



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



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PEAD UTILIZANDO COMO CARGA UM  
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL: QUITOSANA

Poliana dos Santos Silva

Campina Grande  
Agosto/2013

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PEAD UTILIZANDO COMO CARGA UM  
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL: QUITOSANA

Poliana dos Santos Silva

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

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva  
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo  
Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande  
Agosto/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586d Silva, Poliana dos Santos.  
Desenvolvimento de compósitos PEAD utilizando como carga um polímero biodegradável: quitosana / Poliana dos Santos Silva. – 2013.  
59 f. : il. color.

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

"Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva, Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo".

Referências.

1. Compósitos. 2. PEAD. 3. Quitosana. I. Silva, Suédina Maria de Lima. II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

CDU 678.686(043)

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEAD UTILIZANDO COMO  
CARGA O POLÍMERO BIOGRADÁVEL QUITOSANA.**

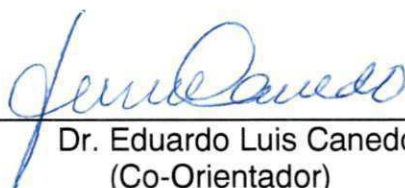
**Poliana dos Santos Silva**

Tese Aprovada em 27/08/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



---

Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Eduardo Luis Canedo  
(Co-Orientador)  
UFCG



---

Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho  
(Examinadora Interna)  
UAEMa/UFCG



---

Dr<sup>a</sup>. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora da UFCG

*Aos meus pais, pelo incentivo em todos os momentos desta caminhada, tornando possível a realização de mais uma conquista profissional.*

*Ao meu esposo, pelo amor, companheirismo e força em todos os momentos da minha vida.*

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).

## AGRADECIMENTOS

*A minha família, em especial Severina e Sandra pela constante lição de vida, exemplo de perseverança e por ensinar-me a lutar sempre pelos meus objetivos.*

*Aos professores Suédina Maria de Lima Silva e Eduardo Luís Canedo pela orientação neste trabalho e pelos ensinamentos ministrados.*

*A Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção que sempre me dispensou.*

*Aos colegas da graduação em especial Juliana e Ruth pelo constante aprendizado durante o nosso convívio.*

*Aos voluntários pelo tempo disponibilizado para a realização das análises: Kaline Rosário, Daniela, Camila Ariana, Francisco e Adiel*

*Ao Sérgio, pelo trabalho e por todas as vezes que me atendeu quando precisei.*

*A Daniela, pela orientação neste trabalho e amizade.*

*A Professora Laura Hecker de Carvalho pelos ensinamentos.*

*Aos amigos especiais, pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada: Sr. Fernandes (in memoriam), Camila Beker, Kirlyanne, Kaline e Rómulo.*

*A Maria por mais nova amizade.*

*Aos demais professores e funcionários do curso que, de uma forma ou outra, contribuíram para a esta conquista, em especial Prof. Reginaldo e Profa. Cláudia Raposo.*

*Ao professor Marcus Vinicius Lia Fook por disponibilizar os equipamentos do Certbio para que eu fizesse as caracterizações necessárias.*

*A BRASKEM pela doação do PEAD.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa.*

*A Universidade Federal de Campina Grande, pela formação durante a graduação e pós-graduação.*

*Agradeço a Deus por ter me dado forças a chegar até o final de mais uma nova jornada e pelas conquistas que realizei na Universidade Federal de Campina Grande.*



## DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PEAD UTILIZANDO COMO CARGA UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL: QUITOSANA

