PEAD aumentaram substancialmente a resistência ao impacto do PEAD à temperatura ambiente, bem como em temperaturas extremas (-46°C e 66°C). Os resultados relacionados ao módulo de perda em função da temperatura revelaram que o PEAD se mistura com EVA ou PEUAPM exibindo transições de baixa temperatura não identificadas no PEAD puro que podem ajudar a explicar a alta capacidade exibida por essas blendas para dissipar energia durante eventos de impacto em baixas temperaturas.

Jaya *et al.* (2018), estudaram o efeito da adição de penas de galinha (CFF) em blendas de polietileno de alta densidade reciclado (rPEAD)/EVA, e perceberam que o desempenho mecânico, tal como a resistência à tração, o módulo de elástico e o alongamento à ruptura dos compósitos de rPEAD/EVA/CFF, aumentaram ligeiramente com o aumento da carga de fibra de pena de galinha até 10 phr. A adição de EVA em compósitos r-PEAD/EVA / CFF provou melhorar a compatibilidade e adesão à matriz de r-PEAD, onde todas as propriedades mecânicas estudadas mostram um incremento positivo à medida que o teor da carga de enchimento aumentou.

Nga *et al.*(2019), estudaram a influência da adição de EVA em 0, 3, 6, 9, 12 e 15% em PEBD por meio da resistência à tração e à flexão e resistência ao impacto do PEBD. Os resultados mostraram que, ao aumentar a proporção de EVA nas blendas PEBD/EVA, a resistência à tração, a resistência à flexão e a resistência ao impacto Charpy diminuíram linearmente. Eles atribuíram esse comportamento a falta de compatibilidade entre os componentes. Segundo os autores, durante o processo de fusão para obtenção das blendas, há uma série de reações via radical livre que leva a formação de uma estrutura aleatória

conduzindo a uma fraca interação entre as cadeias. Além disso, as micrografias MEV indicaram que a adição de EVA a matriz leva a diminuição da cristalinidade, devido à presença de interfaces com fraca adesão do EVA na matriz de PEBD.

De maneira geral, foi evidenciado a partir da revisão da literatura que blendas de PE/EVA são imiscíveis, porém compatíveis, dependendo da morfologia gerada. Essa compatibilidade é maior quando a matriz é o PEBD ou PEBDL, pela menor tensão interfacial verificada nas blendas, comparadas ao PEAD. Entretanto, a compatibilidade das blendas PEAD/EVA também pode ser verificada quando se utilizam teores moderados de EVA na matriz de PEAD com viscosidades próximas do PEAD. Outro ponto importante relacionado à compatibilidade é o teor de VA presente na estrutura do EVA. Quanto menor este valor, maior a similaridade química entre EVA e PE conduzindo a uma morfologia refinada. Além disso, o uso de compatibilizantes também resulta em blendas mais compatíveis.

O EVA, por possuir o grupo VA em sua estrutura, apresenta menor cristalinidade, maior flexibilidade e maior transparência que o PE. Devido a estes pontos, existe um crescente interesse na produção de blendas PE/EVA, pois a modificação do PE com a adição do EVA pode melhorar tenacidade, resistência as intempéries, processabilidade, polaridade, entre outros. Em contrapartida, com o avanço tecnológico, viu-se a necessidade de trabalhar com produtos sustentáveis, o que respalda a pesquisa no desenvolvimento de blendas poliméricas utilizando polietileno verde, oriundo de fontes renováveis, modificando-o com EVA com o intuito de conferir propriedades que melhorem ainda mais a aplicabilidade do polietileno verde que já possui a característica de ser versátil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Matriz Polimérica

Foi utilizado como matriz polimérica o polietileno verde de alta densidade (PEAD) SHC 7260, com densidade de 0,959 g/cm³, índice de fluidez de 7,2 g/10 min (190°C/2,16 kg), produzido pela Braskem. A ficha técnica desse polímero encontra-se no Anexo A. Na nomenclatura utilizada nesta pesquisa a sigla do PEAD SHC 7260 foi resumida e denominada de BioPE.

3.1.2. Copolímeros

Os copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), utilizados na mistura com a matriz de BioPE, foram o SPE 3019PE e o HM728, fabricados pela Braskem. O SPE 3019PE contém 19% de acetato de vinila (VA), índice de fluidez de 2,5 g/10min (190°C/2,16 kg) (ASTM D 1238) e densidade de 0,940g/cm³. O copolímero HM728 possui teor de acetato de vinila (VA) de 28%, com densidade de 0,950 g/cm³ e índice de fluidez de 6,0 g/10 min (190°C/2,16 kg) (ASTM D 1238). As fichas técnicas dos dois copolímeros encontram-se nos Anexos B e C, respectivamente. Na nomenclatura utilizada nesta pesquisa as siglas dos dois copolímeros de EVA, SPE 3019PE e o HM728, foram resumidas e denominadas de EVA19 e EVA28, respectivamente.

3.2. Métodos

A metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma apresentado na Figura 3.

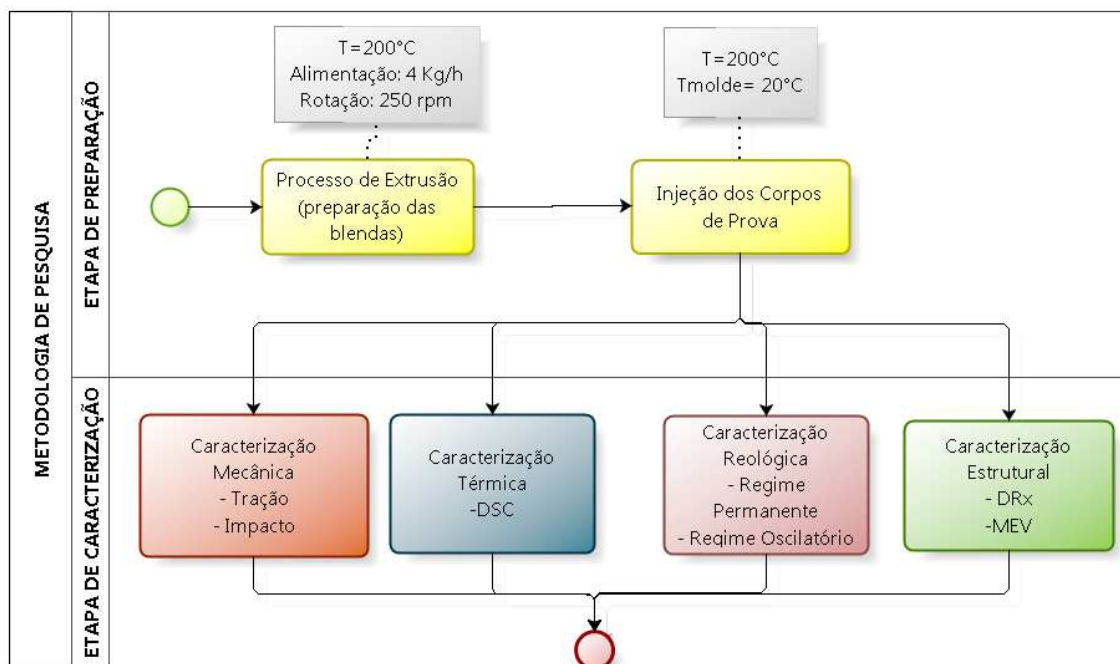


Figura 3 – Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho

3.2.1. Preparação das Blendas

3.2.1.1. Processamento do BioPE e das Blendas de BioPE/EVA

Os copolímeros de EVA foram misturados ao BioPE nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso, através do método de fusão utilizando uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18mm da Coperion-(Werner-Pfleiderer). Para todas as blendas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação dos materiais na extrusora – 4 kg/h (alimentação gravimétrica); velocidade de roscas de 250 rpm; temperatura constante nas zonas dos barris da extrusora, cabeçote e matriz de 200°C. A configuração da rosca, contendo elementos de transporte, distributivos e dispersivos, é ilustrada na Figura 4. As composições das blendas de BioPE com os dois tipos de EVA, com as respectivas nomenclaturas, encontram-se apresentadas na Tabela 1.

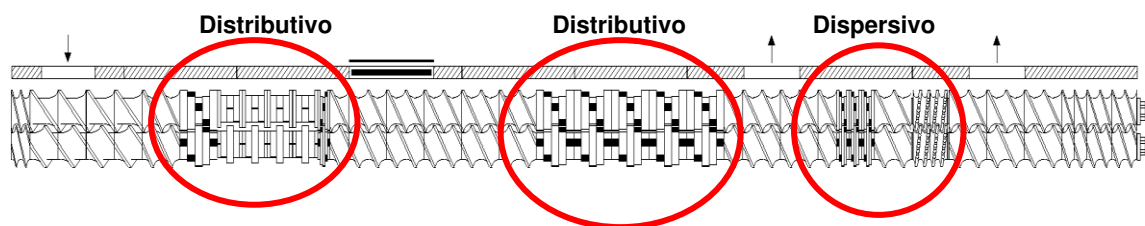


Figura 4 – Perfil da rosca utilizado no processo de extrusão.

Tabela 1 – Composições das blendas de BioPE/ EVA.

| Composições | BioPE (%) | EVA (%) |
|--------------------|----------------------|--------------------|
| 100BioPE | 100 | 0 |
| 5 EVA19 | 95 | 5 |
| 10 EVA19 | 90 | 10 |
| 15 EVA19 | 85 | 15 |
| 20 EVA19 | 80 | 20 |
| 100 EVA19 | 0 | 100 |
| 5 EVA 28 | 95 | 5 |
| 10 EVA 28 | 90 | 10 |
| 15 EVA 28 | 85 | 15 |
| 20 EVA 28 | 80 | 20 |
| 100 EVA28 | 0 | 100 |

3.2.1.2. Moldagem das Amostras

Após a mistura por extrusão, os materiais obtidos foram processados por injeção e corpos de prova padrão foram obtidos para realização dos ensaios de tração e impacto, segundo as normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 270C Golden Edition, operando com um perfil de temperatura constante a 200°C, com a temperatura do molde de 20°C. O BioPE e as blendas de BioPE/EVA foram processados por extrusão e injeção nas mesmas condições para manter a mesma história do processamento para todos.

3.2.2. Caracterização dos Materiais

3.2.2.1. Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX do BioPE e das blendas BioPE/EVA foram realizadas no equipamento SHIMADZU XRD-6000. As condições estabelecidas para o ensaio foram: radiação de $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e varredura entre 2θ de 5 a 40° , em amostras na forma de corpos de prova moldados por injeção. O grau de cristalinidade do BioPE, baseado nos padrões de XRD, foi calculado de acordo com a Equação 4 (Chen *et al*, 2014).

$$X_{c \text{ BioPE}}(\%) = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

I_c é a intensidade integrada da fase cristalina.

I_a é a intensidade integrada da fase amorfa.

3.2.2.2. Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para identificar as transições térmicas e o grau de cristalinidade do BioPE e das blendas BioPE/EVA. Foram conduzidas em aparelho DSC da TA Instrumentos, modelo Q20, nas seguintes condições de operação: aquecimento da temperatura ambiente até 210°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de N_2 .

Para o cálculo do grau de cristalinidade utilizou-se a razão entre as variações de entalpias de fusão da amostra (ΔH_F) e da substância 100% cristalina ($\Delta H_{F100\%}$), conforme Equação 5. Nesse cálculo, considera-se que ΔH_F é o mesmo para o PE (fonte não renovável) e para o BioPE (fonte renovável), pois a diferença entre os dois polímeros consiste somente na rota usada na preparação do monômero (etileno).

$$X_{C\ BioPE}(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times W_{BioPE}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

%X_C - Percentual de cristalinidade obtido por DSC.

ΔH_F - Variação de entalpia de fusão medida pelo DSC.

ΔH_{F100%} - Variação de entalpia de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino (293 J/g) (Bevington e Allen, 1989).

3.2.2.3. Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA)

A análise do DMTA foi realizada em um reômetro da Anton Paar Physica MCR 301, equipado com acessório retangular sólido. As amostras foram aquecidas de 30 a 100°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, uma frequência de 1 Hz e tensão de 0,1%, sob atmosfera de ar. A análise DMTA foi realizada em amostras retangulares, com dimensões de 54,0 x 13,7 x 3,2 mm, cortadas de corpos de prova moldados por injeção que são utilizados para ensaios de impacto.

3.2.2.4. Ensaios Mecânicos sob Tração e Impacto Izod

3.2.2.4.1. Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado no BioPE e nas blendas BioPE/EVA obtidas de acordo com a norma ASTM D638 para determinar as propriedades mecânicas: módulo de elasticidade e resistência à tração. Os ensaios foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com capacidade máxima de 100 kN, operando em temperatura ambiente e utilizando velocidade de deformação de 50 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

3.2.2.4.2. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova injetados do BioPE e das blendas BioPE/EVA, utilizando-se um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulos de 2,75 e 4,0J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes nos corpos de prova foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST com profundidade de 2,5 mm. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

3.2.2.5. Caracterização Morfológica

3.2.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das blendas de BioPE/EVA foi realizada em microscópio eletrônico de varredura modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu. As análises foram realizadas na superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de impacto. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e imediatamente submetidas ao ensaio de impacto. As superfícies fraturadas passaram por um processo de extração da fase EVA, utilizando-se como solvente o Xileno, a 50°C por 6h (Faker *et al.* 2008). Posteriormente, as amostras foram cobertas com ouro para serem submetidas ao ensaio de microscopia. A tensão utilizada no filamento foi de 15kV. As imagens de MEV foram analisadas usando o software ImageJ para medir o diâmetro numérico médio (Dn), o diâmetro ponderal médio (Dw), o diâmetro volumétrico médio (Dv), a polidispersidade das partículas (PD) e a distância entre as partículas (ID) da fase dispersa de EVA na matriz de BioPE, utilizando as equações 6 a 10, respectivamente (Faker *et al.* 2008). Pelo menos 200 partículas foram usadas para calcular os parâmetros:

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (6)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i} \quad (7)$$

$$D_v = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad (8)$$

$$PD = \frac{D_v}{D_n} \quad (9)$$

$$ID = D_w \left[\left(\frac{\pi}{6 \times \phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (10)$$

onde n_i é o número de partículas com diâmetro, D_i e ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa.

3.2.2.6. Caracterização Reológica

3.2.2.6.1. Caracterização Reológica em Regime Permanente

O comportamento reológico em altas taxas de cisalhamento foi realizado em amostras do BioPE e das blendas BioPE/EVA por meio de ensaios de reometria capilar em um reômetro modelo Ceast SR 20 da Instron/Ceast, com razão do capilar de $L_c/D_c = 30$ e diâmetro de 1 mm, taxas de cisalhamento entre 100 e 10000 s^{-1} na temperatura de 200°C. As análises foram feitas em amostras obtidas após o processo de extrusão das blendas (pellets).

3.2.2.6.2. Caracterização Reológica em Regime Oscilatório na Região de Viscoelasticidade Linear

O comportamento reológico do BioPE e das blendas BioPE/EVA foi avaliado por meio de ensaios em regime oscilatório, utilizando-se um reômetro

Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N). As amostras utilizadas para o ensaio reológico foram retiradas de corpos de prova de impacto injetados. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm. Para a realização do ensaio sob cisalhamento de pequenas amplitudes, foram realizadas varreduras de G' em função da deformação de cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear na temperatura de 200°C. A frequência variou de 0,1 a 650 rad/s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 5a e 5b apresentam as curvas de DRX do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA19 e EVA28 nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso. O BioPE apresenta dois picos característicos a 21 e 23^o, correspondendo às reflexões de (110) e (200) planos cristalográficos, respectivamente (Zhang *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2014; Moly *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2009). Os padrões de DRX dos copolímeros EVA19 e EVA28 indicam que eles possuem estruturas predominantemente amorfas. Os padrões de DRX das blendas BioPE/EVA19 (Figura 5a) e BioPE/EVA28 (Figura 5b) mostram os picos característicos de difração do BioPE, indicando que a adição dos dois tipos de EVA em diferentes concentrações não altera a estrutura cristalina do BioPE, no entanto, observa-se que a intensidade dos picos diminui com o aumento do conteúdo de EVA, o que significa redução na cristalinidade, conforme calculado pela equação 4 e resumido na Tabela 2.

Chen *et al.* (2014) e Moly *et al.* (2005) obtiveram resultados semelhantes em blendas de PEBD/EVA, sugerindo que a redução na intensidade do pico de difração de PE com o aumento do conteúdo de EVA ocorre devido à variação no tamanho médio ou distribuição dos esferulitos da matriz de polietileno induzidos por domínios da fase dispersa de EVA. A adição de copolímero de EVA, que é mais amorfo do que o BioPE, causa irregularidades na cadeia de BioPE, o que dificulta a manutenção do arranjo ordenado, reduzindo a cristalinidade da mistura. À medida que o teor de VA aumenta, há uma tendência a diminuir a cristalinidade das blendas, devido ao aumento do tamanho dos domínios de EVA, onde o teor de VA aumenta a região de baixa estereo-regularidade das macromoléculas de EVA.

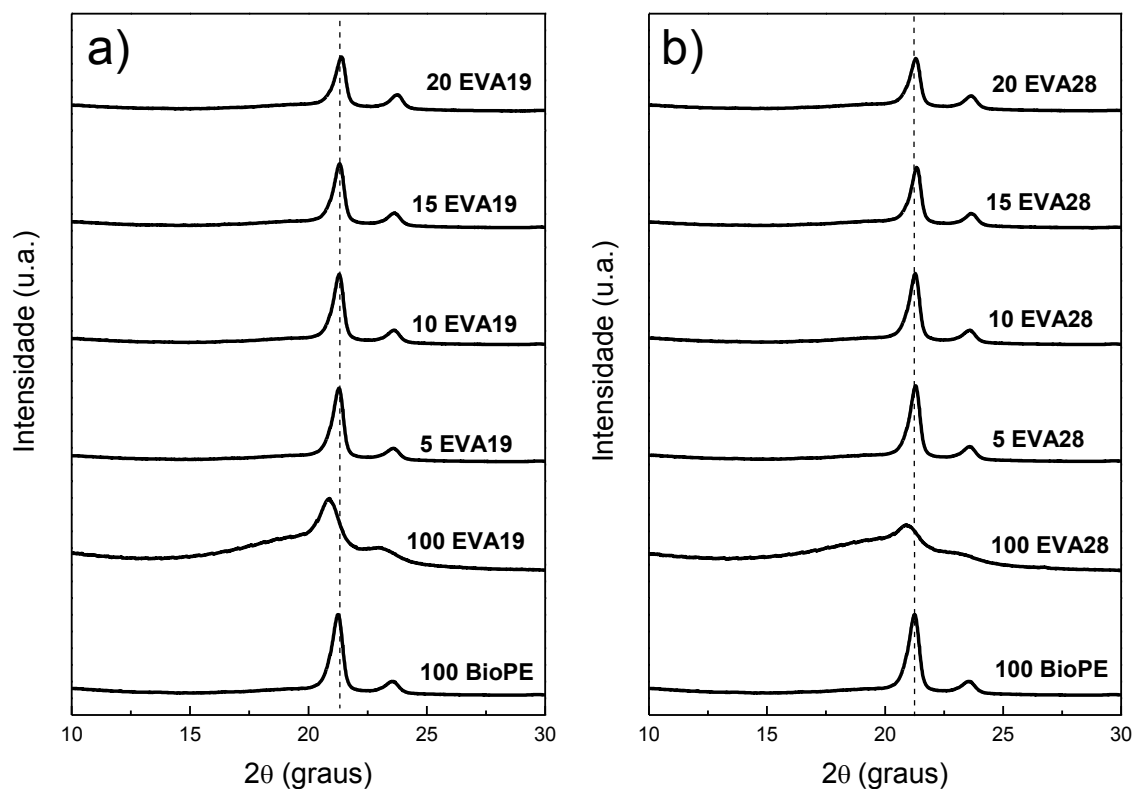


Figura 5 – Difratomogramas de DRX das amostras de BioPE e das blendas BioPE/EVA19 (a) e BioPE e das blendas BioPE/EVA28.

Tabela 2 – Grau de Cristalinidade (X_c) do BioPE, EVA19, EVA28 e do BioPE presentes nas blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 contendo 5-20% de EVA19 ou EVA28.

| Amostras | X_c (%) |
|-----------|-----------|
| 100 BioPE | 64,5 |
| 5 EVA19 | 62,2 |
| 10 EVA19 | 61,6 |
| 15 EVA19 | 61,3 |
| 20 EVA19 | 58,3 |
| 100 EVA19 | 16,6 |
| 5 EVA28 | 64,3 |
| 10 EVA28 | 63,2 |
| 15 EVA28 | 60,3 |
| 20 EVA28 | 58,9 |
| 100 EVA28 | 11,5 |

4.1.2 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As curvas obtidas por DSC para o BioPE e para as blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA (EVA19 e EVA28) nas concentrações de 5,10, 15 e 20% em peso, encontram-se apresentadas na Figura 6 e no APÊNDICE A. Os dados foram obtidos a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o primeiro ciclo de aquecimento.

A Figura 6 ilustra a curva de DSC das blendas BioPE, EVA19 e BioPE/EVA19 (Figura 6a - aquecimento, Figura 6b - resfriamento) e das blendas BioPE, EVA28 e BioPE/EVA28 (Figura 6c - aquecimento, Figura 6d - resfriamento). Nas blendas, a concentração dos copolímeros de EVA19 e EVA28 variou de 5, 10, 15 e 20% (em peso). A temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) obtidos dos termogramas são mostrados na Tabela 3.

O BioPE tem um único pico de fusão ($T_m = 129,2^{\circ}\text{C}$), enquanto os dois copolímeros de EVA apresentam dois picos de fusão (T_m) a $51,6$ e $83,9^{\circ}\text{C}$ para EVA19 e $49,4$ e $69,4^{\circ}\text{C}$ para EVA28, representando a fusão cristalina das fases. Provavelmente, os valores mais baixos em comparação com o T_m de BioPE e a presença de duas temperaturas de fusão nos copolímeros estão associados a mudanças na regularidade da cadeia de polietileno pelo comonômero contendo grupos VA na estrutura química. Pode ver-se entre os copolímeros que quando o teor de VA aumenta de 19% para 28%, as temperaturas de fusão e a entalpia diminuem. A presença aleatória de um grupo volumoso como o acetato de vinila (VA) como um comonômero na estrutura do copolímero de EVA reduz significativamente a cristalinidade e dá um comportamento emborrachado a esse copolímero quando comparado ao PE (Khonakdar *et al.*, 2005; Alothman, 2012; Rajan *et al.*, 2014).

Para as blendas de BioPE/EVA com os dois copolímeros (EVA19 e EVA28), as curvas DSC e a Tabela 3 apresentam uma única T_m , relativa à temperatura de fusão do BioPE. Não foi possível observar as temperaturas de fusão dos copolímeros de EVA, o que pode ser atribuído à baixa concentração desses copolímeros nas blendas. A T_m de BioPE permanece inalterada com a presença de EVA.