### RESUMO

Fibra de quitosana, a segunda fibra natural mais abundante depois da celulose, é atóxica, biodegradável e biocompatível e pode ser útil como agente de reforço para aumentar o desempenho mecânico e térmico de compósitos poliméricos. Contudo, esta fibra não é tão difundida como as fibras sintéticas por vários fatores, por exemplo, a matriz ideal para reforço e o teor de carga, os quais são desconhecidos. Neste estudo, compósitos de polietileno de alta densidade PEAD/quitosa foram preparados pelo processo de fusão em um misturador interno (Haake Rheomix 600) do reômetro de torque Haake. Os efeitos do teor de quitosana e da compatibilização do compósito, com polietileno modificado com anidrido maléico (PE-g-MA), na processabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas foram avaliados. Os dados de processabilidade mostraram que houve um aumento aproximadamente linear do torque com o teor de carga e que a presença de quitosana não contribuiu para a degradação da matriz de PEAD, mesmo com o teor máximo de 25% de quitosana analisado. Conforme dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC), as transições térmicas e a cristalinidade do PEAD não foram alterações significativas com o teor de quitosana ou com compatibilização do compósito. A análise termogravimétrica demonstra que a estabilidade térmica do PEAD diminuiu com a incorporação da quitosana. A compatibilização dos compósitos e o teor de quitosana não provocaram mudanças expressivas na morfologia, na resistência à tração e no módulo elástico do PEAD. Por outro lado, o alongamento na ruptura foi drasticamente reduzido.

**Palavras-chaves:** Compósitos, quitosana, PEAD.

## DEVELOPMENT OF HDPE COMPOSITES WITH A BIODEGRADABLE POLYMER LOAD: CHITOSAN

### ABSTRACT

Chitosan, a biocompatible and biodegradable fiber, is widely available in nature, second only to cellulose. It may be used to increase mechanical and thermal performance of polymeric compounds, but some key factors, such as the ideal matrix and loading level are still poorly known. In this work HDPE-chitosan compound were prepared by melt mixing in a laboratory internal mixer (Haake Rheomix 600). The effect of loading level and compatibilization with maleated polyethylene on the processability, structure, and mechanical and thermal properties of the compounds were studied. Processability data show a linear increase of torque with the loading level, but addition of chitosan did not contributed to degradation of the polyethylene matrix, even at the high 25% level studied. DSC results indicate that thermal transitions and crystallinity are not affected by the chitosan or the compatibilizer. According to TGA results, the thermal stability of the matrix increased with the incorporation of chitosan. Morphology, elastic modulus and tensile strength were not affected. However, the extension at break was significantly reduced.

**Keywords:** Composites, Chitosan, HDPE

## **PUBLICAÇÕES**

- LIMA, P.S.; FRANÇA, C. G; SANTOS, K. C. V; ANDRADE, D. L. A. C. S; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L.; CANEDO, E. L. Efeito da adição de quitosana nas propriedades mecânicas de filmes de PEAD. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2012, Joinville Brasil, 2012 Anais. p.10728-10735.

- LIMA, P.S.; FRANÇA, C. G; SANTOS, K. C. V; ANDRADE, D. L. A. C. S; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L.; CANEDO, E. L. Preparação de compósitos de PEAD/quitosana: I - Influência do teor de quitosana na degradação do PEAD. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013. Aceito.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 2. OBJETIVOS.....   | 3  |
| 2.1 Objetivo Geral.....                                       | 3  |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                | 3  |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                 | 4  |
| 3.1 Polietileno.....  | 4  |
| 3.2 Polietileno de Alta Densidade.....                        | 5  |
| 3.2.1 Propriedades gerais.....                                | 6  |
| 3.3 Polímeros Biodegradáveis.....                             | 7  |
| 3.3.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais.....                  | 8  |
| 3.3.2 Quitosana.....  | 8  |
| 3.3.3 Aplicações da Quitosana.....                            | 10 |
| 3.4 Compósitos.....   | 11 |
| 3.5 Compósitos de poliolefinas/quitosana.....                 | 12 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                   | 16 |
| 4.1 Materiais.....  | 16 |
| 4.2 Métodos.....  | 17 |
| 4.2.1 Preparação dos Compósitos PEAD/Quitosana.....           | 17 |
| 4.2.2 Preparação dos corpos de provas.....                    | 18 |
| 4.3 Caracterização.....                                       | 19 |
| 4.3.1 Análise Granulométrica.....                             | 19 |
| 4.3.2 Análise do Processamento.....                           | 19 |
| 4.3.3 Difratomia de Raios X - (DRX).....                      | 19 |
| 4.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho - (FTIR)..... | 20 |
| 4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC).....      | 20 |
| 4.3.6 Análise Termogravimétrica - (TG).....                   | 21 |
| 4.3.7 Microscopia Óptica - (MO).....                          | 21 |
| 4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV).....        | 21 |
| 4.3.9 Propriedades Mecânicas.....                             | 21 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                | 22 |
| 5.1 Análise Granulométrica.....                               | 22 |
| 5.2 Processamento.....  | 22 |
| 5.3 Difratomia de Raios X – DRX.....                          | 28 |
| 5.4 Espectroscopia no Infravermelho - (FTIR).....             | 30 |
| 5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC).....        | 33 |
| 5.6 Análise Termogravimétrica - (TG).....                     | 37 |
| 5.7 Microscopia Óptica - (MO).....                            | 39 |
| 5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....            | 40 |
| 5.9 Propriedades Mecânicas.....                               | 42 |
| 6. CONCLUSÕES.....  | 45 |
| 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....                      | 46 |

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 47 |
| 9. Anexos.....                      | 50 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1 - Classificação do polietileno segundo a ASTM D – 4976. ....   | 5  |
| Tabela 2.2 - Representação da simbologia dos produtos de polietileno.....   | 7  |
| Tabela 3.1 - Propriedades do PEAD – JV060U .....  | 16 |
| Tabela 3.2 - Composição e codificação das amostras preparadas. ....   | 18 |
| Tabela 3.3 - Dimensões das peneiras empregadas na análise granulométrica da quitosana de acordo com a norma ABNT. ....  | 19 |
| Tabela 4.1 - Dimensões das peneiras da análise granulométrica de acordo com a norma ABNT. ....  | 22 |
| Tabela 4.2 - Resultados no platô de temperatura constante (8-10 min), corrigidos para T = 180°C.....  | 24 |
| Tabela 4.3 - Resultados no platô de temperatura.....  | 26 |
| Tabela 4.4 - Energia específica (EE) do PEAD e os compósitos de PEAD/QT no intervalo de tempo 8-10min. ....   | 27 |
| Tabela 4.5 - Valores do grau de cristalinidade da matriz polimérica (PEAD) e dos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20) e compatibilizado (PEAD/Q/C9)..... | 29 |
| Tabela 4.6 - Atribuição dos espectros FTIR da matriz polimérica (PEAD) da quitosana (Q) e dos compósitos a partir da Figura 4.6. ....   | 32 |
| Tabela 4.7 - Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PEAD e os compósitos (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20, PEAD/Q9/C9), no resfriamento.....                              | 36 |
| Tabela 4.8 - Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PEAD e os compósitos (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20, PEAD/Q9/C9), no segundo aquecimento. ....                              | 36 |
| Tabela 4.9 - Valores da temperatura máxima de decomposição e da porcentagem de perda de massa total do PEAD e dos compósitos de PEAD/quitosana. ....                              | 38 |
| Tabela 4.10 - Propriedades Mecânicas do PEAD dos compósitos PEAD/Q. .   | 44 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 - Representação esquemática da polimerização PEAD. ....  | 6  |
| Figura 2.2 - Etapas de obtenção da quitosana .....  | 9  |
| Figura 2.3 - Estrutura da quitina (a) e da quitosana (b). ....  | 10 |
| Figura 2.4 - Aplicações da quitosana na indústria de alimentos.....   | 11 |
| Figura 4.1 - Torque versus tempo de processamento: (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9). ...                           | 23 |
| Figura 4.2 - Torque versus tempo de processamento, no intervalo de 5-10 min: (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9)..... | 24 |
| Figura 4.3 - Aumento do torque (%) em função do teor de Quitosana (%). ....   | 25 |
| Figura 4.4 - Temperatura versus tempo de processamento (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9). ....                      | 26 |
| Figura 4.5 - Energia Específica em função do Teor de Quitosana no intervalo de tempo 8 -10 min.....   | 27 |
| Figura 4.6 - Difractogramas: da quitosana (Q), matriz polimérica (PEAD) e dos compósitos (PEAD/Q) e (PEAD/Q/C9). ....   | 29 |
| Figura 4.7 - Espectro de infravermelho dos compósitos compatibilizado e não compatibilizado(PEAD/Q). ....   | 31 |
| Figura 4.8 - Espectro de infravermelho do PEAD, da quitosana, e do compósito não compatibilizado e compatibilizado. ....  | 31 |
| Figura 4.9 - Espectro de infravermelho do compatibilizante(PE-g-MA) e do compósito compatibilizado (PEAD/Q9/C9). ....   | 32 |
| Figura 4.10 - Fluxo de energia (acima) e temperatura da amostra (abaixo) versus tempo para amostras de PEAD e quitosana. ....   | 33 |
| Figura 4.11 - Fluxo de energia versus tempo dos compósitos (PEAD/quitosana) não compatibilizado e compatibilizado, sob razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N <sub>2</sub> de 50 ml/min.....  | 34 |
| Figura 4.12 - Fluxo de energia por unidade de massa de PEAD versus temperatura para a cristalização (esquerda) e segunda fusão (direita) das amostras de PEAD e compósitos PEAD/quitosana.....  | 35 |
| Figura 4.13 - Curva de TG da quitosana. ....  | 37 |
| Figura 4.14 - Curvas de TG das amostras de quitosana, PEAD e PEAD/quitosana. ....   | 38 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.15 - Micrografias Ópticas dos filmes da matriz (PEAD) e das misturas (PEAD/QT).....   | 40 |
| Figura 4.16 - Micrografia obtida por MEV: (a) PEAD; (b) PEAD/Q5; (c) PEAD/Q10; (d) PEAD/Q20; (d) PEAD/Q9/C9 com aumento 3000x.....           | 41 |
| Figura 4.17 - Micrografia obtida por MEV de PEAD/Q9/C9 com aumento 8000x.....  | 42 |
| Figura 4.18 - Valores de módulo elástico (a) resistência à tração (b) alongamento na ruptura do PEAD e dos compósitos PEAD/Q.....            | 43 |
| Figura 4.19 - Curvas representativas do ensaio de tração do PEAD puro e dos compósitos (PEAD/Q) compatibilizados e não compatibilizados..... | 44 |