Há uma diminuição no grau de cristalinidade do BioPE com a adição de EVA, como também observado por DRX (Figura 5). Khonakdar *et al.* (2006) também observaram uma diminuição no grau de cristalinidade do PEAD com a adição de EVA. Segundo Chen *et al.* (2014), parte das moléculas de EVA pode entrar na fase cristalina do PEAD, interrompendo a cristalização da cadeia principal do polietileno. Não foi observado mudanças efetivas no grau de cristalinidade do BioPE com aumento do teor de VA do EVA (Tab.3).

A Figura 6 (b e d) e a Tabela 3 mostram que o BioPE tem uma temperatura de cristalização (T_c) de 115,8°C e os copolímeros EVA19 e EVA28 apresentam T_c de 66,2°C e 50,5°C, respectivamente. Nas blendas de BioPE/EVA, não há mudança significativa no T_c do BioPE. Chen (2014) também observou que a presença de EVA no PEAD não afetou a fusão e a cristalização do PEAD e atribuiu esse resultado à incompatibilidade entre as fases do PEAD e do EVA. A cristalização de BioPE é retardada com a adição de EVA, provavelmente devido à co-cristalização de EVA em BioPE, dificultando a cristalização de BioPE como reportado por Chen *et al.* (2014).

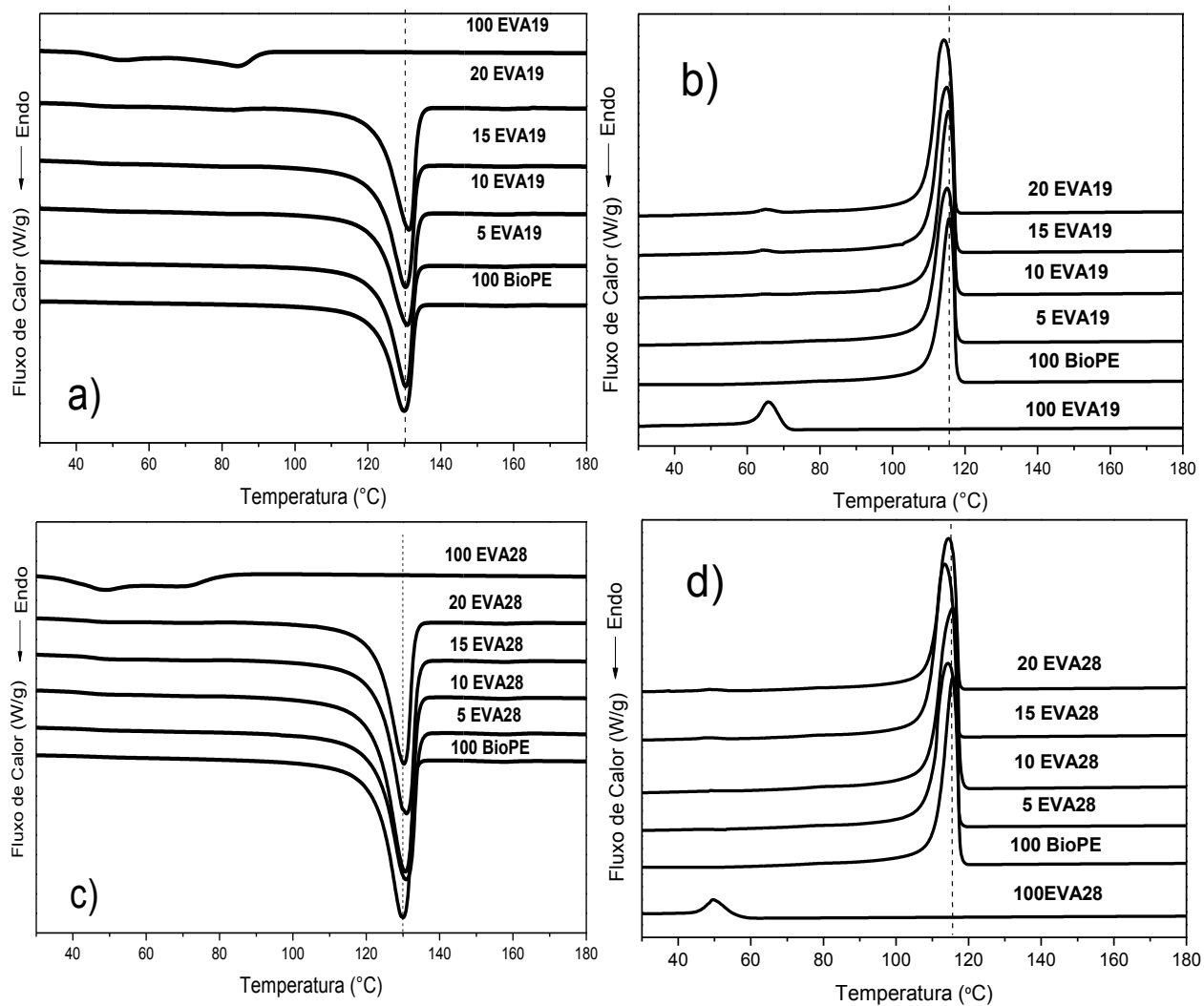


Figura 6 – Curvas de DSC de blendas de BioPE/EVA contendo 5-20% de copolímeros de EVA19 ou EVA28 durante o aquecimento (a e c) e resfriamento (b e d).

Tabela 3 – Grau de cristalinidade (X_c) do BioPE e do BioPE presente nas blendas de BioPE/EVA.

| Amostras | T_m (°C) | ΔH (J/g) | T_c (°C) | X_c (%) |
|-----------|-------------|------------------|------------|-----------|
| 100BioPE | 129,2 | 104,5 | 115,8 | 35,7 |
| 5 EVA19 | 129,4 | 80,2 | 115,2 | 28,8 |
| 10 EVA19 | 129,7 | 75,2 | 115,3 | 28,5 |
| 15 EVA19 | 129,4 | 78,5 | 115,1 | 31,5 |
| 20 EVA19 | 130,3 | 78,6 | 114,7 | 33,5 |
| 100 EVA19 | 51,6 / 83,9 | 49,9 | 66,2 | 17,0 |
| 5 EVA28 | 130,1 | 73,1 | 114,7 | 26,3 |
| 10 EVA28 | 129,8 | 86,7 | 115,1 | 32,9 |
| 15 EVA28 | 130,1 | 75,9 | 114,7 | 30,5 |
| 20 EVA28 | 129,6 | 65,3 | 114,2 | 27,8 |
| 100 EVA28 | 49,3 / 69,4 | 47,4 | 50,5 | 16,2 |

T_m = temperatura de fusão; ΔH = entalpia de fusão; T_c = temperatura de cristalização.

4.1.3 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMTA)

A Figura 7 representa a dependência do módulo de armazenamento (E') de misturas de BioPE e BioPE/EVA contendo 5, 10, 15 e 20% de copolímero de EVA19 ou EVA28 com a temperatura. Há uma diminuição no E' com o aumento no conteúdo do EVA19 (Figura 7a) ou EVA28 (Figura 7b). Esta diminuição no E' pode ser atribuída à natureza elastomérica do EVA. Khonakdar *et al.* (2007) atribuiu a diminuição no E' com o aumento na concentração à redução da cristalinidade do PE e ao aumento no volume livre. No caso das blendas de BioPE/EVA19, a diminuição de E' é mais pronunciada para as blendas com 15 e 20% de EVA. Uma diminuição no E' das blendas também é observada com o aumento da temperatura de 30 para 100°C e pode ser atribuída ao aumento na mobilidade dos segmentos de cadeias de BioPE e EVA. O E' das blendas BioPE/EVA19 é superior ao das blendas BioPE/EVA28 em toda a faixa de temperatura. Uma possível interpretação é que o EVA19 tem maior teor de etileno e menor índice de fluidez.

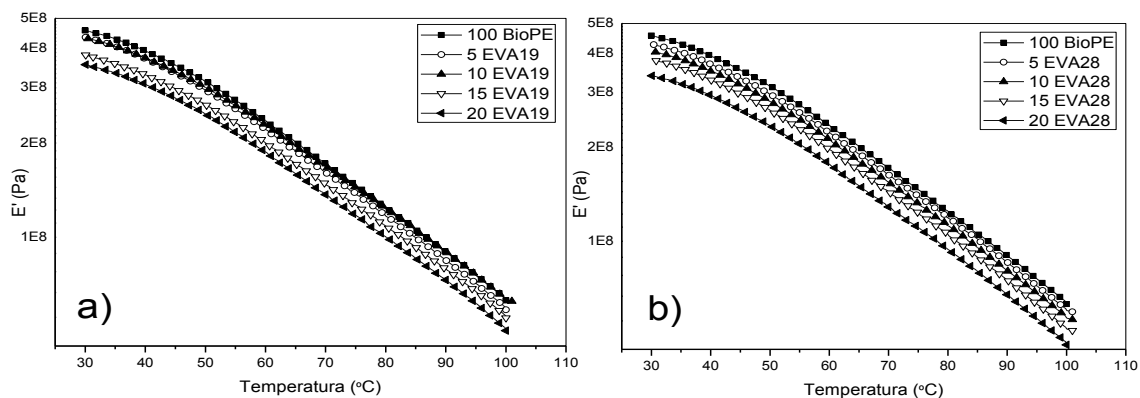


Figura 7 – Dependência da temperatura de E' de blendas de BioPE puro e BioPE/ EVA contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA 28: a) BioPE/EVA19; b) BioPE/EVA 28.

4.1.4 Ensaios Mecânicos sob Tração e Impacto Izod

4.1.4.1 Ensaio Mecânico sob Tração

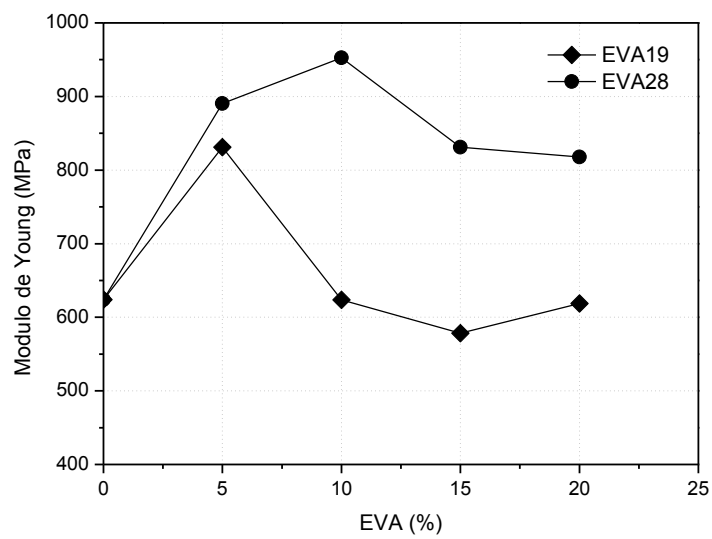
As Figuras 8a e 8b ilustram os resultados de módulo de elasticidade e da resistência a tração do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA19 e EVA28 nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso, respectivamente. Todos os gráficos registrados durante os ensaios de tração estão no APÊNDICE B e os resultados numéricos de módulo e resistência à tração com os respectivos desvios, estão na Tabela 4.

Comparando os valores do módulo das blendas com o da matriz BioPE, observa-se que a adição do copolímero do EVA19 reduziu o módulo, exceto na mistura de 5% em peso. Alothman (2012) ao misturar EVA ao PEAD observou que o aumento do teor de EVA gerou uma diminuição na rigidez, que por sua vez foi atribuída à diminuição da cristalinidade do PEAD presente nas blendas. Por outro lado, para as blendas de BioPE/EVA28, houve um aumento do módulo com a adição de EVA28 para BioPE. Isto pode ser atribuído ao aumento da co-cristalização de EVA28 na fase do BioPE devido à difusão das cadeias EVA28 entre as cadeias BioPE facilitada pela maior índice de fluxo de difusão de EVA28 em comparação com EVA19.

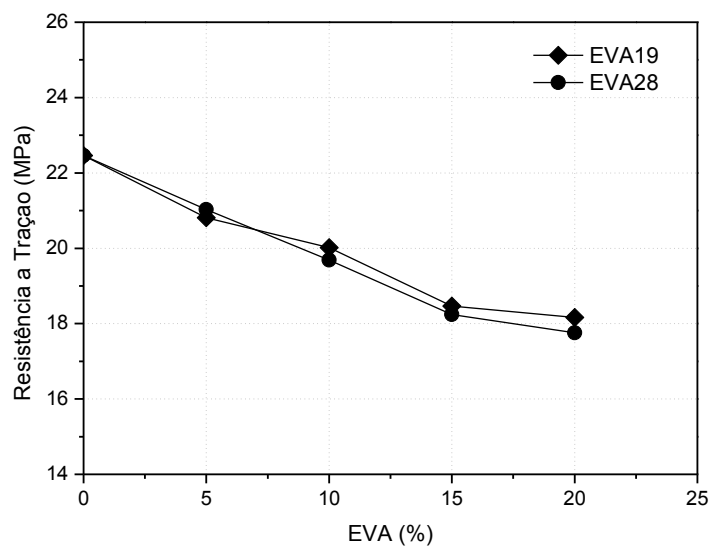
O aumento no teor dos copolímeros EVA nas blendas diminuiu progressivamente a resistência à tração em comparação com a matriz de

BioPE. Chen (2014) também descreveu a diminuição da resistência à tração de EVA com a adição ao PEAD. O autor atribuiu esta diminuição ao baixo grau de compatibilidade entre o PEAD e fases de EVA. Althman (2012) observou que o aumento no conteúdo de VA permite o controle do módulo de elasticidade através do controle da cristalinidade, proporcionando uma melhoria nas propriedades mecânicas de materiais rígidos, como o PEAD, possivelmente devido à natureza borrachosa do EVA. Moraes *et al.* (2016) ao estudar os sistemas de PEAD/EVA, concluíram que o efeito de redução aproximadamente linear da resistência à tração e módulo à concentração de EVA nas blendas a uma possível imiscibilidade do sistema. Nenhuma diferença na resistência a tração foi observada em relação à concentração de VA.

A adição de EVA no polietileno promoveu um aumento na tenacidade da matriz, tendo em vista que a grande maioria das composições não chegou à ruptura, levando em consideração o limite de avanço do equipamento, conforme pode ser visto nas curvas fornecidas pelo Software no Apêndice B.



(a)



(b)

Figura 8 – Módulo de elasticidade à tração do BioPE, BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 (a) resistência à tração do BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 (b).

Tabela 4 – Módulo de elasticidade e resistência à tração do BioPE e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, com 5,10, 15 e 20% em peso dos copolímeros.

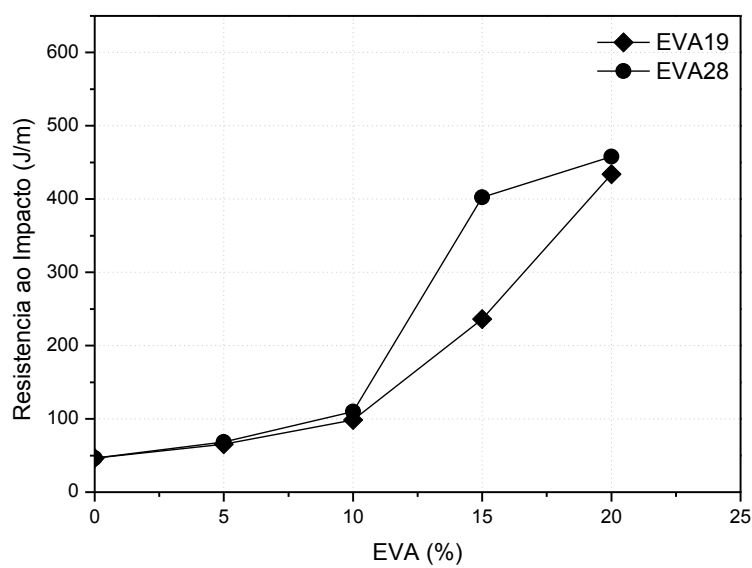
| Amostras | Módulo de Elasticidade (MPa) | Resistência à Tração (MPa) |
|----------|---------------------------------|-------------------------------|
| 100BioPE | 623,9 ± 47,7 | 22,5 ± 0,2 |
| 5 EVA19 | 831,0 ± 53,5 | 20,8 ± 0,5 |
| 10 EVA19 | 598,4 ± 50,6 | 20,0 ± 0,6 |
| 15 EVA19 | 537,9 ± 19,4 | 18,5 ± 0,3 |
| 20 EVA19 | 618,8 ± 40,3 | 18,2 ± 0,3 |
| 5 EVA28 | 890,3 ± 58,9 | 21,0 ± 0,4 |
| 10 EVA28 | 952,6 ± 29,9 | 19,7 ± 0,5 |
| 15 EVA28 | 831,2 ± 29,2 | 18,2 ± 0,4 |
| 20 EVA28 | 817,8 ± 63,3 | 17,7 ± 0,3 |

4.1.4.2 Ensaio mecânico sob impacto IZOD

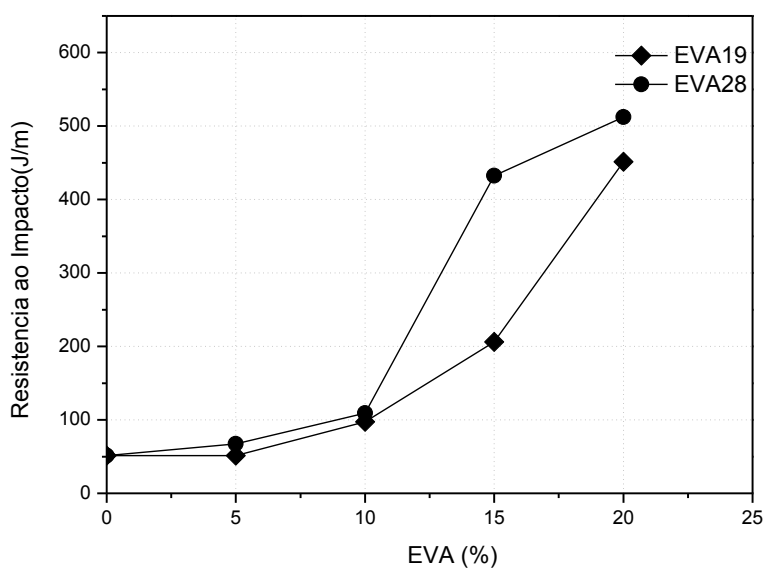
A Figura 9a ilustra os resultados obtidos através do ensaio de impacto IZOD, utilizando o pêndulo com energia de 2,75J, do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA (EVA19 e EVA28) nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso, respectivamente. Devido a alta tenacidade das blendas e a não ruptura com o pêndulo de 2,75 J a energia do pêndulo foi aumentada para 4,0 J. A Figura 9b ilustra os resultados obtidos através do ensaio de impacto IZOD, utilizando o pêndulo com energia de 4,0 J, do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA (EVA19 e EVA28) nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso, respectivamente. Os resultados numéricos de resistência ao impacto com os respectivos desvios estão na Tabela 5.

A adição dos copolímeros EVA19 e EVA28 aumentou progressivamente a resistência ao impacto da matriz de BioPE, superando em até 10 vezes a concentração de 20% dos copolímeros. Nas blendas de BioPE/EVA19 com concentração de 20% de EVA e BioPE/EVA28 com concentração de 15 e 20% de EVA, não houve quebra completa das amostras.

Observa-se que o maior incremento de resistência, para as duas blendas, ocorre a partir concentração de 15% em massa do copolímero, onde a blenda com EVA28 apresenta o dobro do valor dessa propriedade em relação à blenda com EVA19. Saveri & Oferice (2016) constataram que a incorporação de apenas 10% de EVA no PEAD aumenta significativamente a resistência ao impacto, possivelmente devido à característica elástica do EVA. Além disso, foi evidenciada a redução da cristalinidade das blendas, o que ajudou a melhorar a capacidade de absorção de energia e ganho de tenacidade. Para maiores quantidades de EVA, as blendas não romperam durante os testes de impacto.



(a)



(b)

Figura 9 – Resistência ao impacto IZOD para BioPE, BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, pêndulo de 2,75J (a) pêndulo de 4J (b).

Tabela 5 – Resistência ao impacto IZOD, com pêndulos com energia de 2,75 e 4,0J, para o do BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, com teor de copolímero de 5, 10, 15 e 20% em peso.

| Amostras | RI (J/m) - 2,75J | RI (J/m) - 4,0 J |
|----------|------------------|------------------|
| 100BioPE | 46,2 ± 2,9 | 51,2 ± 1,7 |
| 5EVA19 | 65,6 ± 2,5 | 51,3 ± 7,4 |
| 10EVA19 | 98,6 ± 3,5 | 97,5 ± 4,7 |
| 15EVA19 | 236,3 ± 26,1 | 206,1 ± 49,3 |
| 20EVA19 | 434,1 ± 22,6* | 451,5 ± 33,4* |
| 5EVA28 | 68,3 ± 1,6 | 67,5 ± 4,7 |
| 10EVA28 | 109,8 ± 4,5 | 109,3 ± 8,9 |
| 15EVA28 | 402,3 ± 27,3* | 432,5 ± 14,2* |
| 20EVA28 | 457,9 ± 38,4* | 512,5 ± 15,0* |

*Não romperam RI= Resistência ao Impacto

A Figura 10 apresenta as imagens das blendas BioPE, e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, contendo 5, 10, 15 e 20% do copolímero EVA19 ou EVA28, submetidas ao teste de resistência ao impacto. As blendas com teores de EVA acima de 15% mostraram uma zona de branqueamento sob estresse ao redor do entalhe (destacado por um círculo), que é o resultado de uma grande deformação plástica da matriz (Nagarajan *et al.*, (2018), Lee *et al.*, (2019)).

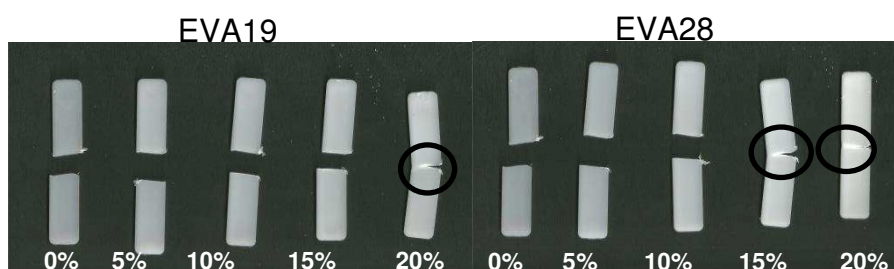


Figura 10 – Comportamento de fratura de impacto de blendas de BioPE e BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28 contendo 5-20% de copolímero EVA19 ou EVA28.

4.1.5 Caracterização Morfológica

4.1.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi feita com base nas micrografias obtidas por MEV, as quais foram realizadas a partir da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos testes de impacto. A Figura 11 ilustra as micrografias do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA (EVA19 e EVA28) nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso, respectivamente.

Analisando as imagens, percebe-se que o BioPE (Figura 11a), apresenta uma superfície rugosa, característica de materiais que possuem comportamento de fratura dúctil, assim como a presença de zonas esbranquiçadas onde ocorreu a deformação plástica, corroborando com o comportamento do alongamento até ruptura (tenacidade) observado nos ensaios mecânicos no APÊNDICE B.