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$E$  - Energia dissipada

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

$T_m$  - Temperatura de fusão

$\Delta E$  - Energia mecânica dissipada

$X_c$  - Grau de cristalinidade da amostra

$\Delta H_f$  - Calor de fusão da amostra

$\Delta H_f^\circ$  - Calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino

$\beta$  - Coeficiente de temperatura da viscosidade

$Z_{\text{relativo}}$  - Torque relativo

$Z_{\text{matriz}}$  - Torque matriz

$Z_{\text{compósito}}$  - Torque compósito

$\Delta T_c$  - Intervalo da temperatura de cristalização

$T_c$  - Temperatura pico de cristalização

$\Delta H_c$  - Entalpia de cristalização

$X_c$  - Grau de cristalinidade

$C_{\text{máx}}$  - Taxa máxima de cristalização;

$\Delta t_c$  - Intervalo de tempo de cristalização

$\tau_{1/2}$  - Tempo para 50% cristalização

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATG - Análise termogravimétrica

DRX - Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

ISO - International Organization for Standardization

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade

PE-g-MA – Polietileno enxertado com anidrido maléico

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

## 1. INTRODUÇÃO

A versatilidade, o baixo custo de produção e a demanda por artefatos plásticos produzidos com poliolefinas sintéticas, derivadas de petróleo, têm gerado um aumento dos resíduos que além de causar poluição visual resultantes do descarte inadequado, podem levar anos para se decompor totalmente (Martínez-Camacho et al., 2013; Mir *et al.*, 2011).

Com o intuito de diminuir o impacto ambiental dos polímeros sintéticos, uma alternativa viável que vem sendo adotada é a adição de polímeros naturais biodegradáveis em suas formulações. Essa abordagem tornou-se de grande interesse nos últimos anos com a utilização de recursos renováveis como casca de arroz, óleo de palma, amido e quitina, em substituição ao talco, argilas e fibras sintéticas (Ismail, Shaari e Othman, 2011).

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais têm se tornado um campo de pesquisa atraente nos últimos anos (Amri, Husseinsyah e Hussin, 2012). Entre as fibras naturais existentes, a quitosana é conhecida, por ser um polímero natural, biodegradável e biocompatível, proveniente da reação termoquímica alcalina de desacetilação parcial da quitina, oriundo da maior fração dos exoesqueletos de crustáceos, tais como, caranguejo, camarão e lagosta (Salmah e Azieyanti, 2011). No entanto, a sua elevada sensibilidade à umidade limita a sua aplicação em embalagens plásticas. Como alternativa vem sendo reportado na literatura a mistura de quitosana com polímeros sintéticos (Pelissari, Yamashita e Grossmann, 2011).

Já as matrizes sintéticas, particularmente as poliolefinas (matrizes poliméricas hidrofóbicas) repelem os sítios polares da fibra de quitosana, resultando em materiais com baixa interação na região interfacial (matriz/fibra) (Mir *et al.*, 2011). Para atenuar a questão da interação interfacial neste sistema (polietileno de alta densidade-PEAD/quitosana), a adição de um agente compatibilizante pode ser uma alternativa viável para aumentar a adesão das interfaces (polímero/carga) (Salmah e Azieyanti, 2011).

Além das questões das interações interfaciais descritas acima, a preparação de compósitos de PEAD/quitosana pelo processo de fusão é também de grande interesse visto que a quitosana é um polímero processado

quase que exclusivamente por solução. Poucos estudos têm sido reportados enfocando o desenvolvimento de compósitos de quitosana com polietileno utilizando tecnologias baseadas na fusão (Sunilkumar *et al.*, 2012). O uso de técnicas de processamento comuns aplicadas para termoplásticos pode aumentar consideravelmente sua aplicação em diversas áreas de forma mais versátil.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Preparar compósitos de PEAD/quitosana, pela técnica de dispersão no estado fundido, moldados por compressão, para avaliar a influência da variação do teor da quitosana como carga de enchimento e do compatibilizante nas propriedades físicas e mecânicas do PEAD.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Processar as misturas à base polietileno e quitosana pela técnica de dispersão no estado fundido;
- Avaliar o efeito do teor de quitosana nos valores de torque e temperatura dos compósitos;
- Estudar a influência do teor de quitosana na morfologia, propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos;
- Analisar a influência da adição do compatibilizante nas propriedades mecânicas do compósito PEAD/quitosana.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polietileno

Os materiais plásticos começaram a surgir na metade do século XIX, com a descoberta do celulóide para a substituição de produtos naturais como o marfim e os chifres. Baekeland foi um dos responsáveis pela descoberta e desenvolvimento de materiais plásticos, através do processo de obtenção da resina fenol-formaldeído; Staudinger, laureado pelo Prêmio Nobel em 1953, anunciou a hipótese macromolecular, que conduziu à descoberta da cadeia polimérica; Carothers foi responsável pela descoberta da reação de policondensação, Ziegler e Natta, pelo desenvolvimento de catalisadores para sintetizar poliolefinas. Vale ressaltar que a prosperidade mundial da indústria do polímero teve seu ponto de partida a partir da 2ª Guerra Mundial, os materiais tradicionais como o metal, o vidro e a madeira, passaram a ser substituídos pelos polímeros sintéticos. Diante desse desenvolvimento, percebeu-se que a passagem planejada de polímeros naturais para os polímeros industriais sintéticos ocorreu devido às suas propriedades de processabilidade ser um fator relevante, para uma produção em larga escala, por exemplo, o polietileno (Soares, 2002).

Quanto à estrutura do polietileno percebe-se que é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos, constituída pela repetição da unidade  $-(CH_2-CH_2)_n-$ . O comprimento das ligações de carbono é  $1,54 \times 10^{-7} \mu m$  e o ângulo de ligação entre os mesmos de  $109,5^\circ$ . É usualmente encontrado como um polímero semicristalino, com zonas amorfas, possuindo cadeias desordenadas e zonas cristalinas onde as cadeias poliméricas são organizadas. As dimensões da célula unitária ortorrômbica nas condições normais de temperatura e pressão são  $a = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,94 \text{ \AA}$  e  $c = 2,55 \text{ \AA}$ . O comprimento e a espessura da lamela do polietileno são, respectivamente, da ordem de  $10 \sim 20 \mu m$  e  $10 \times 10^{-6} \mu m$ . Possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica com diâmetro de aproximadamente  $10 \mu m$  (Wasilkoski, 2002).