Analisando as Figuras 11b-i, se percebe que à medida que o teor dos copolímeros EVA19 e EVA28 aumentam à superfície de fratura apresenta fibrilas mais longas, indicando maior deformação plástica e corroborando com o comportamento do alongamento até ruptura (tenacidade) observado nos ensaios mecânicos. As composições das blendas com 15 e 20% de copolímero apresentam fibrilas mais pronunciadas e longas e, por conseguinte, maior deformação plástica até a ruptura, ou seja, maior tenacidade. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de impacto, onde as composições com maiores teores de copolímeros apresentaram valores 10 vezes superiores ao da matriz de BioPE.

ALOTHMAN (2012), observou que o comprimento das fibrilas nas zonas de propagação das fissuras são afetadas pela concentração de EVA, e que as mesmas aumentam com o aumento do conteúdo de EVA quanto para o teor de VA.

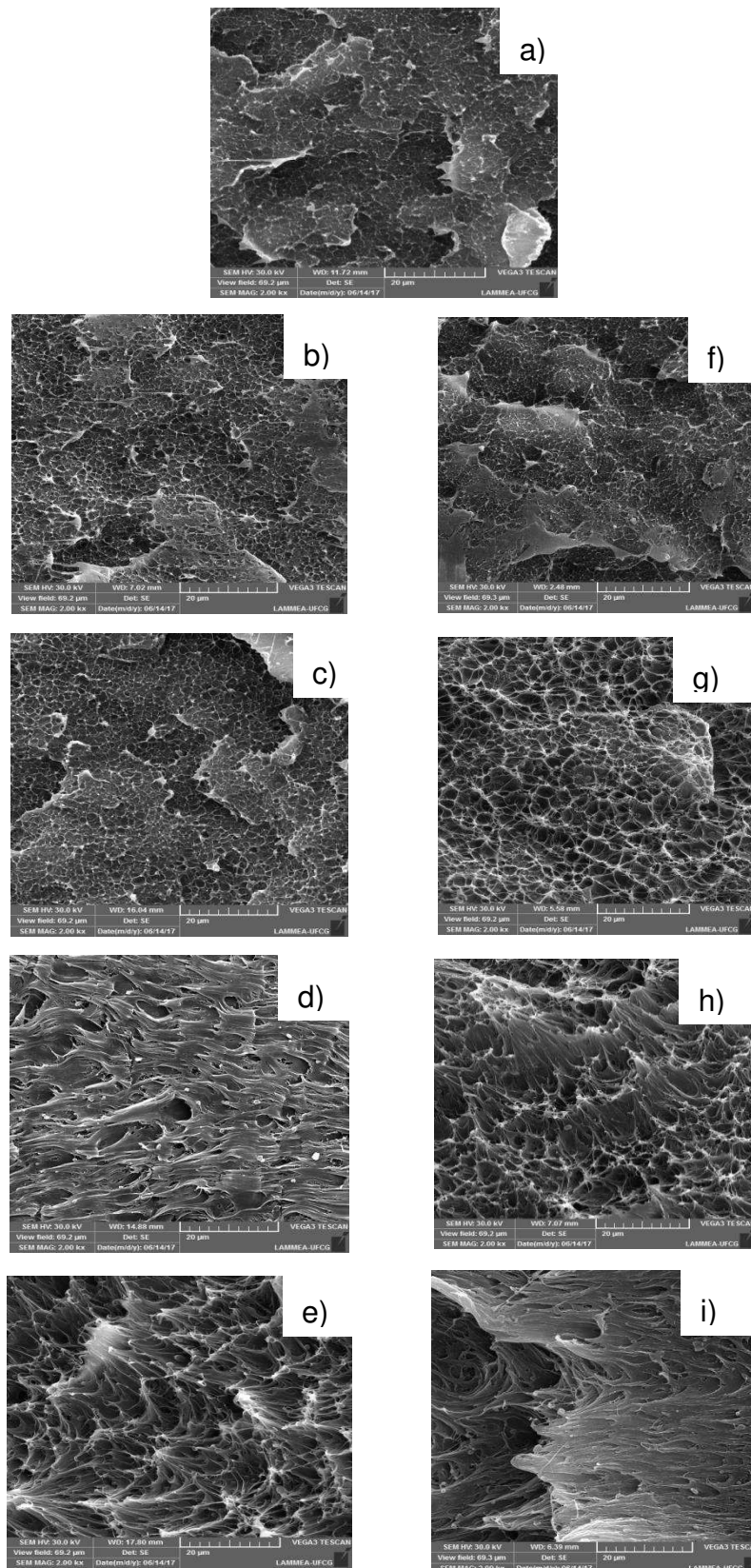


Figura 11 – Micrografias de BioPE (a) e blendas de BioPE/EVA19 com 5% (b), 10% (c), 15% (d) e 20% (e) de EVA19 e blendas de BioPE/EVA28 com 5% (f), 10% (g), 15% (h) e 20% (i) de EVA28. Aumento 2000x.

A Figura 12 ilustra as micrografias de MEV das blendas BioPE /EVA19 (Figuras 12a, b, c, e d) e BioPE/EVA28 (Figuras 12e, f, g, e h) contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA. As micrografias mostram a morfologia formada pela fase contínua da matriz de BioPE e fase dispersa dos copolímeros em todas as composições, indicando a imiscibilidade entre as fases. Com o aumento da concentração de EVA, há um aumento no diâmetro médio da fase dispersa, que pode ser atribuído à coalescência e redução na distância entre partículas da fase dispersa. O aumento no diâmetro médio foi maior para as blendas BioPE/EVA28, de acordo com os valores apresentados na Tabela 6. O aumento no tamanho dos domínios de EVA com o aumento no conteúdo VA do EVA também foi observado por Na *et al.* (2002). De acordo com a literatura (Ma *et al.* 2012), com o aumento do teor de EVA, o copolímero de EVA pode mudar o polietileno de um material termoplástico, para um material com característica de uma elastômero.

Tabela 6 – Diâmetro médio (D_n), o diâmetro médio ponderado (D_w), o diâmetro médio volumétrico (D_v), polidispersividade (PD), distância entre as partículas (ID), para Blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28.

| Amostras | D_n (μm) | D_w (μm) | D_v (μm) | PD (μm) | ID(μm) |
|-----------------|--|--|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 5EVA19 | 0,4188 | 0,4788 | 0,6109 | 1,4588 | 0,5686 |
| 10EVA19 | 0,5450 | 0,6747 | 0,9269 | 1,7008 | 0,4967 |
| 15EVA19 | 0,6265 | 0,7304 | 1,0142 | 1,6190 | 0,3774 |
| 20EVA19 | 0,6268 | 0,7300 | 1,0123 | 1,6150 | 0,2759 |
| 5EVA28 | 0,5385 | 0,6042 | 0,7350 | 1,3651 | 0,7174 |
| 10EVA28 | 0,5038 | 0,5745 | 0,7137 | 1,4168 | 0,4229 |
| 15EVA28 | 0,6956 | 0,7905 | 0,9775 | 1,4051 | 0,4084 |
| 20EVA28 | 0,6825 | 0,7704 | 0,9257 | 1,3563 | 0,2912 |

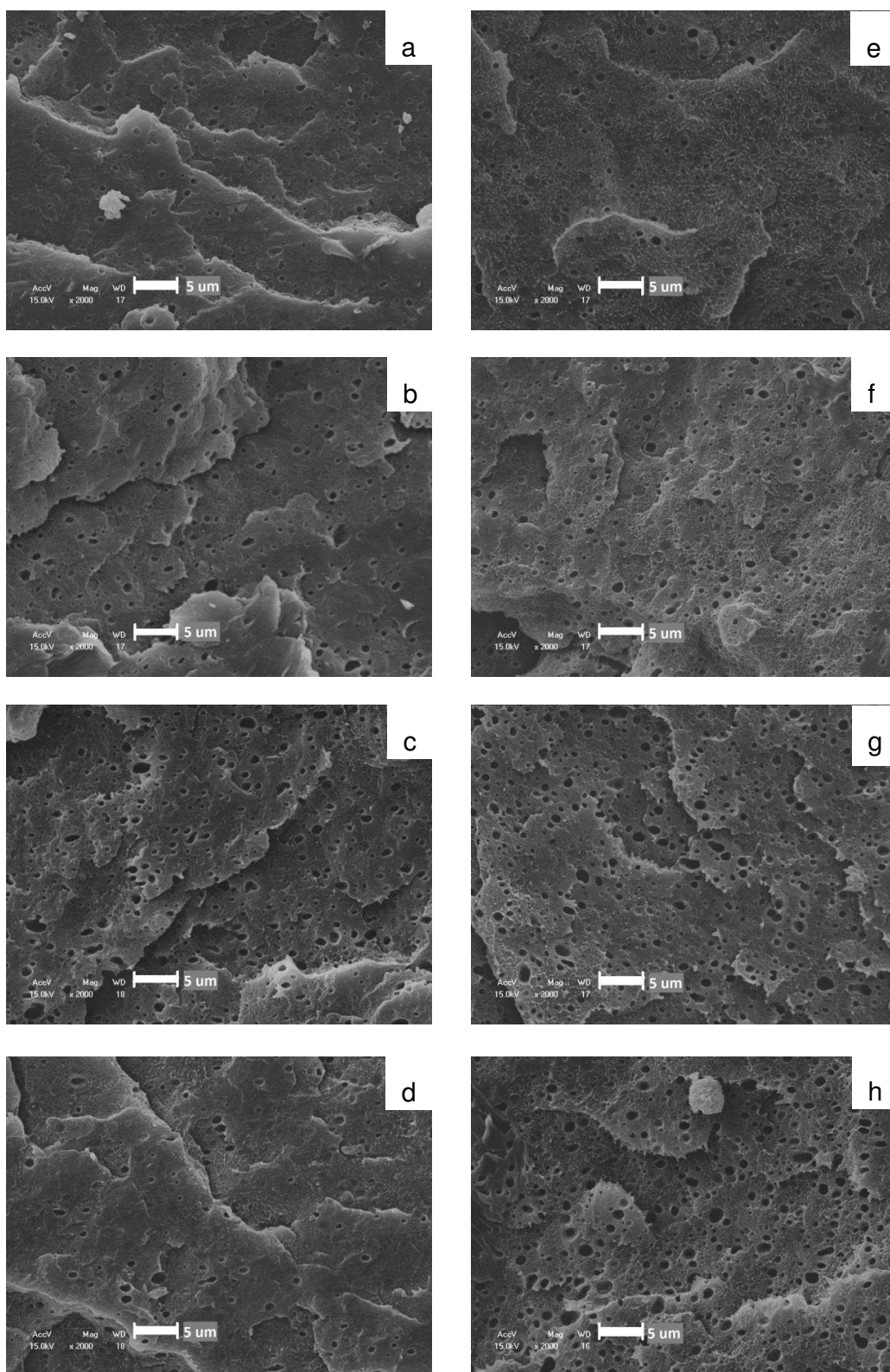


Figura 12 – Micrografias de blendas de BioPE/EVA19 com 5% (a), 10% (b), 15% (c) e 20% (d) de EVA19 e blendas de BioPE/EVA28 com 5% (e), 10% (f), 15% (g) e 20% (h) de EVA28. Aumento 2000x.

4.1.6 Caracterização Reológica

4.1.6.1 Caracterização Reológica em Regime Permanente por Reometria Capilar

Os ensaios reológicos foram realizados com a finalidade de observar a influência do teor dos dois tipos de copolímeros de EVA na processabilidade das blendas com matriz de BioPE em altas taxas de cisalhamento de 100 a 10.000s^{-1} . As Figuras 13 (a e b) apresentam as curvas de fluxo do BioPE e das blendas de BioPE com os dois copolímeros de EVA (EVA19 e EVA28) nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em peso. Pode-se observar que tanto o BioPE quanto as blendas apresentaram não linearidade, apresentando assim comportamento de fluidos não-newtonianos com características pseudoplásticas.

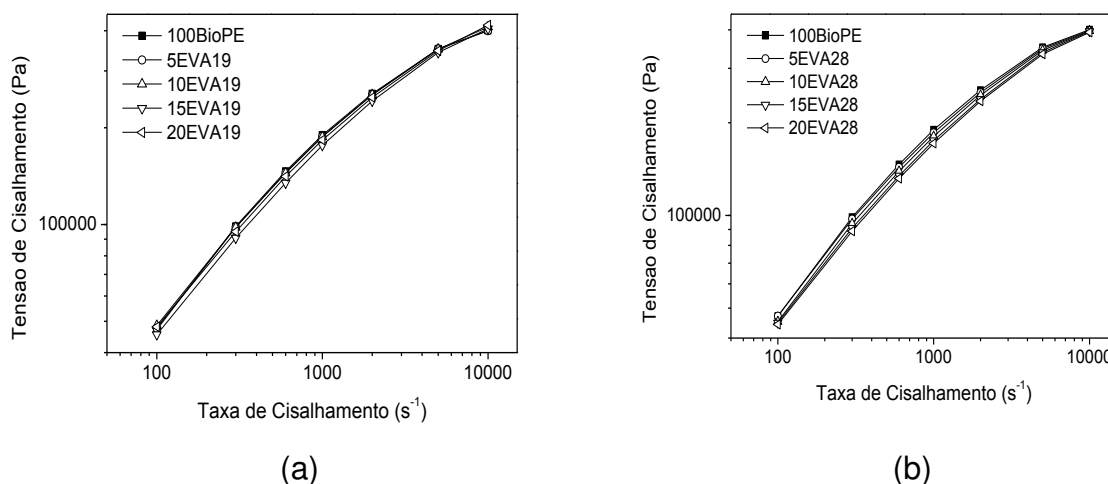


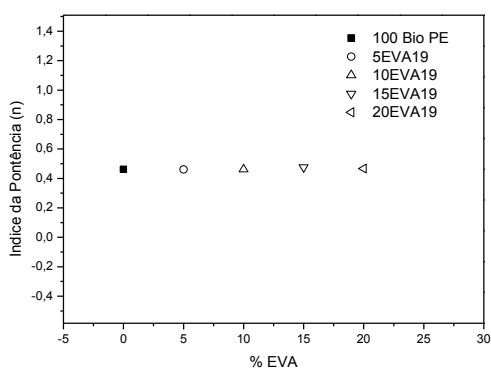
Figura 13 – Curvas de fluxo do BioPE e das blendas de BioPE/EVA19 com 5,10, 15 e 20% de EVA19 (a) e do BioPE e das blendas de BioPE/EVA28 com 5,10, 15 e 20% de EVA28 (b).

Com os dados das curvas de fluxo na Figura 13, foi utilizado o modelo da potência de Ostwald-de-Waele, representado pela Equação 11, para fazer os ajustes nos dados experimentais, conforme ilustrados no APÊNDICE C.

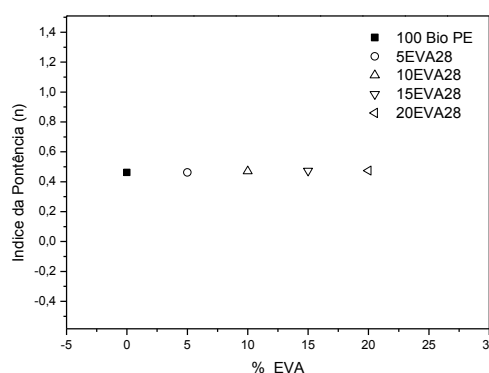
$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad (11)$$

Onde: σ é a tensão de cisalhamento, K e n são os índices de consistência e da potência (ou índice de escoamento), respectivamente.

Após o ajuste com a equação 11, observa-se que a linearização foi satisfatória, tendo em vista que o coeficiente de ajuste (R^2) apresentou valores próximos da unidade (Tabela 7), mostrando-se coerente ao modelo de potência de Ostwald-de-Waele. Os valores do índice da potência (n) e do índice de consistência (K) em função da concentração de EVA estão apresentados na Tabela 7 e representados graficamente na Figura 14 (a e b) e Figura 15 (a e b), respectivamente. Conforme os valores dos índices de escoamento (n) ajustados pelo modelo, para o BioPE e para as blendas, pode-se inferir que o BioPE e as blendas apresentaram o mesmo comportamento pseudoplástico dentro da faixa de cisalhamento avaliada (Figura 14), sugerindo que não houve influência significativa do tipo e teor de copolímero na processabilidade dos mesmos. Em relação ao índice de consistência (K), (Figura 15), houve tendência em reduzir com a concentração dos copolímeros.

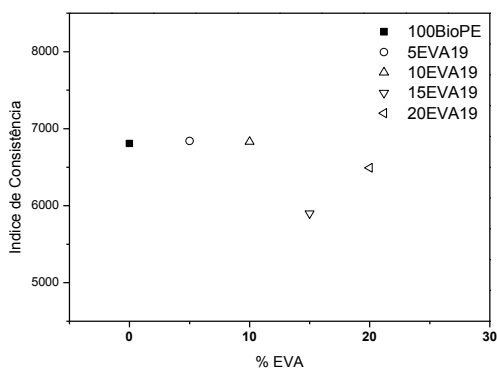


(a)

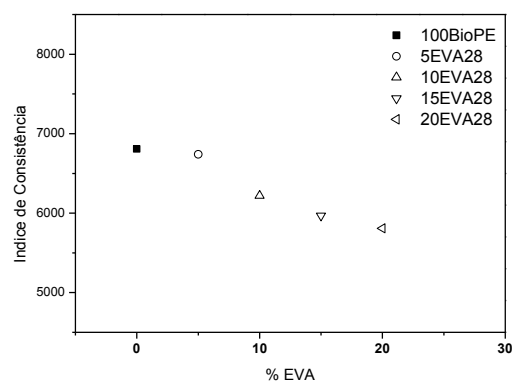


(b)

Figura 14 – Índice da potência (n) em função da concentração de EVA19 (a) e EVA28 (b) para o BioPE e suas blendas.



(a)



(b)

Figura 15 – Índice da consistência (K) em função da concentração de EVA19 (a) e EVA28 (b) para o BioPE e suas blendas.

Tabela 7 – Parâmetros do ajuste do modelo de potência de Ostwald-de-Waele para o BioPE e suas blendas com os copolímeros EVA19 e EVA28.

| Amostras | Índice de Consistência (K) (Pa.s ⁿ) | Índice de Potência (n) | Ajuste (R ²) |
|----------|--|------------------------|--------------------------|
| 100BioPE | 6.808,8 | 0,4627 | 0,9596 |
| 5 EVA19 | 6.840,7 | 0,4615 | 0,9627 |
| 10 EVA19 | 6.831,1 | 0,4625 | 0,9689 |
| 15 EVA19 | 5.900,8 | 0,4762 | 0,9750 |
| 20 EVA19 | 6.491,4 | 0,4676 | 0,9748 |
| 5 EVA28 | 6.739,2 | 0,4623 | 0,9639 |
| 10 EVA28 | 6.219,6 | 0,4704 | 0,9661 |
| 15 EVA28 | 5.968,3 | 0,4730 | 0,9719 |
| 20 EVA28 | 5.807,9 | 0,4747 | 0,9746 |

As Figuras 16 (a) e (b) ilustram as curvas de viscosidade variando a taxa de cisalhamento de 100 a 10.000s⁻¹ para o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, com teor dos copolímeros de 5, 10, 15 e 20% em peso. Observa-se que a adição do tipo e teor dos copolímeros não alterou significativamente o comportamento reológico do BioPE na faixa de cisalhamento utilizada que é típica dos processos de moldagem por extrusão e injeção de termoplásticos. Portanto, estes resultados são importantes, pois sugerem que a processabilidade das blendas apresenta o mesmo comportamento da matriz de BioPE nos equipamentos convencionais de processamento.

John *et al.* (2010), concluíram ao estudar o comportamento reológico de blendas de PEAD/EVA que a viscosidade diminuiu com aumento da tensão de cisalhamento, indicando o comportamento pseudoplástico do sistema.

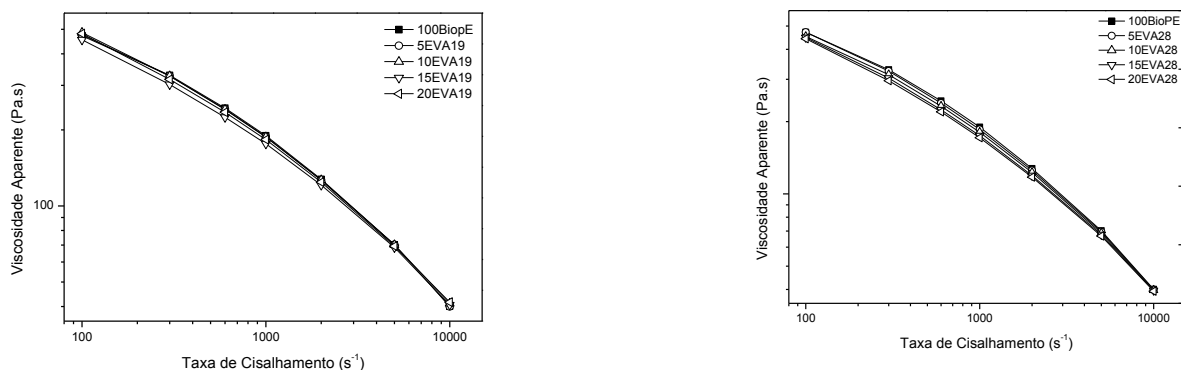


Figura 16 – Curvas de viscosidade para a o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA19 (a) Para o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA28 (b).

4.1.6.2 Comportamento Reológico em Regime Oscilatório

A Figura 17 mostra o comportamento da viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e factor de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência angular (ω) do BioPE, copolímeros EVA19 e EVA28 e das blendas de BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, contendo 5, 10, 15 e 20% de copolímero de EVA19 ou EVA28. A matriz de BioPE apresenta uma região de platô bem definida em frequências abaixo de 1 rad / s, isto é, a viscosidade complexa é independente de frequência, enquanto as blendas de BioPE/EVA exibem comportamento dependente na mesma faixa de frequência. A viscosidade complexa das blendas de BioPE/EVA (Figuras 16a e b) aumenta com o aumento no teor de copolímero de EVA, especialmente a frequências abaixo de 10 rad/s. Alothman (2012) atribuiu esse aumento à restrição da mobilidade molecular e à redução do volume livre devido à presença de EVA. Este aumento na viscosidade complexa, em baixas frequências com a adição de EVA no BioPE, é mais pronunciado para a mistura contendo EVA28, o que era esperado o contrário já que o mesmo tem um índice de fluidez mais alto, porém, o IF mais alto pode contribuir para maior difusão das cadeias de EVA28 possibilitando aumentar mais os emaranhados e conseqüentemente reduzindo a mobilidade das cadeias de BioPE durante a deformação. Além disso, as blendas BioPE/EVA28 exibem maior tamanho de domínios da fase EVA (Figura 12, Tabela 6) e, portanto, maior tempo de relaxação, o que pode levar ao aumento da viscosidade em baixas frequências.