A polimerização do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. No polietileno de

baixa densidade (PEBD) a polimerização ocorre em pressões de aproximadamente (1000 e 3000 atm) e temperaturas da ordem de 250°C, peróxidos e hidroperóxidos são usados como iniciadores. Como solventes são utilizados o benzeno e o clorobenzeno. A síntese do polietileno de alta densidade (PEAD) obedece a condições menos extremas que o polietileno de baixa densidade, sua polimerização ocorre com a utilização de catalisadores, tais como o tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>), em ambientes de baixa pressão e temperaturas em torno de 50°C a 70°C. Uma das características do polietileno de alta densidade (PEAD) é apresentar na cadeia polimérica baixo número de ramificações o que confere a esse polímero maior densidade e cristalinidade; também é o número de ramificações que o diferencia do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (Coutinho, Mello e De Santa Maria, 2003).

A American Society for Testing and Materials (2006), segundo norma da ASTM D-4976 classificam os diferentes tipos de polietileno pelas suas densidades, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Classificação do polietileno segundo a ASTM D – 4976.

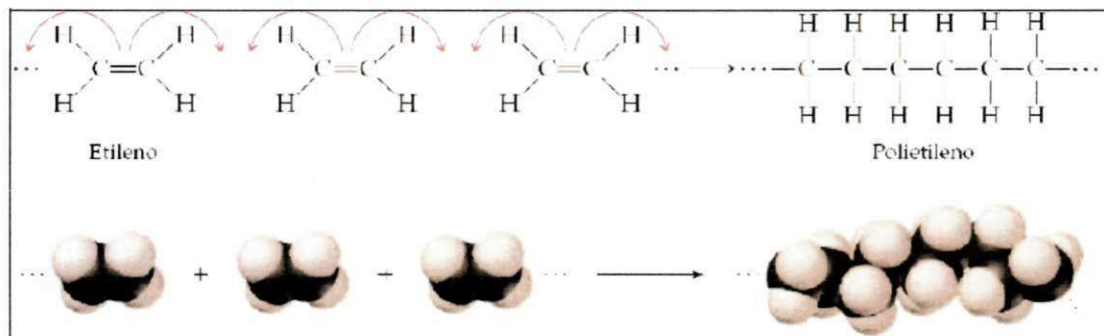
| Tipo | Faixa de densidade (g cm <sup>-3</sup> ) | Tipo de Polietileno |
|------|--|---------------------|
| I    | 0,910 – 0,925                            | PEBD - PELBD        |
| II   | 0,926 – 0,940                            | PEMD                |
| III  | 0,941 – 0,960                            | PEAD                |
| IV   | > 0,960                                  | PEAD                |

### 3.2 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear, obtido a partir do eteno num processo catalítico denominado Ziegler-Natta. Apresenta uma estrutura molecular compacta, praticamente sem ramificações na cadeia principal em que lhe confere uma alta densidade (ver Figura 2.1). É um polímero semicristalino, cujas propriedades são dependentes da quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. As menores unidades cristalinas, lame-

-las são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag. São inertes à maioria dos produtos químicos comuns.

A fabricação do polietileno ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), o qual se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno 'abre', e dois dos elétrons são usados para formar uma nova ligação simples C-C com duas outras moléculas de etileno, obtendo macromoléculas de massa molecular elevada de polietileno, representado na (Coutinho, Mello e De Santa Maria, 2003).



**Figura 2.1** - Representação esquemática da polimerização PEAD.

**Fonte:** (Leguenza, 1999)




### 3.2.1 Propriedades gerais


Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns. Devido à sua natureza apolar possuem alta estabilidade química e em condições normais são atóxicos. Com relação as suas propriedades mecânicas, o PEAD é utilizado em diferentes aplicações na indústria de transformação de plástico. Os tipos de processamentos mais utilizados são: moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção (Coutinho, Mello e De Santa Maria, 2003).

Alguns fabricantes utilizam em seus produtos o símbolo característico do material industrializado no produto final, como está representada na Tabela 2.2, a simbologia do PEAD, PEBD e de outros polímeros, com valores de suas principais propriedades físicos e mecânicas encontrada na literatura (Milagres *et al.*, 2006).