A viscosidade de cisalhamento zero do BioPE, EVA19, EVA28 e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 e EVA28 é obtida ajustando-se as curvas de η^* em função de ω , usando o modelo de Cross, mostrado na equação 12.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (12)$$

onde:

η_0 = viscosidade da taxa de cisalhamento zero;

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

τ^* = Tensão de cisalhamento crítica na transição do platô newtoniano

n = índice da lei da potência

Os valores da viscosidade de cisalhamento zero (η_0) são mostrados na Tabela 8. Como pode ser observada, a viscosidade de cisalhamento zero do EVA19 é muito maior que a do EVA28. Assim, deve-se esperar que os valores das viscosidades zero das blendas BioPE/EVA19 sejam maiores que os das blendas BioPE/EVA28. Surpreendentemente, observou-se o contrário, onde as blendas BioPE/EVA28 apresentaram maiores viscosidades que as blendas BioPE/EVA19. Os valores das viscosidades podem estar relacionados ao conteúdo VA do EVA. As blendas contendo EVA com maior quantidade de VA apresentaram maiores viscosidades.

Tabela 8 – Valores da viscosidade de cisalhamento zero (η_0) do BioPE, EVA19, EVA28 e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28.

| Amostras | η_0 (Pa.s) |
|-----------|-----------------|
| 100 BioPE | 891,1 |
| 5 EVA19 | 944,7 |
| 10 EVA19 | 1008,4 |
| 15 EVA19 | 1122,9 |
| 20 EVA19 | 1256,5 |
| 100 EVA19 | 9570,9 |
| 5 EVA28 | 932,2 |
| 10 EVA28 | 1028,0 |
| 15 EVA28 | 1184,1 |
| 20 EVA28 | 1303,9 |
| 100 EVA28 | 3011,0 |

As Figuras 17c e 17d ilustram as curvas de G' em função ω para o BioPE e para as blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, contendo 5, 10, 15 e 20% de copolímero EVA19 ou EVA28. Em baixas frequências, há um aumento no G' das blendas de BioPE/EVA com o aumento de EVA, sendo mais pronunciado para as blendas contendo 20% de EVA. Este aumento pode ser atribuído ao tamanho médio de partícula da fase dispersa de EVA. Quanto maior o tamanho médio das partículas de EVA, maior o tempo de relaxação e, conseqüentemente, maior o G' . Conforme observado pelo MEV (Figura 12, Tabela 6), há um aumento no tamanho médio dos domínios da fase dispersa de EVA com o aumento da concentração de EVA. Comparando as blendas de BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, observa-se que as blendas contendo o EVA28 (maior teor de VA), possui maiores valores de G' em baixas frequências. Isto

pode ser atribuído ao maior tamanho dos domínios da fase dispersa de EVA28 em comparação com o da blenda contendo EVA19, como observado por MEV.

As Figuras 17e e 17f mostram as curvas de $\tan\delta$ em função ω para o BioPE e para as blends BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, contendo 5, 10, 15 e 20% dos copolímeros EVA19 ou EVA28, respectivamente. O BioPE apresenta um comportamento semelhante a um líquido, enquanto os copolímeros EVA19 e EVA28 exibem um comportamento predominantemente elástico (tipo sólido), sendo mais pronunciados para o EVA19, devido ao seu menor índice de fluidez e, conseqüentemente, maior peso molecular. Com a adição do copolímero de EVA ao BioPE, há uma diminuição na inclinação da curva das blends em baixas frequências, indicando que o comportamento tende de líquido a sólido, sugerindo um comportamento mais elástico do que viscoso. Comparando as blends BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, observa-se que as blends BioPE/EVA28 apresentam comportamento mais elástico que as blends BioPE/EVA19, o que pode ser atribuído ao maior tamanho dos domínios de fase dispersa do EVA28, devido à maior mobilidade das partículas de EVA28 (maior índice de fluidez) na matriz de BioPE, levando a uma maior coalescência entre as partículas de EVA28.

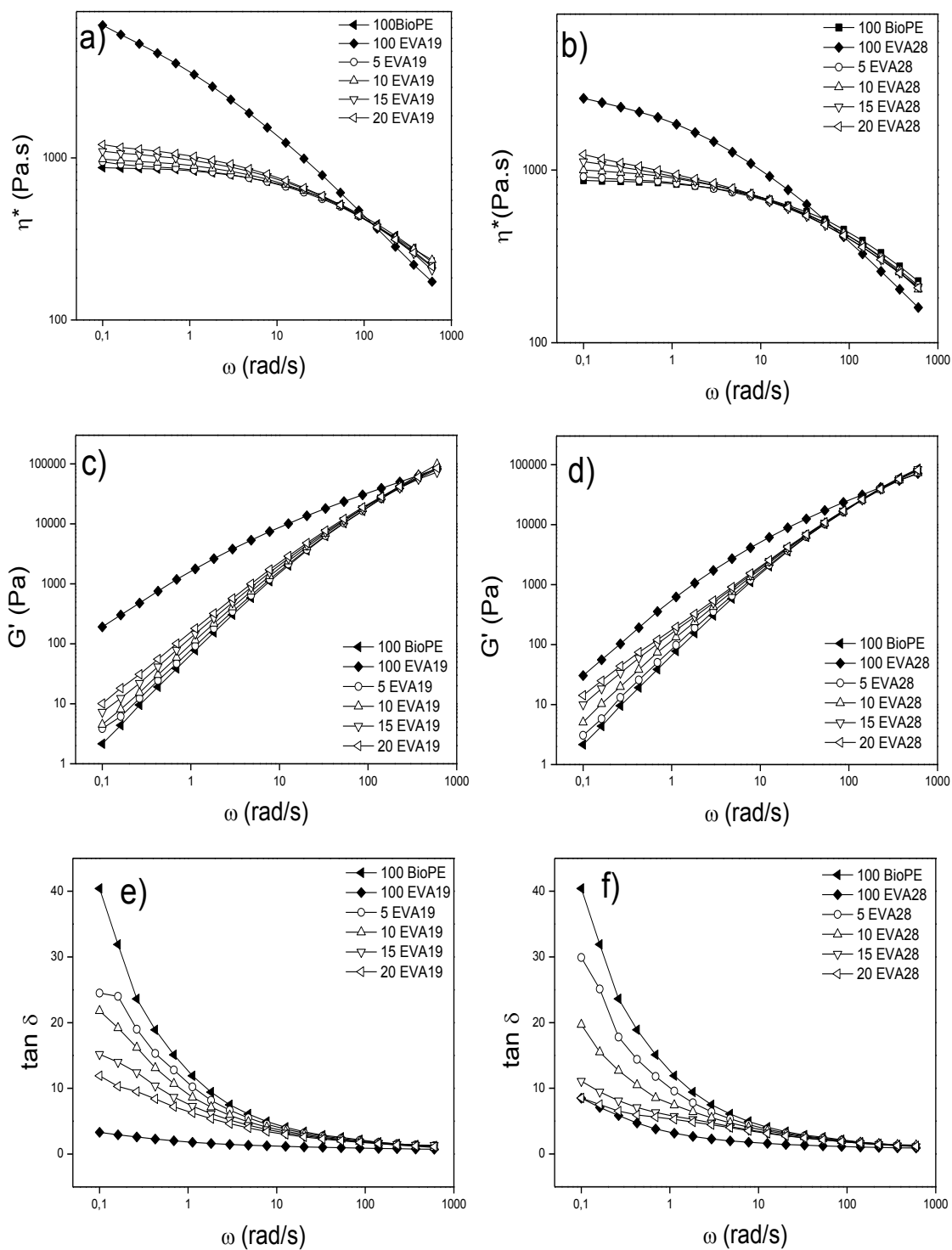


Figura 17 – Parâmetros reológicos em função da frequência angular (ω) do BioPE e das blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28: a e b) viscosidade complexa (η^*); c e d) módulo de armazenamento (G'); e e f) fator de amortecimento ($\tan \delta$).

A partir dos valores de η^* e G' é possível estimar o tempo de relaxação (λ) da matriz de BioPE, usando a equação 13 (Hao *et al.*, 2018).

$$\lambda = \frac{G'}{\eta^* \times \omega^2} \quad (13)$$

onde: λ é o tempo de relaxação, η^* é a viscosidade complexa e ω é a frequência angular, e G' é o módulo de armazenamento. Os valores de G' e η^* foram obtidos a uma frequência angular de 0,1 rad / s.

A Tabela 9 apresenta os valores de λ do BioPE e do BioPE nas blendas com EVA. Pode-se observar que o λ de BioPE aumenta com o aumento do teor de EVA19 ou EVA28, indicando que o EVA está restringindo a mobilidade dos segmentos de cadeias de BioPE. A redução no valor de λ do BioPE com o aumento da concentração de EVA é mais pronunciada para as blendas contendo EVA28, embora o EVA19 tenha menor IF. Esta é também uma indicação de que o teor de VA é provavelmente o principal fator que está afetando as propriedades das misturas de BioPE / EVA.

Tabela 9 – Tempo de relaxação do BioPE puro e do BioPE nas blendas com EVA.

| Amostras | λ (s) |
|-----------|---------------|
| 100 BioPE | 0.25 |
| 5 EVA19 | 0.41 |
| 10 EVA19 | 0.46 |
| 15 EVA19 | 0.66 |
| 20 EVA19 | 0.83 |
| 5 EVA28 | 0.42 |
| 10 EVA28 | 0.51 |
| 15 EVA28 | 0.89 |
| 20 EVA28 | 1.16 |

A Figura 18 ilustra os gráficos Cole-Cole η'' em função de η' (Figuras 18 a e b) e Han Plot G' em função de G'' (Figuras 18 c e d) do BioPE e das blendas de BioPE/EVA. Os gráficos de Cole-Cole e Han Plot podem ser usados para avaliar a miscibilidade entre as fases das blendas (Chen, 2013; Shen, 2013). As Figura 18a e 18b mostram as curvas Cole-Cole do BioPE e das blendas BioPE/EVA contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA28. Observa-

se que as blendas apresentam dois semicírculos referentes a diferentes tempos de relaxação das fases BioPE e EVA, indicando imiscibilidade entre as fases da mistura. Estes semicírculos são mais bem definidos para as blendas de BioPE/EVA28, o que pode ser atribuído ao maior tamanho do domínio da fase dispersa de EVA28 e que exhibe tempos de relaxação mais longos. A imiscibilidade entre o BioPE e as fases de EVA pode ser corroborada por meio das curvas Han Plot. No caso de uma mistura miscível, a inclinação da curva deve ser a mesma em baixas frequências, independentemente da composição da mistura.

As Figuras 18c e 18d ilustram as curvas Han Plot para o BioPE e para as blendas de BioPE/EVA, contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA28. Observa-se que a inclinação das curvas de blendas BioPE/EVA diminui com o aumento do teor de EVA, indicando que as fases BioPE e EVA são imiscíveis, corroborando os resultados obtidos através das curvas Cole-Cole. A diminuição da inclinação é mais visível para as blendas de BioPE/EVA28 devido ao maior tamanho dos domínios da fase dispersa de EVA28.

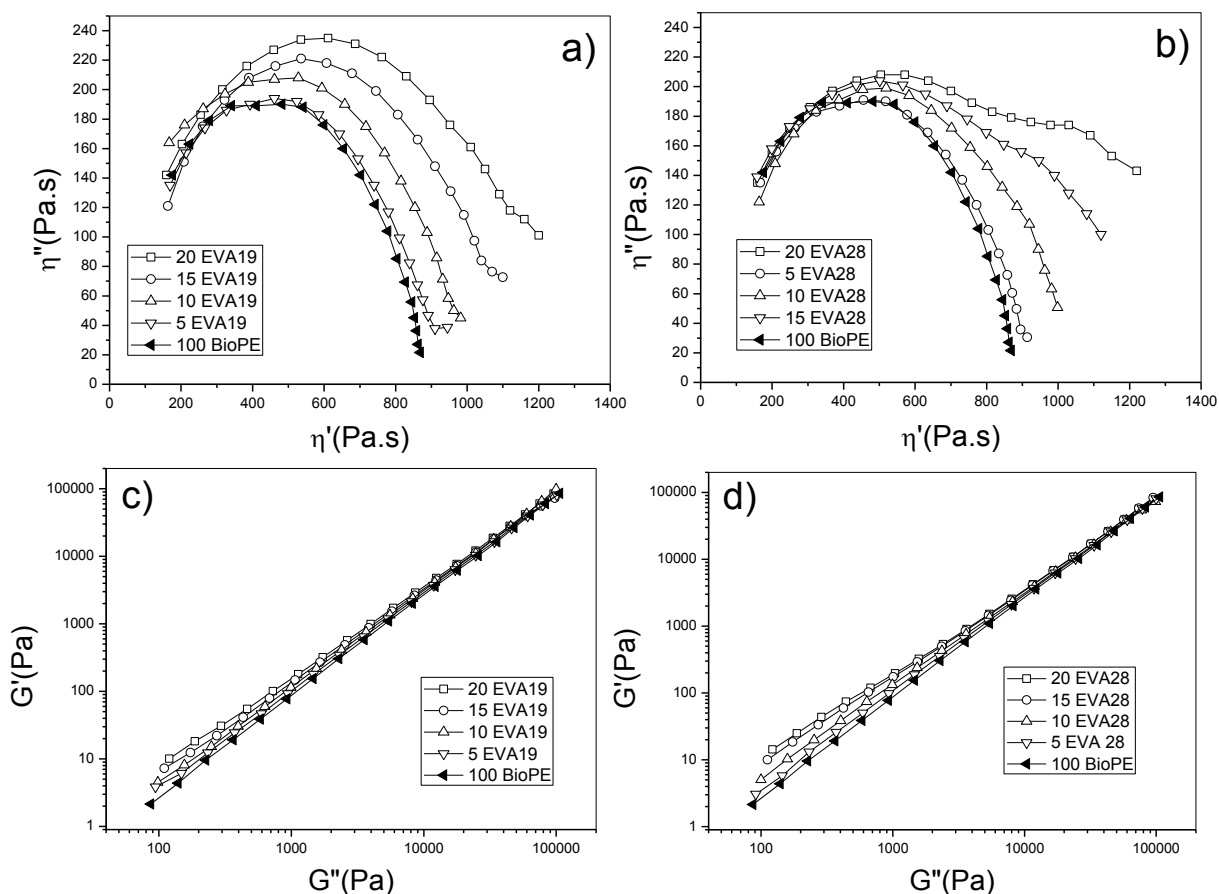


Figura 18 – Curvas Cole-Cole de η'' vs η' (a e b) e Han Plots de G' vs. G'' (c e d) de blendas de BioPE/EVA contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA28.

Além das curvas Cole-Cole e Han Plot, as curvas van Gorp-Palmen de ângulo de fase (δ) em função do módulo complexo (G^*), podem também ser utilizados para avaliar a miscibilidade entre as fases de uma mistura. De acordo com a literatura (Lee *et al.*, 2019), no caso de um sistema monofásico, o valor do ângulo de fase para o módulo complexo é de aproximadamente 90° , enquanto que para sistemas heterofásicos, há uma diminuição no valor do ângulo de fase. A Figura 19 ilustra as curvas de van Gorp-Palmen do BioPE e das blendas BioPE/EVA, contendo 5, 10, 15 e 20% de EVA19 ou EVA28. Observa-se que há uma diminuição no valor do ângulo de fase com o aumento do conteúdo de EVA nas blendas BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28, sendo mais pronunciado para as blendas contendo 20% de EVA19 ou EVA28, indicando que elas tem um comportamento mais elástico, como também observado nas curvas Cole-Cole e Han Plot. A diminuição do ângulo de fase na presença de EVA indica a imiscibilidade entre as fases BioPE e EVA. Comparando as

blendas de BioPE/EVA19 com as blendas de BioPE/EVA28, existe uma maior diminuição do ângulo de fase com a adição de EVA28 ao BioPE, o que indica um comportamento mais elástico das blendas de BioPE/EVA28. Este comportamento pode ser atribuído ao tamanho maior dos domínios da fase dispersa de EVA28 quando comparado com o tamanho médio dos domínios da fase dispersa de EVA19.

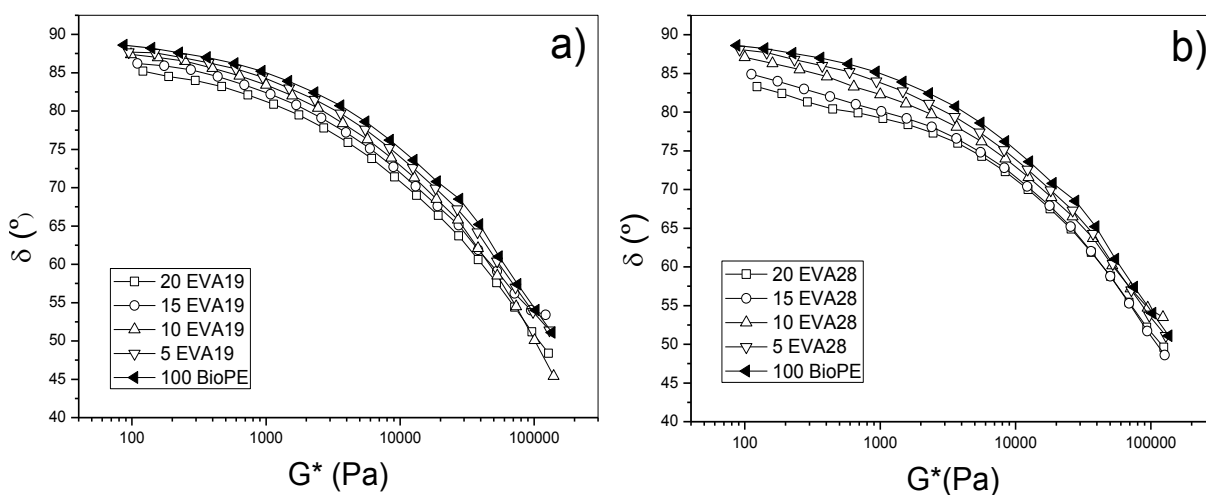


Figura 19 – Curvas de van Gorp-Palmen de δ vs G^* do BioPE e das blendas de BioPE/EVA19 e BioPE/EVA28.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigou-se o efeito do EVA, contendo diferentes quantidades de VA, sobre as propriedades das blendas de BioPE/EVA. Os resultados indicaram que o grau de cristalinidade do BioPE diminuiu com o aumento do conteúdo de EVA, o que foi atribuído à presença de moléculas de VA na fase de BioPE afetando sua cristalização. O aumento no teor de VA de 19 para 28% não teve efeito sobre a cristalinidade do BioPE. Os resultados do DMTA mostraram uma diminuição no valor de E' com o aumento no conteúdo de EVA, o que foi atribuído à natureza elástica do EVA. A resistência à tração diminuiu com o aumento do conteúdo de EVA o que pode estar relacionado ao baixo grau de compatibilidade entre as fases de BioPE e EVA. A resistência ao impacto do BioPE foi substancialmente aumentada com a adição de EVA e pode estar relacionada à natureza elástica do EVA. O aumento na resistência ao impacto foi mais pronunciado nas blendas de BioPE/EVA, contendo maior teor de VA. Blendas de BioPE/EVA contendo EVA com 28% de VA (EVA28) exibiram maior tamanho de domínios de fase dispersa de EVA em comparação àquelas contendo 19% de VA (EVA19), isso afetou as propriedades reológicas das blendas, onde as blendas de BioPE/EVA28, em baixas frequências, exibiram maior viscosidade e módulo de armazenamento em relação às blendas de BioPE/EVA19.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para verificar a interface das blendas;
- Avaliar por reometria capilar, o efeito dos copolímeros no inchamento do extrudado e instabilidades de fluxo;
- Avaliar o efeito de EVA com mesmo IF, mas com teores de VA diferentes nas propriedades das blendas;
- Estudar o efeito do tipo de EVA na cinética de cristalização do BioPE;
- Estudar DMTA em temperaturas sub-ambiente, para avaliar o efeito do BioPE na temperatura de transição vítrea dos copolímeros;
- Estudar o efeito de compatibilizantes nas blendas BioPE/EVA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, I.; ELLEITHY, R.; AL-ZAHRANI, S.; MOHSIN, M. A. Viscoelastic, thermal, and morphological analysis of PEAD/EVA/CaCO₃ ternary blends. **Polymer Bull.**, v. 67, n. 9, p. 1961-1978, 2011.

ALOTHMAN, O. Y. Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 1-12, 2012.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; IMRAN, M.; WAHIT, M. U. Toughening of polylactic acid nanocomposites: A short review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 2, p. 175-192, 2012.

BEHRADFAR, A.; SHOJAEI, A.; SHEIKH, N. Rheological and mechanical characteristics of low density polyethylene/ethylene-vinyl acetate/organoclay nanocomposites. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 50, n. 7, p. 1315-1325, 2010.

BEVINGTON, J. C.; ALLEN, G. **Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions & Applications of polymers**. Pergamon, 1989. ISBN 0080325157.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. J. R. E. D. M. E. P. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 1118061608.

CHEN, Y. Investigations of environmental stress cracking resistance of PEAD/EVA and LDPE/EVA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 4, 2014.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; CAO, Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PEAD/EVA) blends. **Thermochimica Acta**, v. 586, p. 1-8, 2014.

D'AVILA, R. S.; BRETAS, R. J. S. C., ED UFSCAR. **Reologia de polímeros fundidos**. 2005.

ENTEZAM, M.; AGHJEH, M. K. R.; GHAFFARI, M. Electron beam irradiation induced compatibilization of immiscible polyethylene/ethylene vinyl acetate (PE/EVA) blends: Mechanical properties and morphology stability. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 131, p. 22-27, 2017.

FAKER, M.; AGHJEH, M. R.; GHAFFARI, M.; SEYYEDI, S. Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate

copolymer (PE/EVA) blends. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1834-1842, 2008.

GAYLORD, N. **Reactive extrusion: Principles and practice**. New York. 1992.55-71.

HAMIM, F. A. R.; GHANI, S. A.; ZAINUDIN, F. Properties of recycled high density polyethylene (RPEAD)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: The effect of blends composition and compatibilisers. **Journal of Physical Science**, v. 27, n. 2, p. 23, 2016.

HAO, Y., YANG, H., PAN, H., RAN, X., ZHANG, H. The effect of MBS on the heat resistant, mechanical properties, thermal behavior and rheological properties of PLA/EVOH blend. **J Polym Res**, v.25, p.8, 2018. doi:10.1007/s10965-018-1547-x

HU, G. H.; FENG, L. F. Extruder processing for nanoblends and nanocomposites. In: *Macromolecular symposia*, Wiley Online Library, p.303-308, 2003.

IANNACCONE, A.; AMITRANO, S.; PANTANI, R. Rheological and mechanical behavior of ethyl vinyl acetate/low density polyethylene blends for injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 127, n. 2, p. 1157-1163, 2013.

IWATA T. Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics. **Angew Chem Int Ed Engl**, n.54 , 2015.

JAYA, H., ABDULKADIR, H. K., NORIMA, A. H., LATIP, N. A., AINI, A. K. The influences of chicken feather loading on tensile and physical properties of R-PEAD/EVA/CFF composites. **Materials Scienc and Engineering**, n.454, 2018.

JOHN, B.; THOMAS, S. P.; VARUGHESE, K.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. The effects of blend ratio, compatibilization and dynamic vulcanization on permeation of gases through PEAD/EVA blends. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 1101-1109, 2011.

JOHN, B.; VARUGHESE, K.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Melt rheology of PEAD/EVA blends: The effects of blend ratio, compatibilization, and dynamic vulcanization. **Polymer Engineering Science**. v. 50, n. 4, p. 665-676, 2010.

KHONAKDAR, H.; JAFARI, S.; YAVARI, A.; ASADINEZHAD, A.; WAGENKNECHT, U. Rheology, morphology and estimation of interfacial tension of LDPE/EVA and PEAD/EVA blends. **Polymer Bulletin**. v. 54, n. 1-2, p. 75-84, 2005.

LAARHOVEN, J. A. H. V. **Physical-chemical aspects of a coaxial sustained release device based on Poly-EVA**. Utrecht University, 2005. ISBN 9039338825.

LEE, J. Y., KWON, S. H., CHIN, I-J., CHOI, H. J. Toughness and rheological characteristics of poly(lactic acid)/acrylic core-shell rubber blends. **Polymer Bulletin**, doi:10.1007/s00289-018-2662-x, 2019.

LEIBLER, L. Nanostructured plastics: Joys of self-assembling. **Progress in polymer science**. v. 30, n. 8-9, p. 898-914, 2005.

MA, P., HRISTOVA-BOGAERDS, D. G., GOOSSENS, J. G. P., SPOELSTRA, A. B., ZHANG, Y., LEMSTRA, P. J. Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. **Europe Polymer Journal** n.48, p.146-154, 2012.

MENDES, L.; MANO, E. **Introdução a polímeros**. São Paulo. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda. 1999.

MOLY, K.; RADUSCH, H.; ANDROSH, R.; BHAGAWAN, S.; THOMAS, S. Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. **European polymer journal**. v. 41, n. 6, p. 1410-1419, 2005.

MORAIS, J. A. D.; GADIOLI, R.; DE PAOLI, M.-A. Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites: effect of impact modifier and fiber loading. **Polímeros**. v. 26, n. 2, p. 115-122, 2016.

NA, B.; ZHANG, Q.; FU, Q.; ZHANG, G.; SHEN, K. Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of PEAD/EVA blends. **Polymer**. v. 43, n. 26, p. 7367-7376, 2002.

NA, B.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; FU, Q. Orientation effects on the deformation and fracture properties of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate (PEAD/EVA) blends. **Polymer International**, v. 53, n. 8, p. 1078-1086, 2004.

NGA, P. T. H., HOA, L. T. M., WEI, Z. X. Effect of Ethylene Vinyl Axetate (EVA) on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene/ EVA Blends. **Applied Mechanics and Materials**, v.889, p.223-230, 2019.

NAGARAJAN, V., MOHANTY, A. K., MISRA, M. Blends of polylactic acid with thermoplastic copolyester elastomer: Effect of functionalized terpolymer type on reactive toughening. **Polymer Engineering and Science**, n.58, v.3, p.280-290, 2018.

NEWMAN, S. Rubber modification of plastics. In: (Ed.). **Polymer Blends, Volume 2**: Elsevier, 1978. p. 63-89.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174, 2006.

PEACOCK, A. **Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications**. CRC Press, 2000. ISBN 1482295466.

RAJAN, A.; UPADHYAYA, P.; CHAND, N.; KUMAR, V. Effect of nanoclay on the thermal properties of compatibilized ethylene vinyl acetate copolymer/high-density polyethylene blends. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 5, p. 650-662, 2014.

RAY, I.; KHASTGIR, D. Correlation between morphology with dynamic mechanical, thermal, physicomechanical properties and electrical conductivity for EVA-LDPE blends. **Polymer**, v. 34, n. 10, p. 2030-2037, 1993.

ROBESON, L. **Polymer blends: a comprehensive review**. 2007. **Munich: Hanser**, 2007.

ROEDER, J.; OLIVEIRA, R.; BECKER, D.; GONÇALVES, M.; SOLDI, V.; PIRES, A. Compatibility effect on the thermal degradation behaviour of polypropylene blends with polyamide 6, ethylene propylene diene copolymer and polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 481-487, 2005.

SAVINI, G.; ORÉFICE, R. L. Toughening high density polyethylene submitted to extreme ambient temperatures. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 5, p. 79, 2017.

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**, n.129, v.4, p.2103-2111, 2013.

SHI, X., JIN, J., CHEN, S., ZHANG J. Multiple melting and partial miscibility of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends. **Journal Applied Polymer Science**, n.113 v. 5, p.:2863-2871, 2009.

SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L. Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

TAKIDIS, G.; BIKIARIS, D.; PAPAGEORGIOU, G.; ACHILIAS, D.; SIDERIDOU, I. Compatibility of low-density polyethylene/poly (ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 3, p. 841-852, 2003.

TRUNG, T. H., HUYNH, M. D., CONG, D. V., GIANG, N. V. Mechanical Properties and flame resistance of composite based on high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blend and novel organically modified waste gypsum. **Vietnam Journal of Science and Technology**, n.56 (3B), p.87-95, 2018.

UTRACKI, L. A. **Commercial polymer blends**. Springer Science & Business Media, 2013.

UTRACKI, L. A.; FAVIS, B. **Polymer alloys and blends**. Marcel Dekker: New York, 1989.

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

WALSH, D.; ROSTAMI, S. The miscibility of high polymers: the role of specific interactions. In: (Ed.). **Key Polymers Properties and Performance**: Springer, 1985. p. 119-169.

ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ANDRADE, M. Z.; FERREIRA, C. A. Caracterização de resíduos de Copolímeros de Etileno-acetato de vinila-EVA. **Polímeros : ciência e tecnologia**, 2005.

ZHANG, X.; YANG, H.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Influence of crosslinking on crystallization, rheological, and mechanical behaviors of high density polyethylene/ethylene-vinyl acetate copolymer blends. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, v. 54, n. 12, p. 2848-2858, 2014.

ZHIKUAN, C. Aspects of Thermodynamics of Polymer Mixtures. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 5, n. 3, p. 175-185, 1987.

APÊNDICES

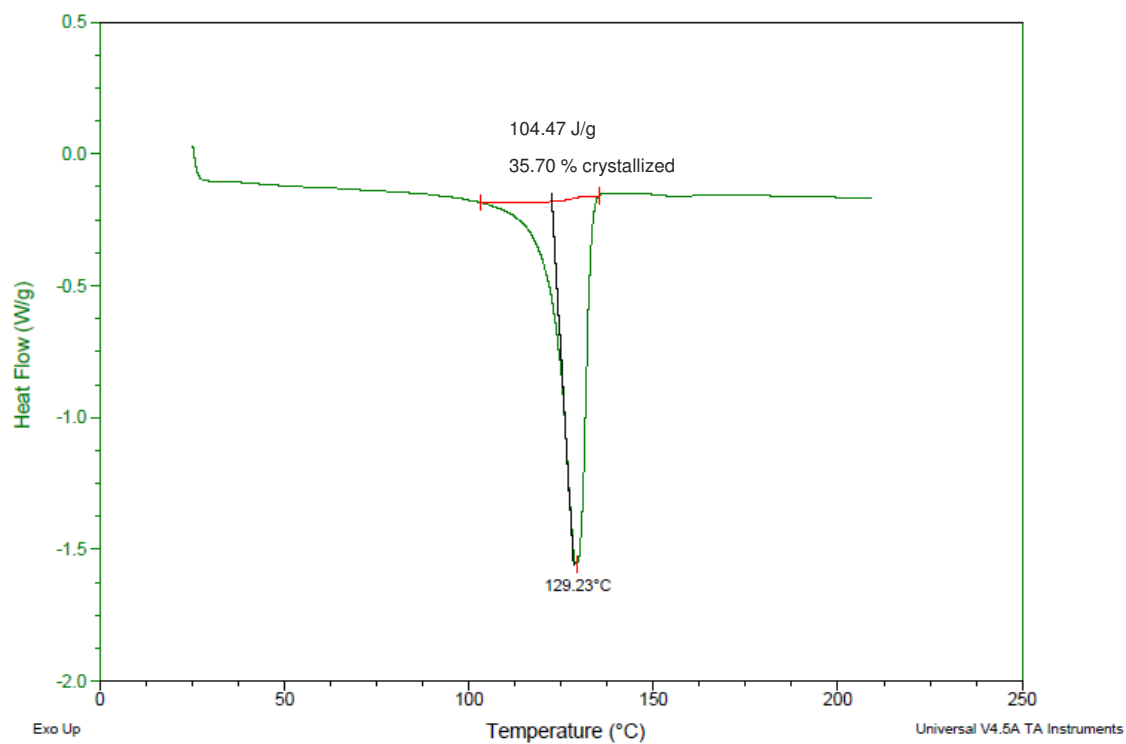
APÊNDICE A – Resultados obtidos dos ensaios de DSC.

100BioPE

Sample: 100BioPE
Size: 5.7000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\PE
Operator: PC
Run Date: 26-Jul-2017 13:43
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

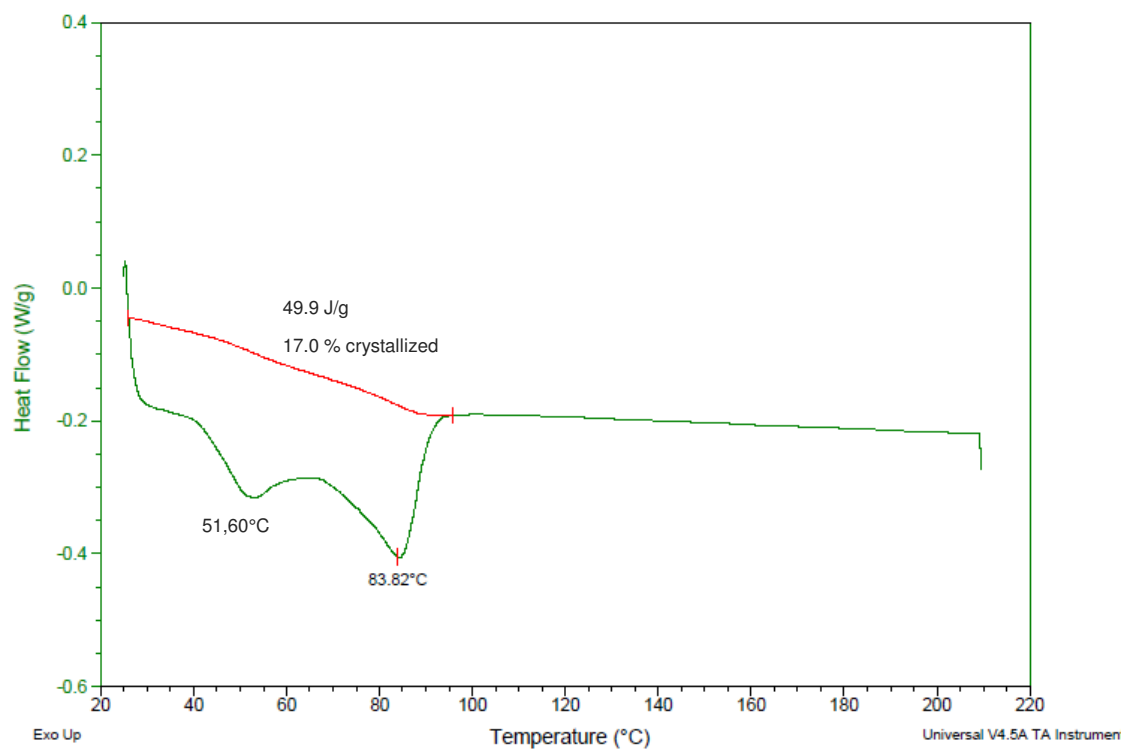


100EVA19

Sample: 100EVA19
Size: 5.0000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\ISPE
Operator: Aline
Run Date: 22-Aug-2017 09:46
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

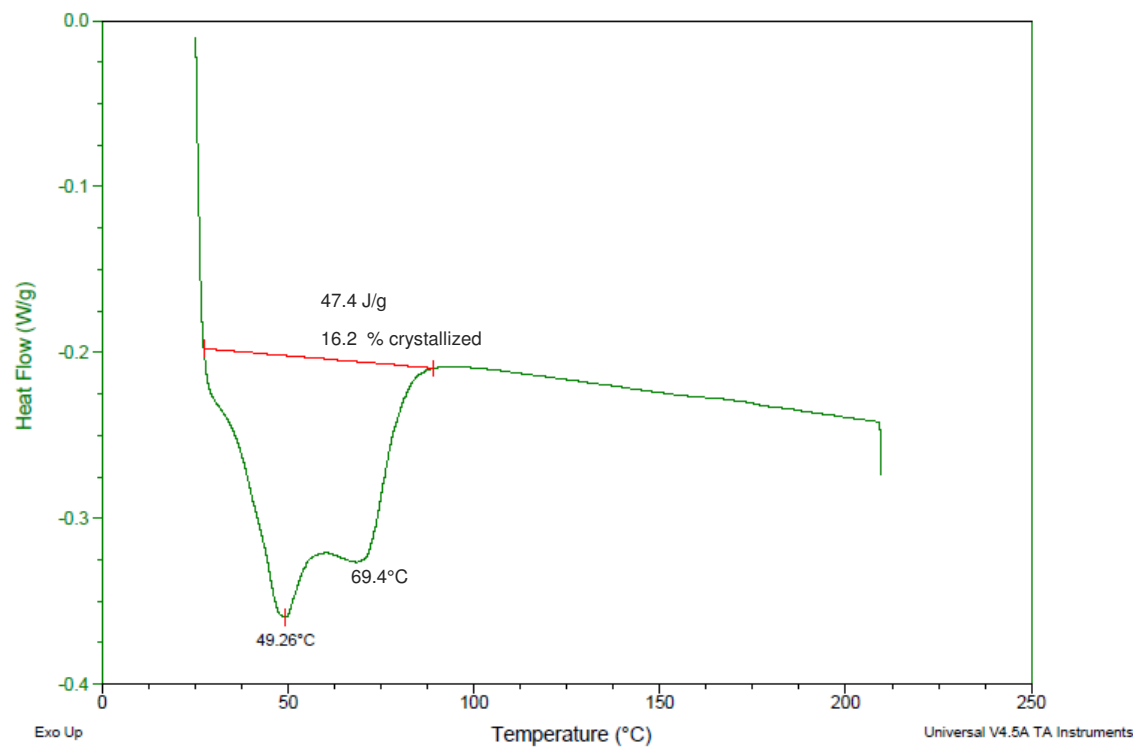


100EVA28

Sample: 100EVA28
Size: 5.3000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\HM
Operator: Aline
Run Date: 22-Aug-2017 08:43
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

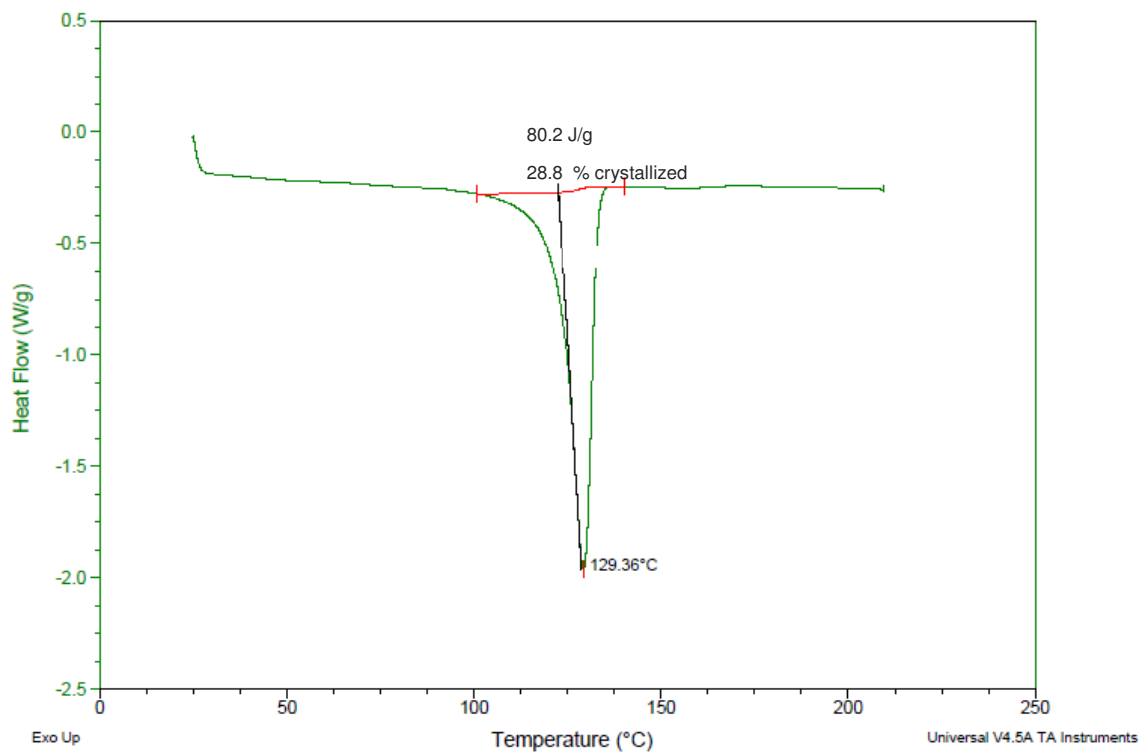


5EVA19

Sample: 5EVA19
Size: 5.3000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\95PE 5SPE
Operator: Aline
Run Date: 24-Aug-2017 09:07
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

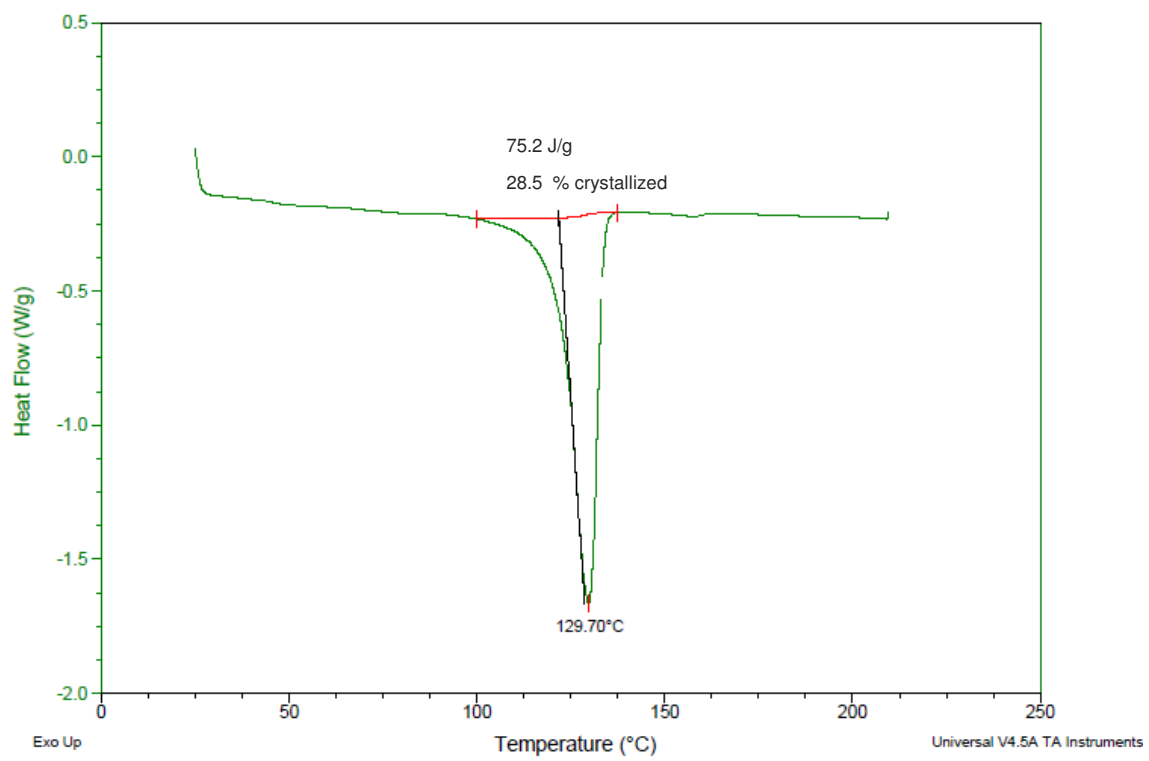


10EVA19

Sample: 10EVA19
Size: 5.8000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\90PE 10SPE
Operator: PC
Run Date: 02-Aug-2017 14:53
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

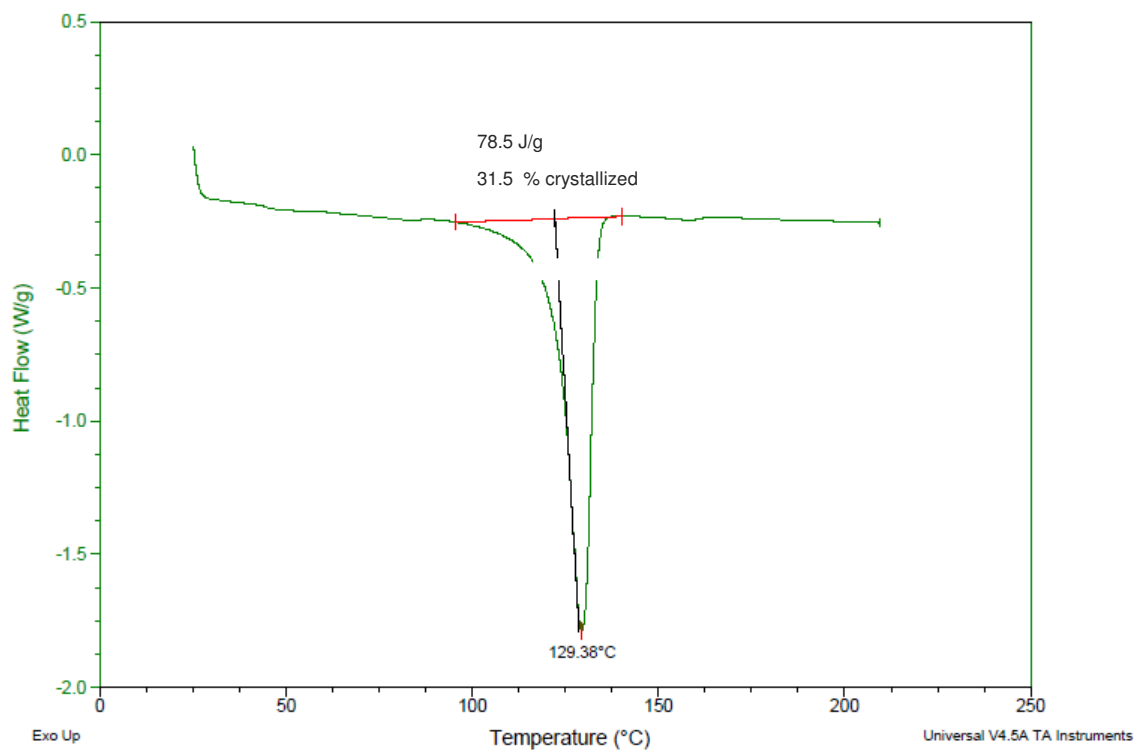


15EVA19

Sample: 15EVA19
Size: 5.9000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\85PE 15SPE
Operator: PC
Run Date: 04-Aug-2017 10:31
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