**Tabela 3.2 - Representação da simbologia dos produtos de polietileno.**

| Termo Plásticos   | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Temp. de Transição Vitrea (T <sub>g</sub> ) | Temp. de Fusão (T <sub>m</sub> ) | Resist. a Tração (kgf/cm <sup>2</sup> ) | Elongação (%) | Descrição  |
|---|--------------------------------|---|----------------------------------|---|---------------|--|
| 2-PEAD<br> | 0,94 a 0,98                    | -100 a 125                                  | 130 a 135                        | 152 a 380                               | 12 a 700      | Polietileno de alta densidade – Engradados de bebidas, baldes, garrafas para álcool, garrafas para produtos químicos domésticos, bombonas, tambores, tubos e filmes. |
| 4-PEBD<br> | 0,91 a 0,94                    | -20 a -30                                   | 109 a 125                        | 179 a 331                               | 150 a 600     | Polietileno de baixa densidade – Embalagens de alimentos, sacos industriais, sacos para lixo, filmes para plasticultura e filmes em geral.                           |
| 5-PP<br>   | 0,90 – 0,91                    | 4 a 12                                      | 165 a 175                        | 30 a 350                                | 50 a 600      | Polipropileno – Embalagens para massas e biscoitos, potes para margarina, seringas descartáveis, fibras e fios têxteis, utilidades domésticas e autopeças.           |

 Símbolo utilizado para identificar outras resinas plásticas.

Fonte: (Milagres *et al.*, 2006).

### 3.3 Polímeros Biodegradáveis

Nós últimos anos, misturas de biopolímeros naturais com polímeros sintéticos têm sido estudadas com o objetivo de obter embalagens plásticas biodegradáveis. Essas embalagens se desintegram em compostos menores, mas não são completamente biodegradáveis (Del Nobile *et al.*, 2009). O processo de biodegradação envolve duas etapas: (1) despolimerização, através da clivagem das cadeias poliméricas; (2) mineralização para carbono, água e sais, entre outros. Para esse processo são necessários três elementos: microrganismo, ambiente e substrato adequado. É importante que os microrganismos envolvidos tenham condições ambientes adequadas de calor, umidade, pH, nutrientes e oxigênio. Os materiais biodegradáveis devem ser degradados completamente por microrganismo em compostos naturais, como CO<sub>2</sub>, água, metano, hidrogênio e biomassa. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereo configuração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero (Brito *et al.*, 2011).

### 3.3.1 Polímeros Biodegradáveis Naturais

Os principais polissacarídeos de interesse comercial são a celulose e o amido; entretanto, existe uma atenção especial aos carboidratos mais complexos, tais como: as quitosanas e as quitinas. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade). Já a celulose é um polissacarídeo formado de unidades de glicose, presente em materiais tais como a madeira, o papel e o algodão. Quanto aos outros polissacarídeos, percebe-se que eles têm estrutura semelhante à da celulose: como a quitina e a quitosana. Todos são polímeros formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, são então denominados polímeros naturais. Sua síntese envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, formados dentro das células por processos metabólicos complexos (Vendruscolo *et al.*, 2005).

Dentre os polímeros naturais o amido se destaca devido ao seu baixo preço e sua disponibilidade. No entanto, os filmes de amido apresentam baixas propriedades mecânicas, tais como fragilidade e rigidez excessiva (Galdeano *et al.*, 2009; Müller, Laurindo e Yamashita, 2009).