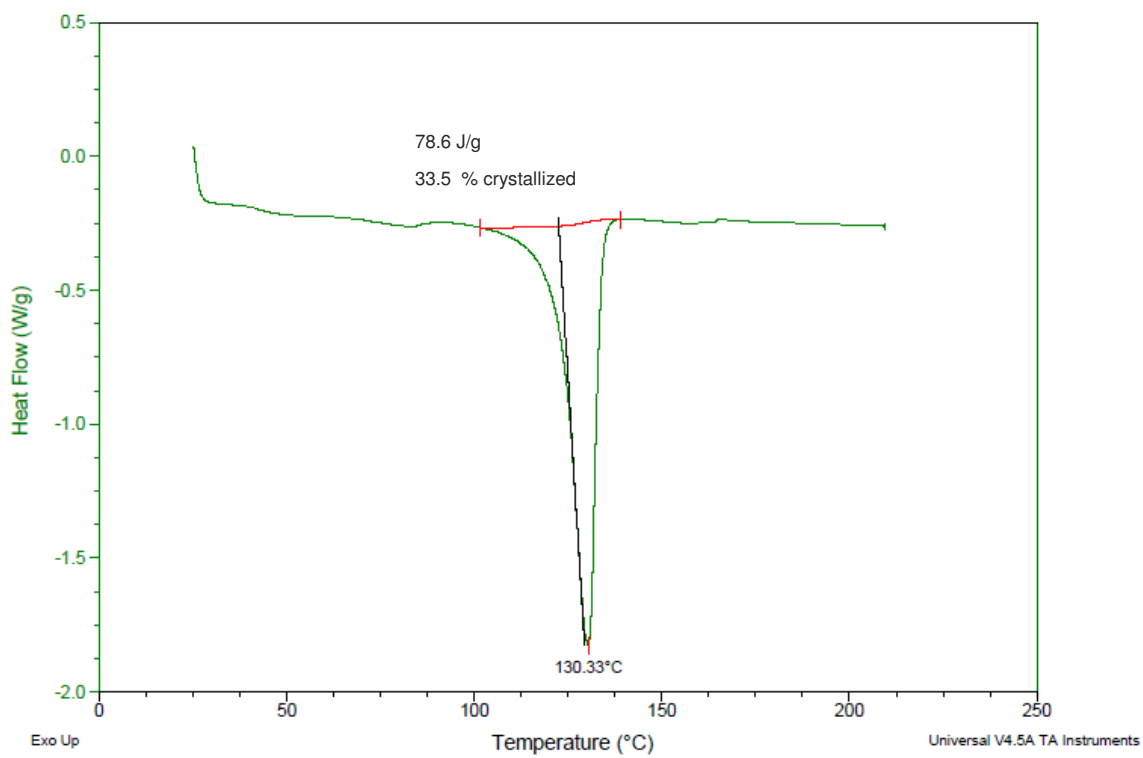


20EVA19

Sample: 20EVA19
Size: 5.8000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\80PE 20SPE
Operator: PC
Run Date: 02-Aug-2017 16:13
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

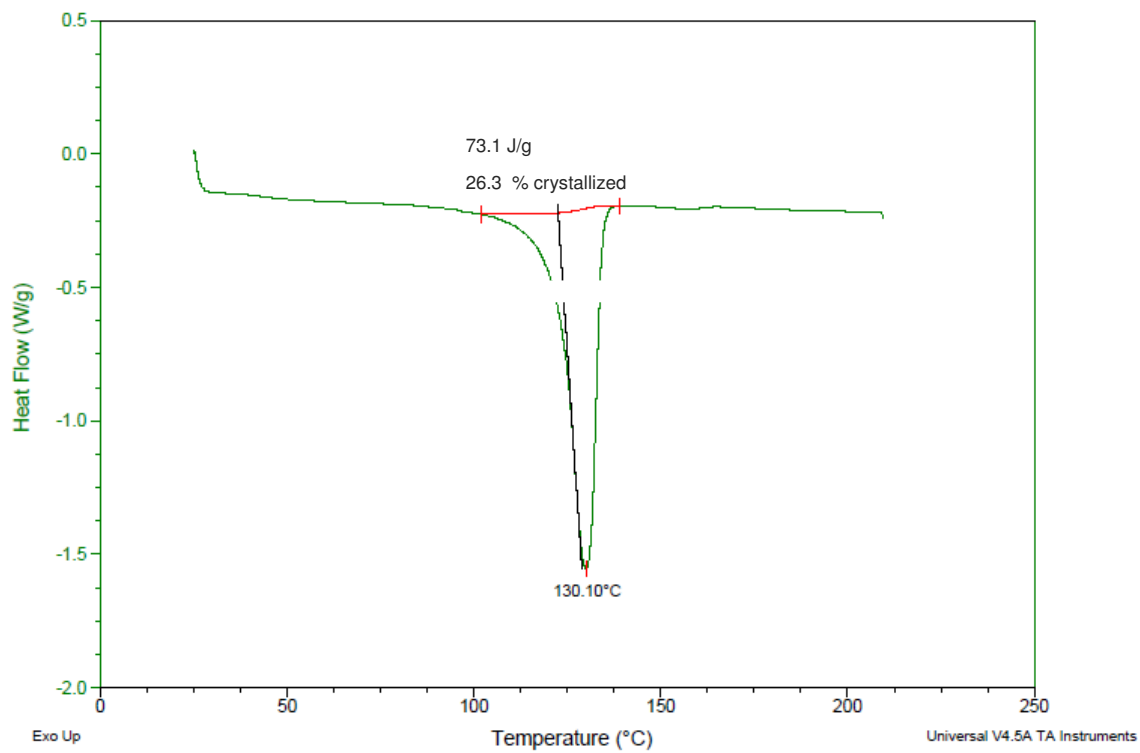


5EVA28

Sample: 5EVA28
Size: 5.5000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\95PE 5HM
Operator: PC
Run Date: 02-Aug-2017 09:33
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

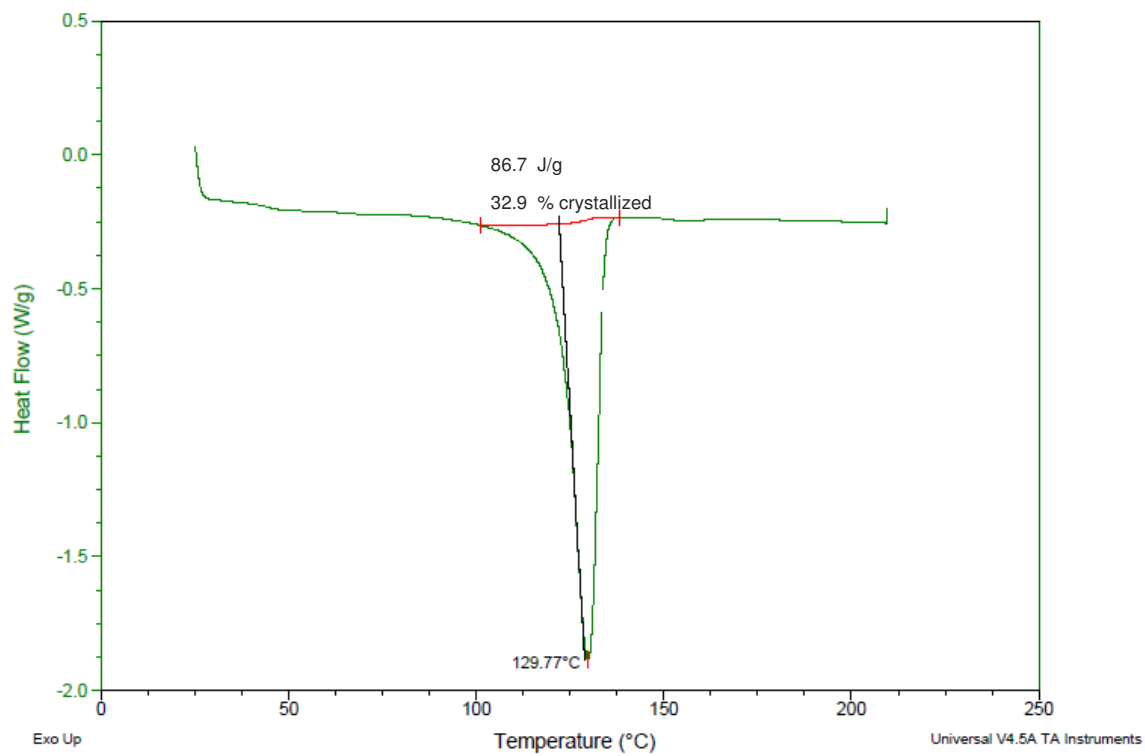


10EVA28

Sample: 10EVA28
Size: 5.4000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\90PE 10HM
Operator: PC
Run Date: 01-Aug-2017 17:31
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

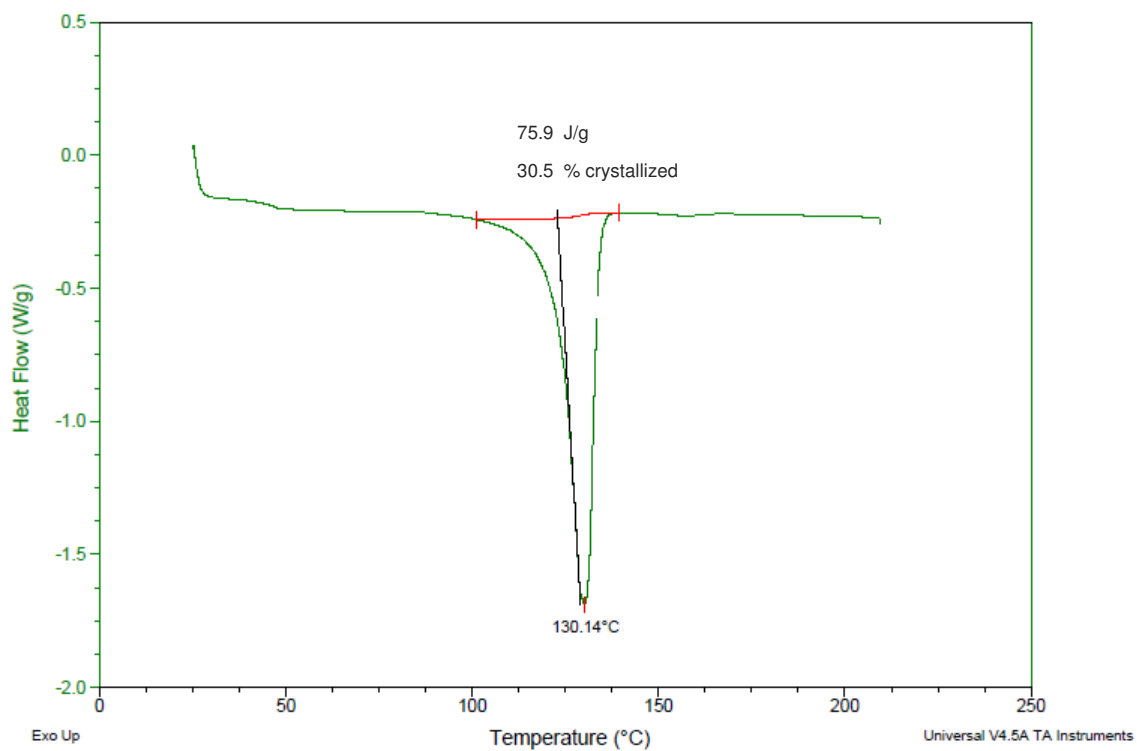


15EVA28

Sample: 15EVA28
Size: 5.3000 mg
Method: Method

DSC

File: D:\Doutorado\DSC\85PE 15HM
Operator: PC
Run Date: 01-Aug-2017 16:01
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124

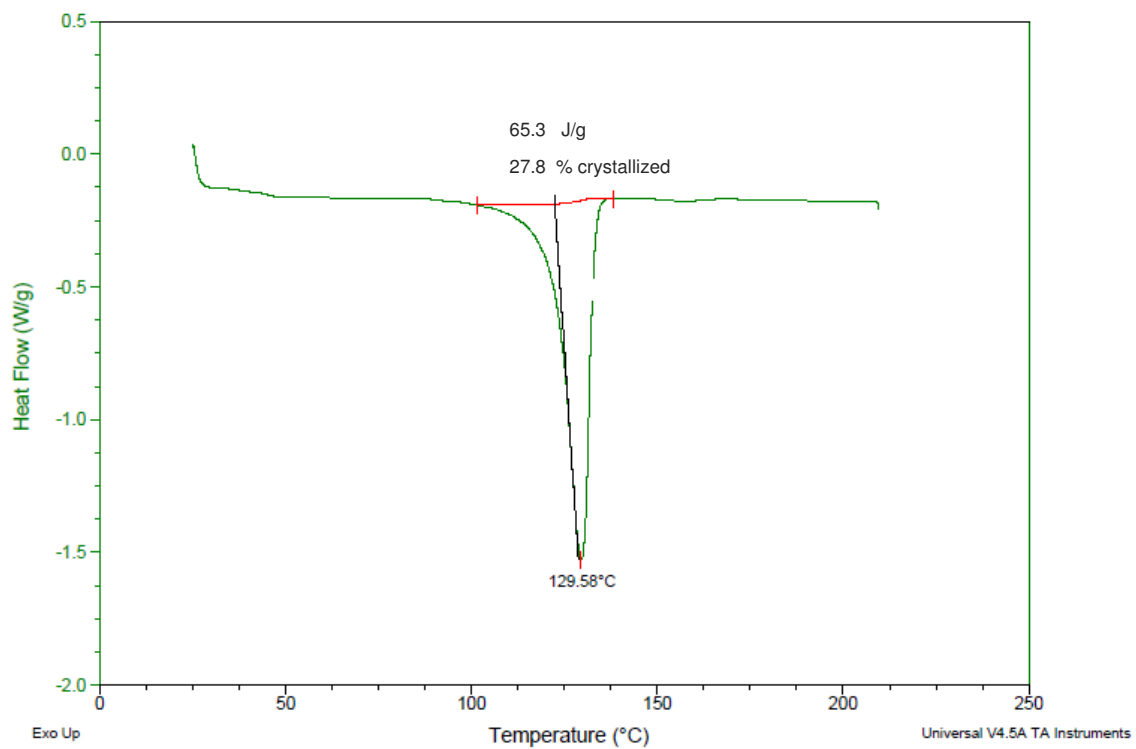


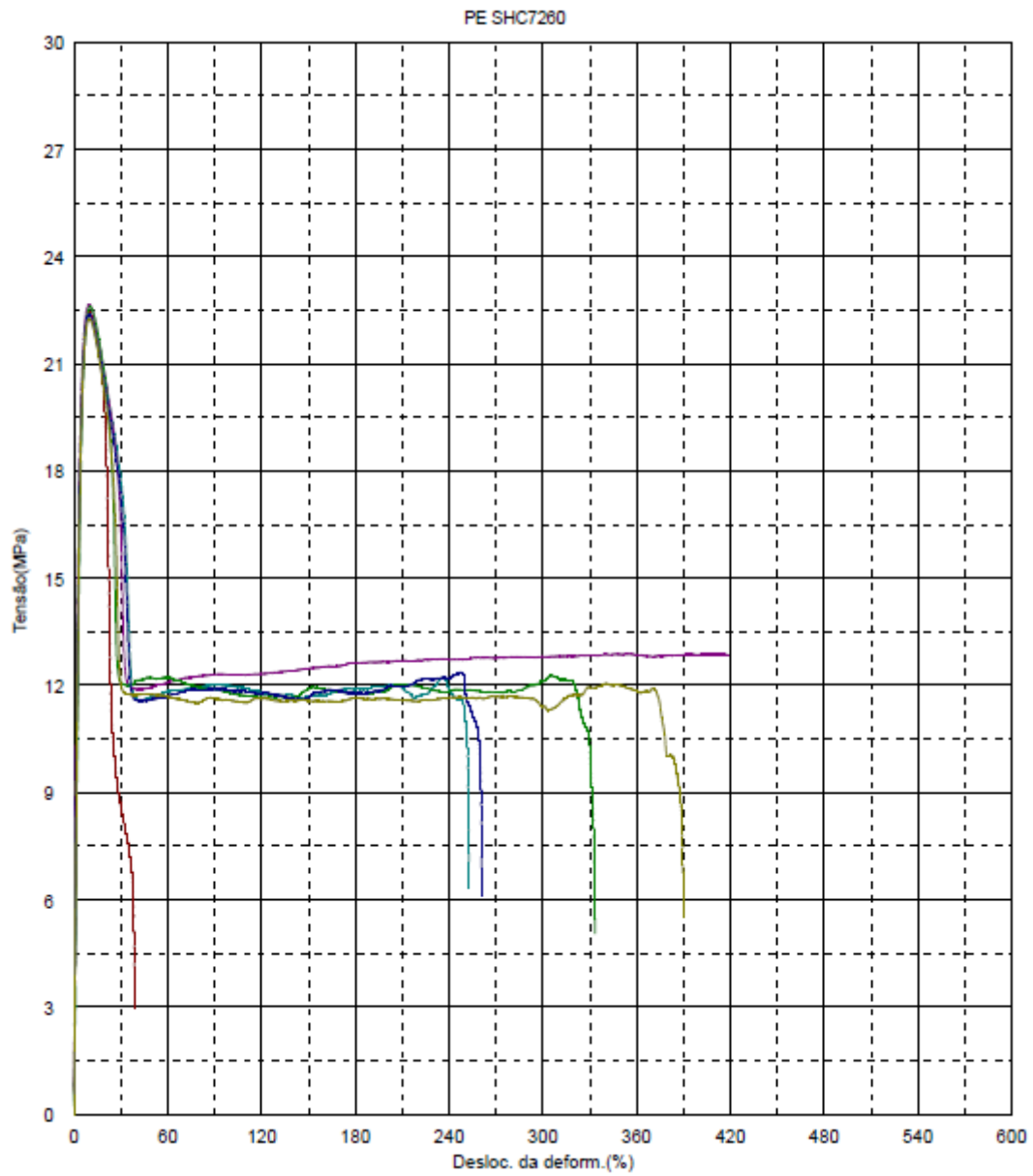
20EVA28

Sample: 20EVA28
Size: 5.3000 mg
Method: Method

DSC

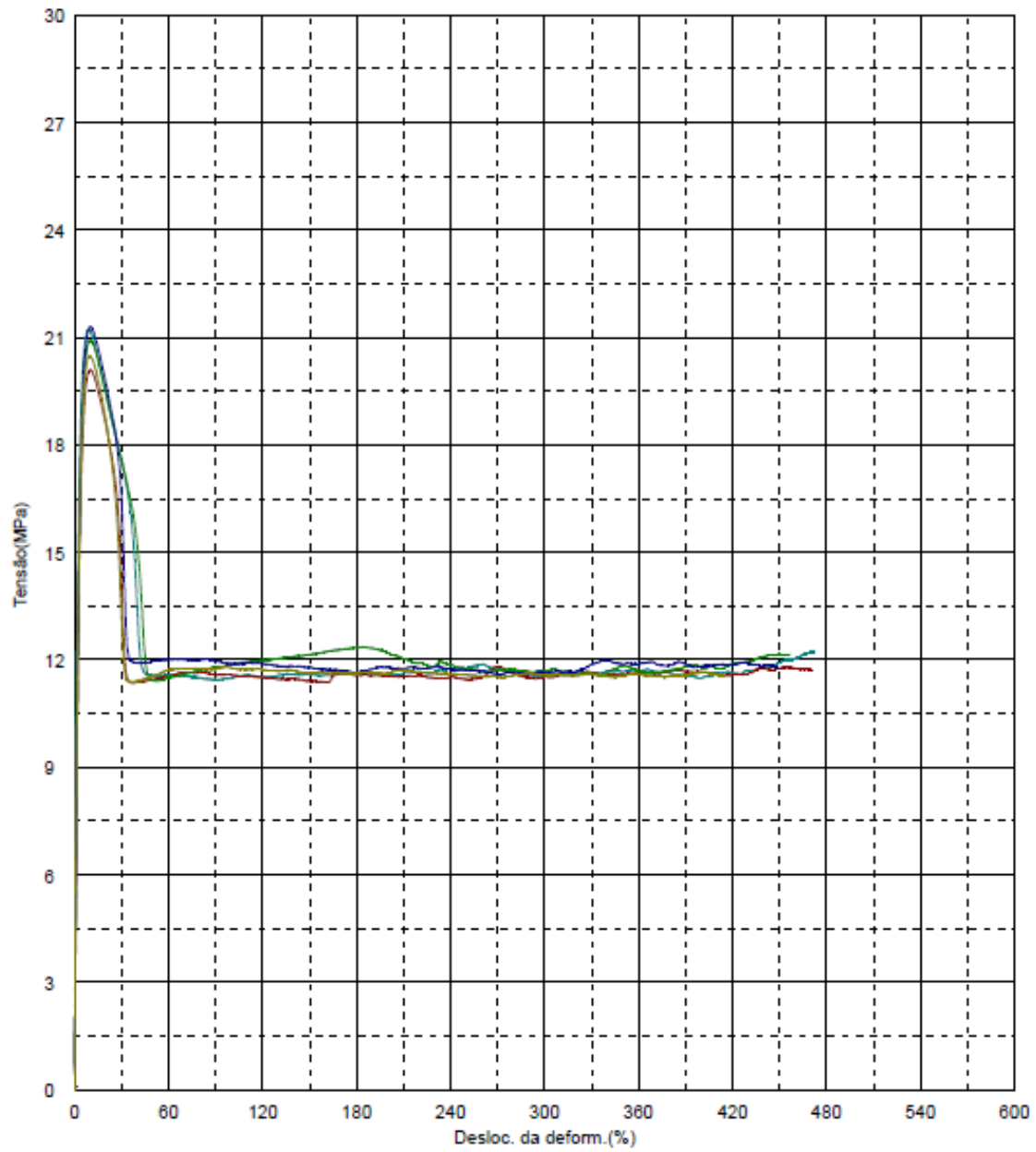
File: D:\Doutorado\DSC\80PE 20HM
Operator: PC
Run Date: 01-Aug-2017 15:10
Instrument: DSC Q20 V24.11 Build 124



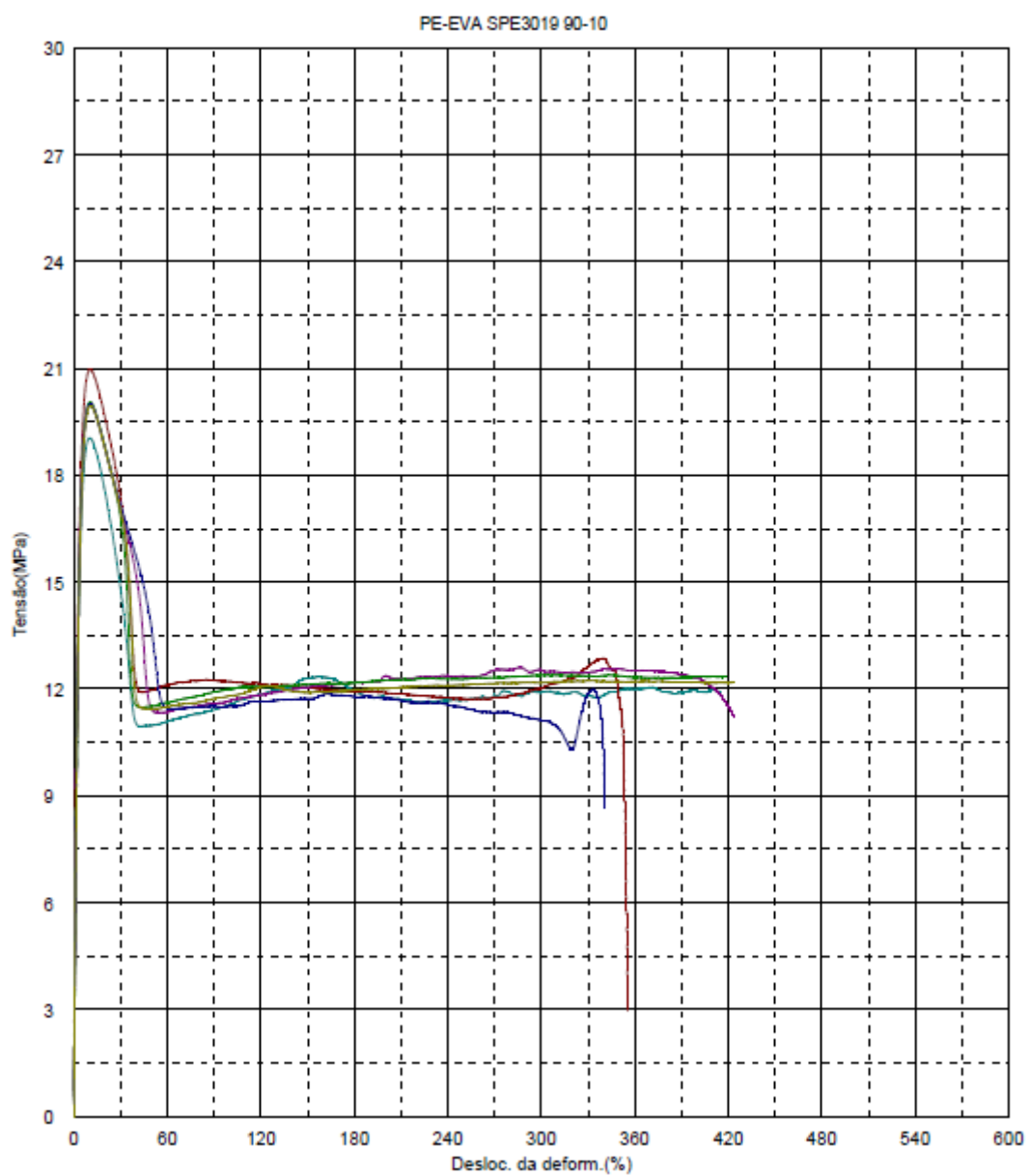
APÊNDICE B – Resultados obtidos do ensaio de tração.**100BioPE**

5EVA19

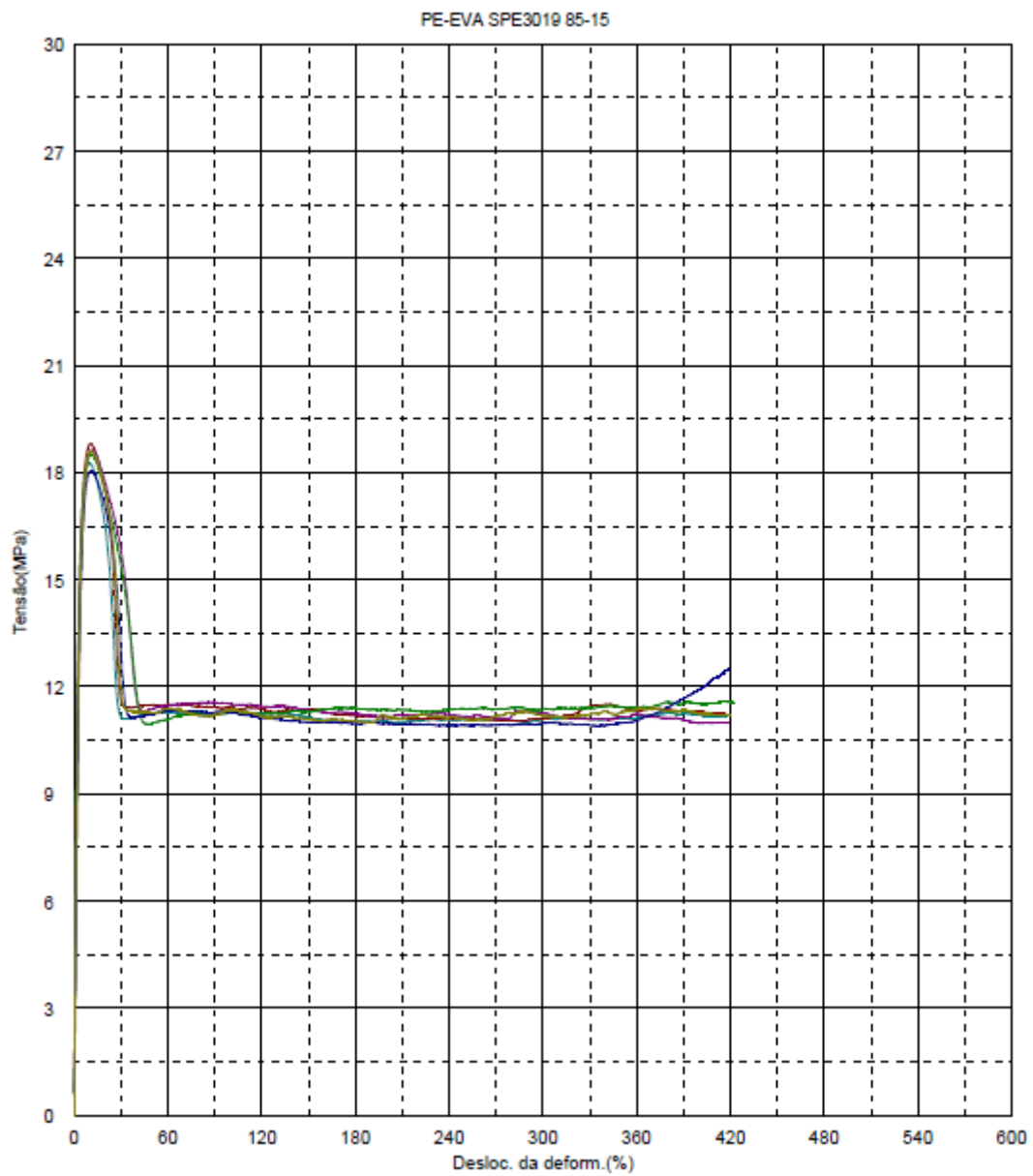
PE-EVA SPE3019 95-05



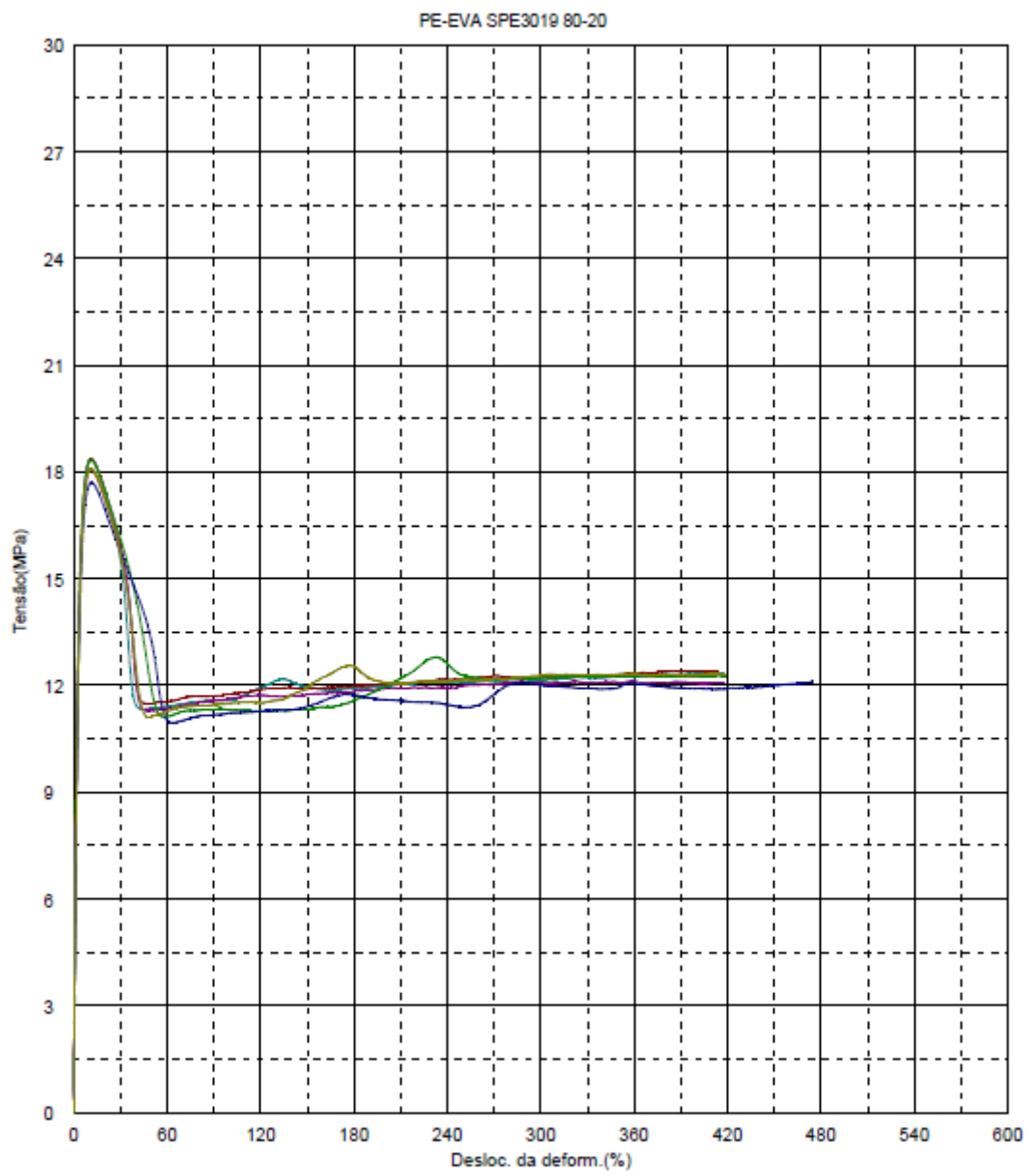
10EVA19



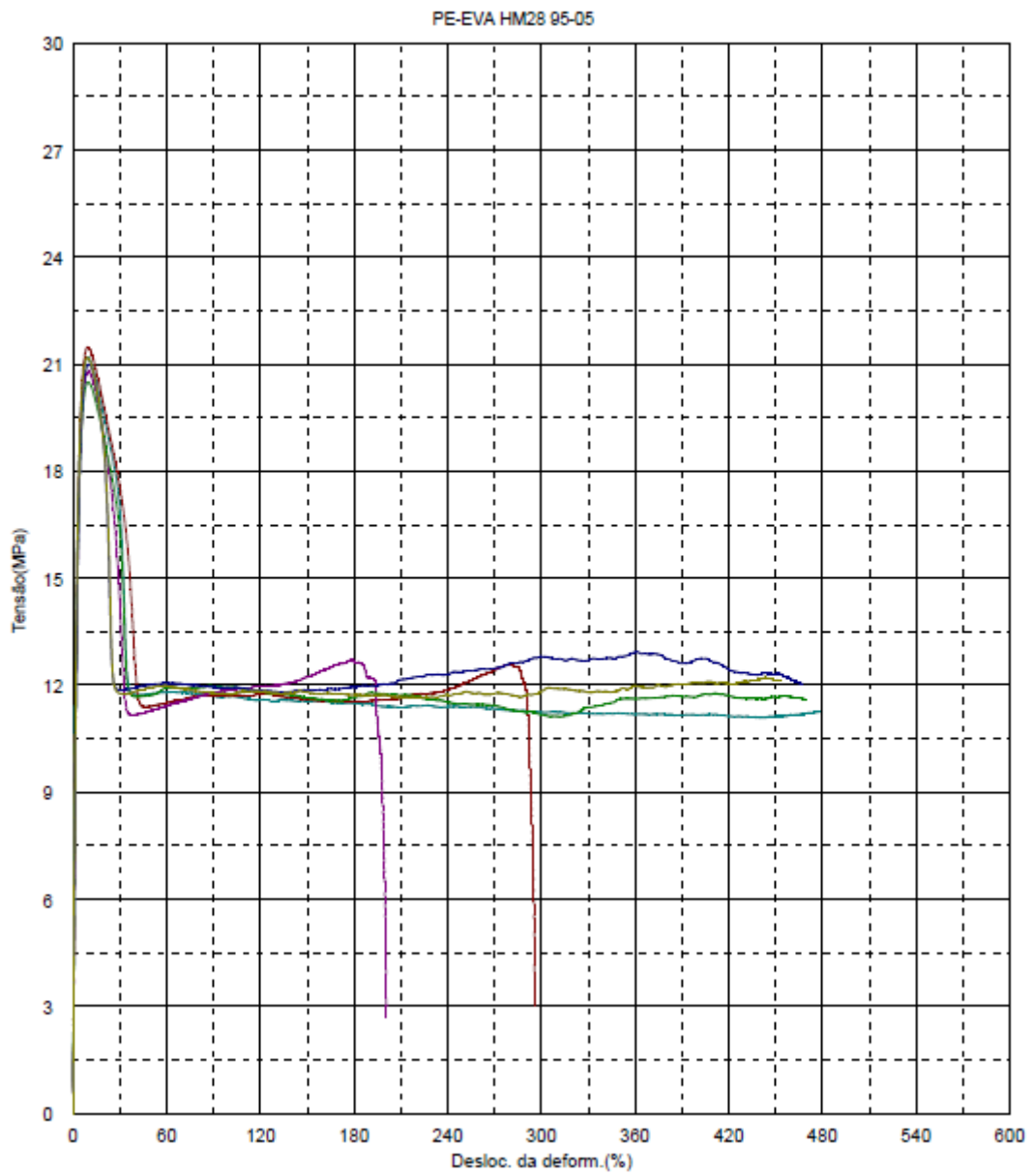
15EVA19



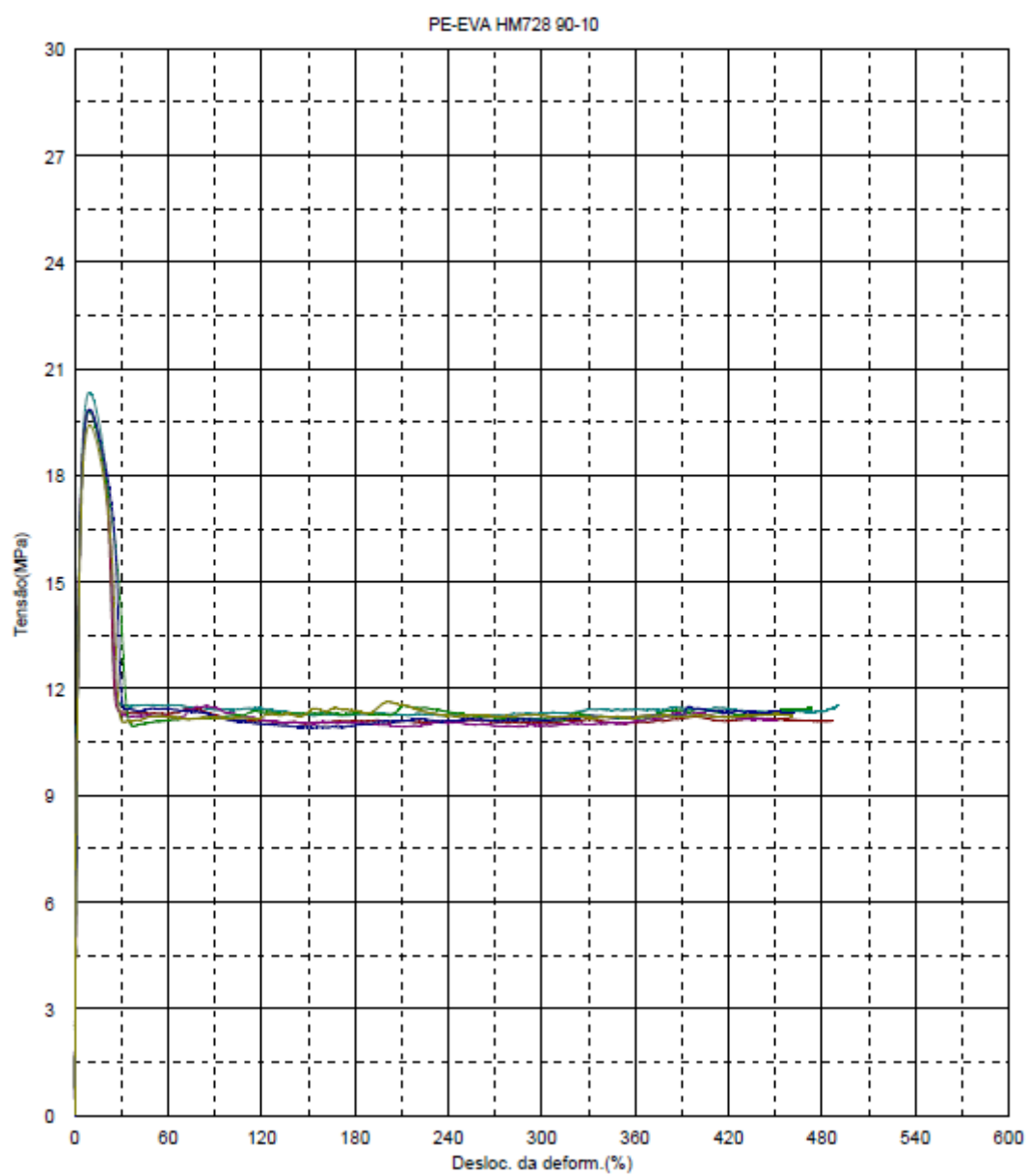
20EVA19

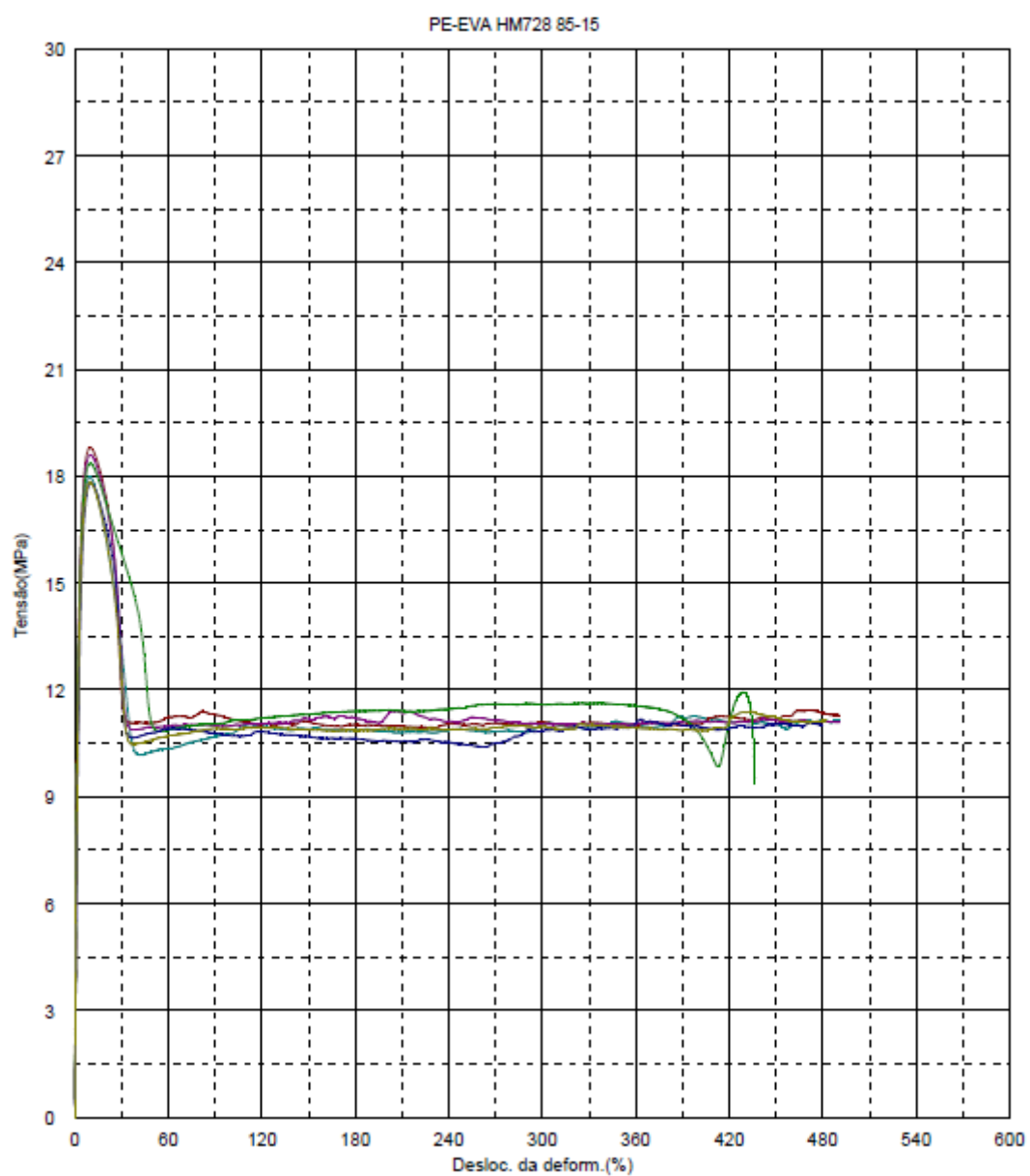


5EVA28

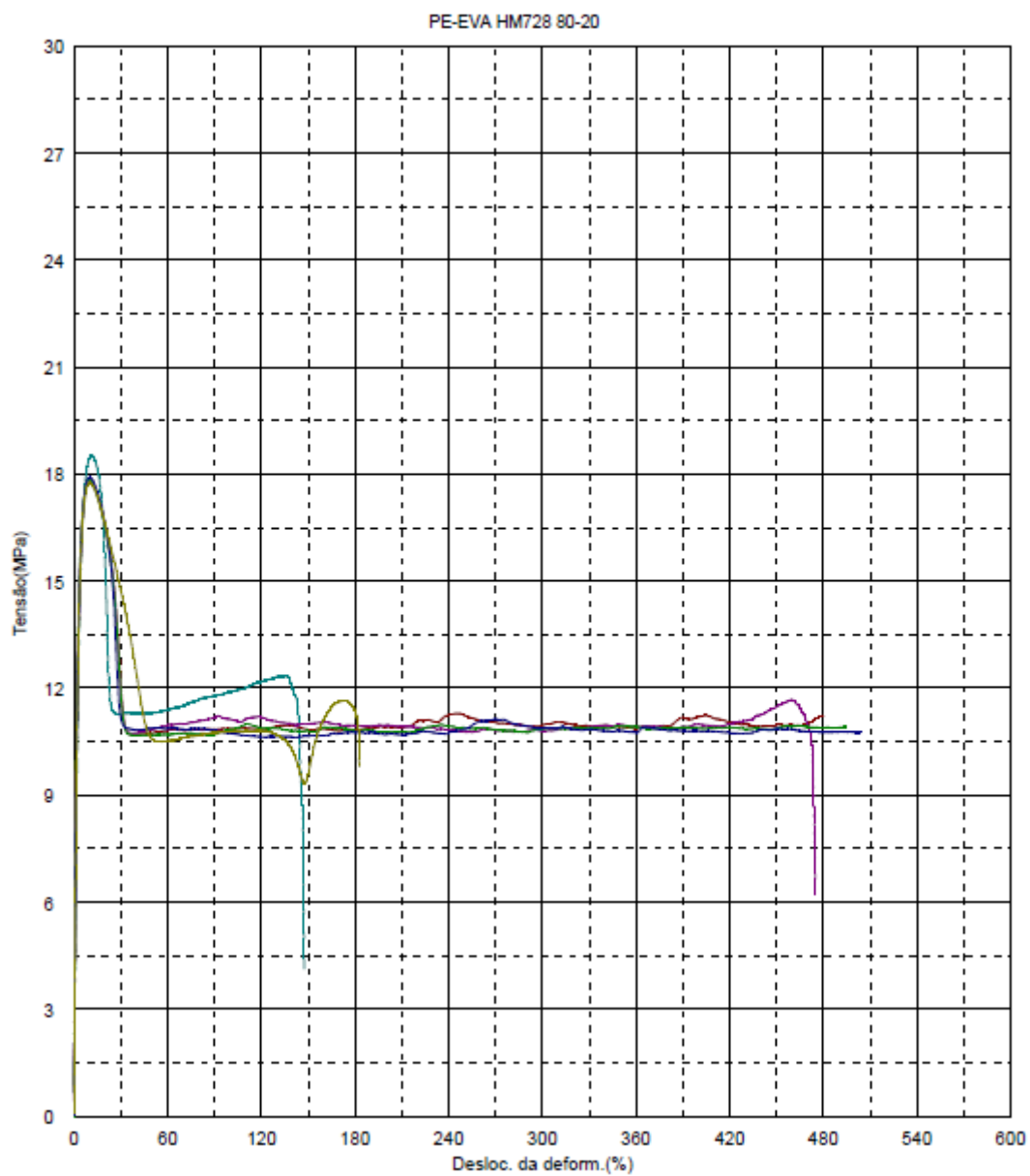


10EVA28

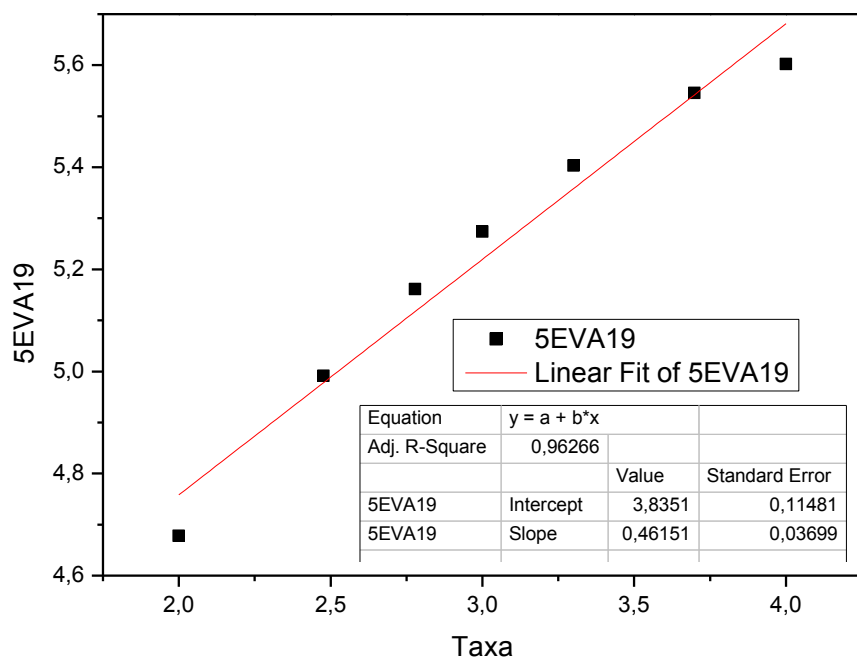
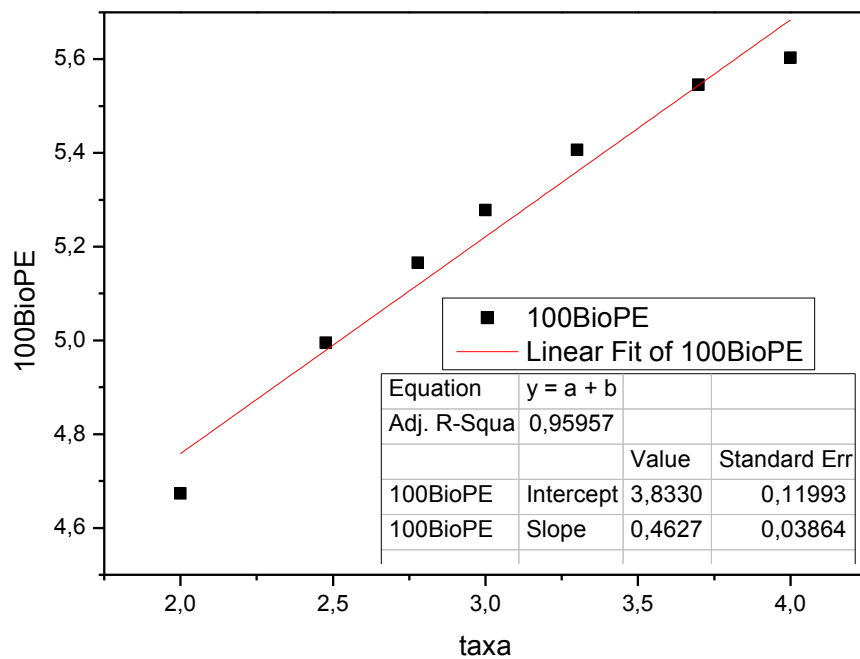


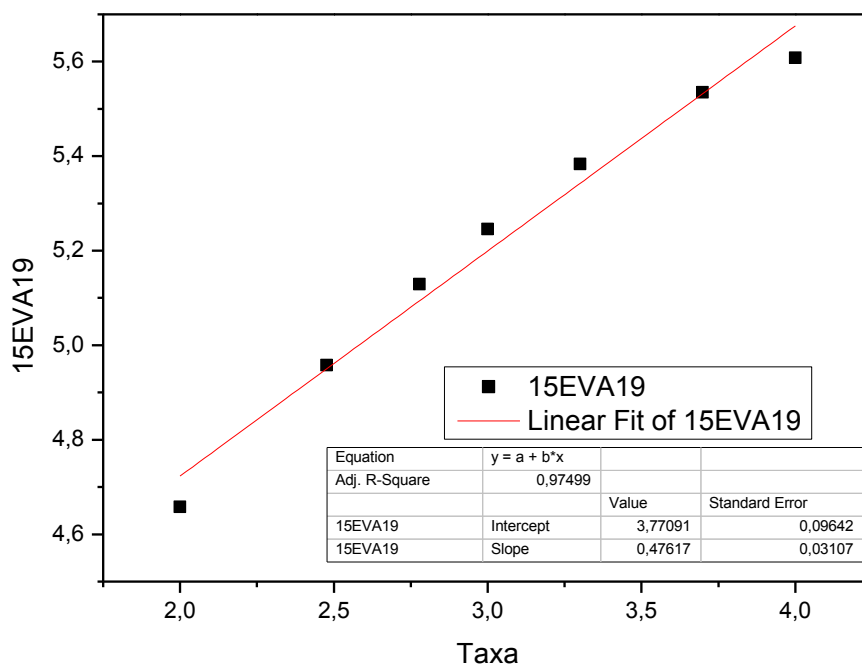
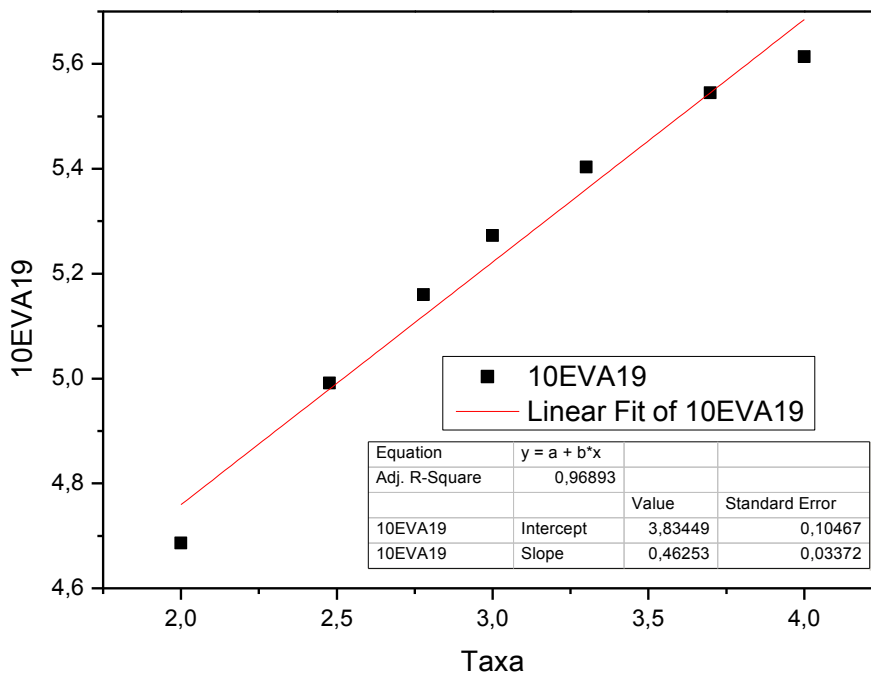
15EVA28

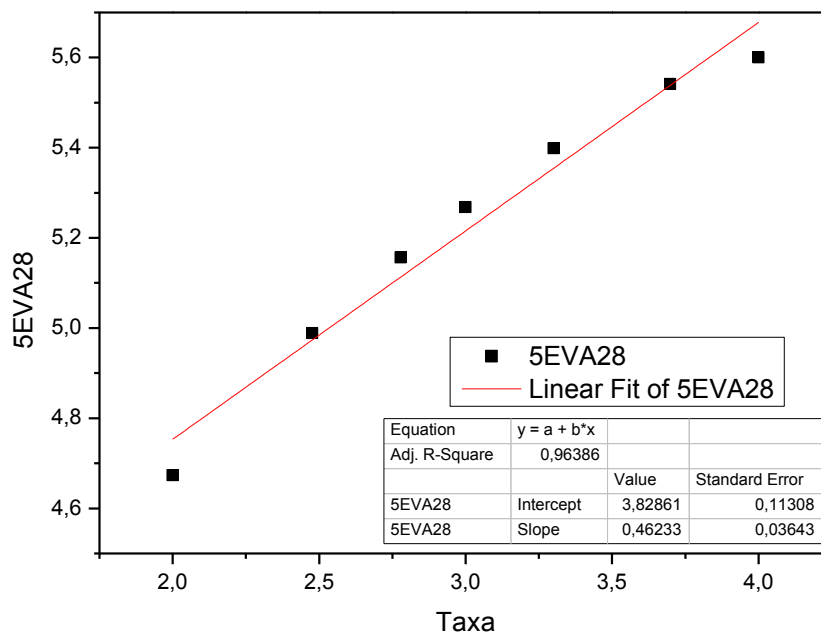
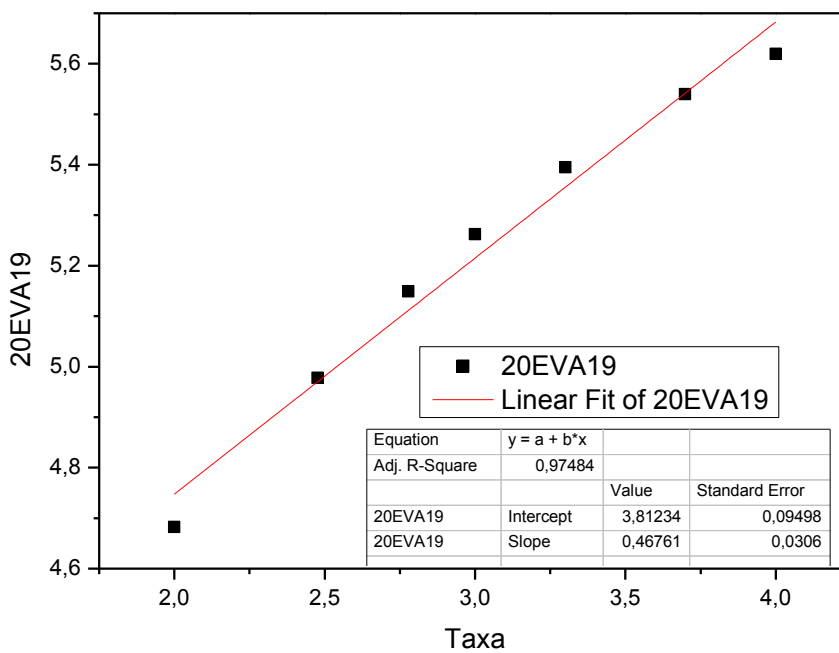
20EVA28

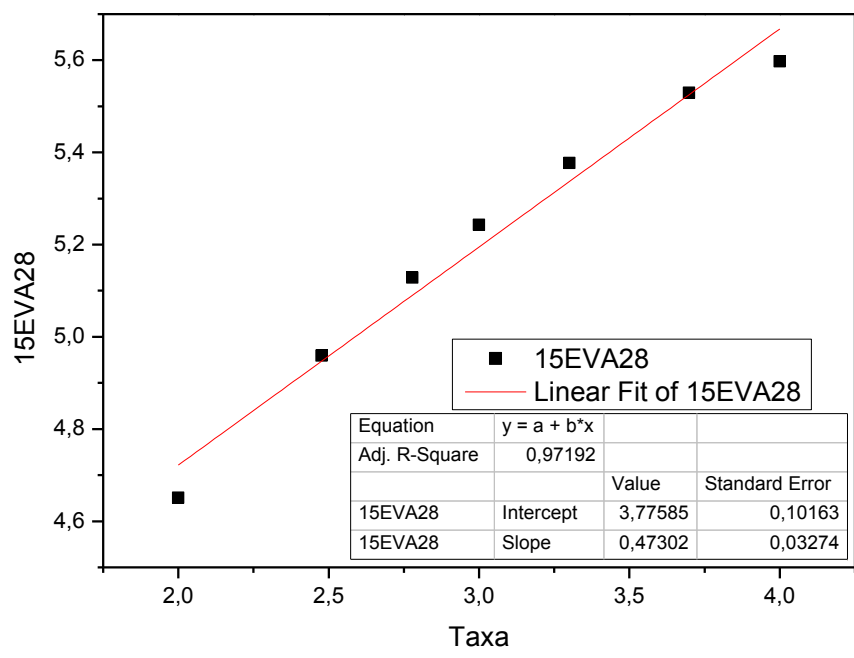
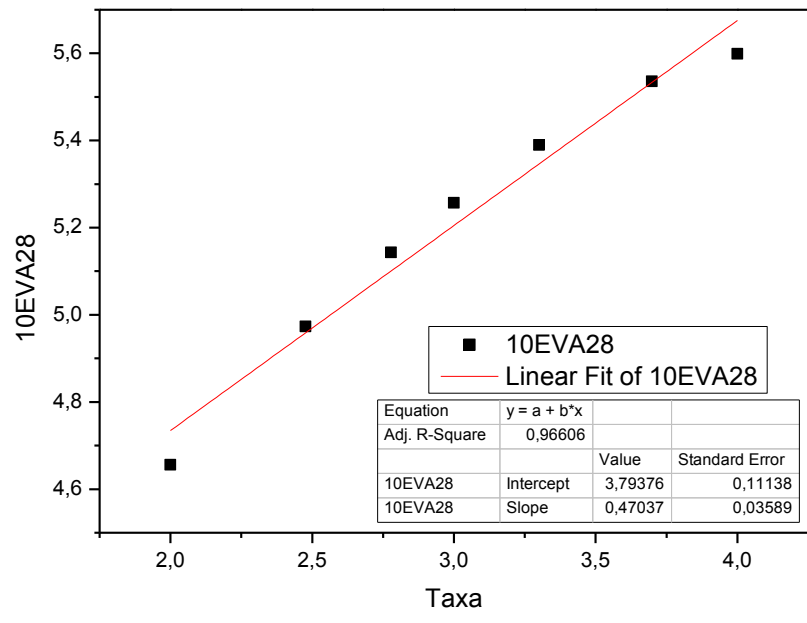


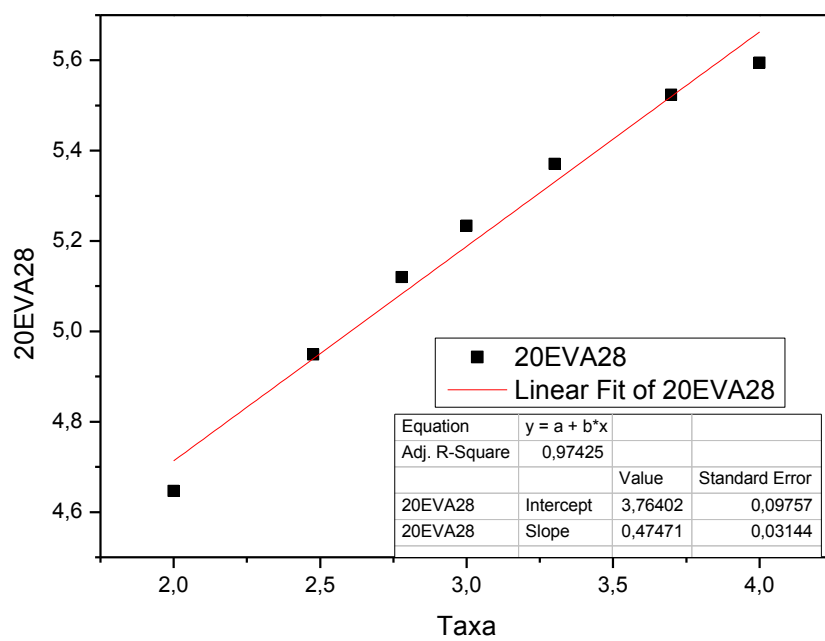
APÊNDICE C – Resultados obtidos na linearização das curvas de fluxo.











ANEXO

ANEXO A – Ficha Técnica do Polietileno – BioPE



Folha de Dados

Revisão 3 (Dez / 17)

Polietileno de Alta Densidade SHC7260

Descrição:

A resina SHC7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Possui densidade, dureza e rigidez elevados. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência à deformação. Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

Aplicações:

Brinquedos, Capacetes de segurança, Embalagem para Cosméticos, Embalagem para Produtos Farmacêuticos, Industrial, Páletes, Tampas, Utilidades Domésticas

Processos:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|----------------------------------|--------|-------------------|---------|
| Índice de fluidez (190°C/2,16kg) | D 1238 | g/10 min | 7.2 |
| Densidade | D 792 | g/cm ³ | 0.959 |

Propriedades Típicas - Placa:

Propriedades de Referência de Placa

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|---|---------|----------|---------|
| Alongamento no Escoamento | D 638 | % | 7.5 |
| Resistência à Tração no Escoamento | D 638 | MPa | 29 |
| Módulo de Flexão Secante a 1% (b) | D 790 | MPa | 1375 |
| Dureza Shore D | D 2240- | - | 63 |
| Resistência ao Impacto Izod (b) | D 256 | J/m | 35 |
| Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental - Placa 2 mm/entalhe 0,3 mm/50 °C/100% Igepal (a) | D 1693 | h/F50 | - |
| Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa (b) | D 648 | °C | 74 |
| Temperatura de Amolecimento Vicat a 10N | D 1525 | °C | 126 |

As propriedades típicas se referem ao valor médio dos resultados da propriedade obtidos em nossos laboratórios. Corpos de prova moldados por compressão pelo método ASTM D 4703. Ensaios realizados em placas de: a) 2mm, b) 3mm, c) Placa rotomoldada, temperatura do ensaio: -40°C

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- 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 FISPO - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25087-34-7.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.

ANEXO B – Ficha Técnica do Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA19



Folha de Dados
Revisão 3 (Dez / 17)

Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila 3019PE

Descrição:

Resina semi-amorfa com médio teor de Acetato de Vinila, facilmente reticulável, boa compatibilidade com diferentes termoplásticos e cargas inorgânicas.

Apresenta elasticidade e elevada resistência à quebra sob tensão ambiental, flexibilidade e resistência à fadiga.

Aplicações:

Adesivos Hot Melt, Filmes, Mistura com polietilenos, Placas expandidas para a indústria de calçados, brinquedos e brindes

Processos:

Expandidos, Extrusão de Filmes - Uso Geral, Hot Melt

Propriedades de Controle:

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|----------------------------------|-------------|----------|---------|
| Índice de fluidez (190°C/2,16kg) | D 1238 | g/10 min | 2,5 |
| Teor de Acetato de Vinila | Braskem (1) | % | 19,0 |

Propriedades Típicas - EVA:

Propriedades de Placa (a)

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|---|----------------|-------------------|---------|
| Densidade | D 1505 / D 792 | g/cm ³ | 0,940 |
| Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental (b) | D 1693 | h/F50 | >300 |
| Dureza | D 2240 | Shore A / D | 90 / 30 |
| Ponto de Fusão | D 3418 | °C | 86 |
| Ponto de amolecimento Vicat - 10 N | D 1525 | °C | 60 |

(1) Método Braskem - Disponível na Gerência de Desenvolvimento e Assistência Técnica (a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703. (b) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal, 50°C.

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- 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 CAS: 25087-34-7.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.

ANEXO C – Ficha Técnica do Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila – EVA28



Folha de Dados

Revisão 4 (Dez / 17)

Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM728

Descrição:

Resina semi-amorfa com alto teor de Acetato de Vinila, médio peso molecular e boa compatibilidade com outras resinas e em blendas com termoplásticos, para melhorar a resistência à quebra sob tensão ambiental, resistência ao impacto e à fragilidade a baixas temperaturas. Aditivado com antioxidante.

Aplicações:

Adesivos Hot Melt, Expandidos, Placas expandidas

Processos:

Expandidos, Hot Melt, Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|----------------------------------|-------------|----------|---------|
| Índice de fluidez (190°C/2,16kg) | D 1238 | g/10 min | 6 |
| Teor de Acetato de Vinila | Braskem (1) | % | 28.0 |

Propriedades Típicas - EVA:

Propriedades de Placa (a)

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|---|----------------|-------------------|---------|
| Densidade | D 1505 / D 792 | g/cm ³ | 0.950 |
| Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental (b) | D 1693 | h/F50 | >300 |
| Dureza | D 2240 | Shore A / D | 80 / 25 |
| Ponto de Fusão | D 3418 | °C | 77 |
| Ponto de amolecimento Vicat - 10 N | D 1525 | °C | 49 |

(1) Método Braskem - Disponível na Gerência de Desenvolvimento e Assistência Técnica (a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703. (b) Ensaio realizado em placa de 2 mm, 100% Igepal, 50°C.

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- 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 CAS: 25087-34-7.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.