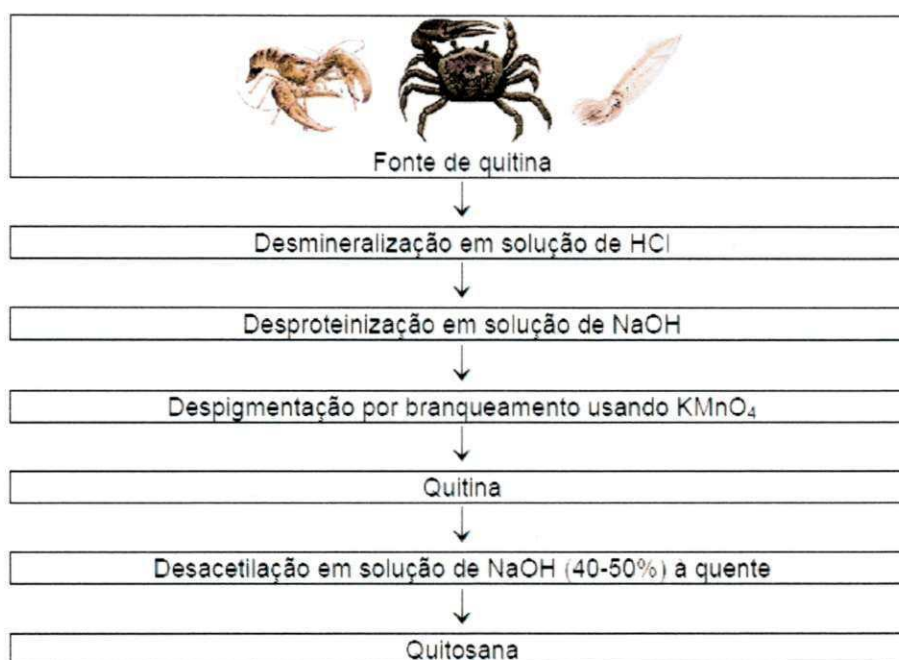
Atualmente, algumas indústrias brasileiras fornecem esses materiais considerados ecologicamente corretos, a saber: Cargill (PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (PHB, PHB-HV); Basf (Ecoflex®, blenda de Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); e, Perstorp (PCL) (Brito *et al.*, 2011).

### 3.3.2 Quitosana

A quitosana foi descoberta em 1859 durante uma tentativa de isolamento da quitina com solução de hidróxido de potássio. Vale salientar que a quitina é oriunda das carapaças dos exoesqueletos de crustáceos, tais como: caranguejo, camarão e lagosta (Dutta, Dutta e Tripathi, 2004). Em 1894, o nome quitosana foi proposto, pelo fato de possuir a mesma quantidade de

nitrogênio da quitina, e somente a partir de 1971 começou a ser produzida industrialmente no Japão. (Stamford, 2006).

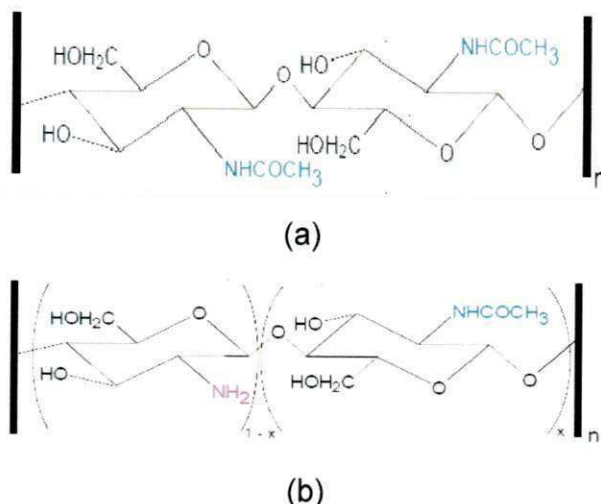
O processo de obtenção da quitosana representado na **Figura 2.2**, ocorre através da desacetilação parcial da quitina, que envolve a hidrólise dos grupos acetilados a partir de uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio a altas temperaturas (90°C a 120°C), por um período de 4 a 5 horas (Assis e Silva, 2003; Dash *et al.*, 2011).



**Figura 2.2** - Etapas de obtenção da quitosana

**Fonte:** (Oliveira, 2004)

A estrutura da quitosana é muito similar à sua precursora quitina como ilustra a **Figura 2.3**, exceto pela substituição do grupo acetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) na posição 2 do anel glicopiranosídeo por grupos amino (-NH<sub>2</sub>). Portanto, a quitosana é um copolímero constituído por unidades N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, ligadas através de (1,4)-β-ligações glicosídicas, mas com predominância das unidades D-glicosamina (Laranjeira e Fávere, 2006)



**Figura 2.3** - Estrutura da quitina (a) e da quitosana (b).

Fonte: (Oliveira, 2004)

No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino. Para avaliar a sua cristalinidade a técnica mais empregada é a difratometria de raios X (DRX), a qual caracteriza a quitosana como uma célula unitária ortorrômbica por apresentar parâmetros de rede  $a=0,807\text{nm}$ ,  $b=0,844\text{nm}$ ,  $c=1,034\text{nm}$  e  $\beta = 90^\circ$  (Demarquete, 2001).

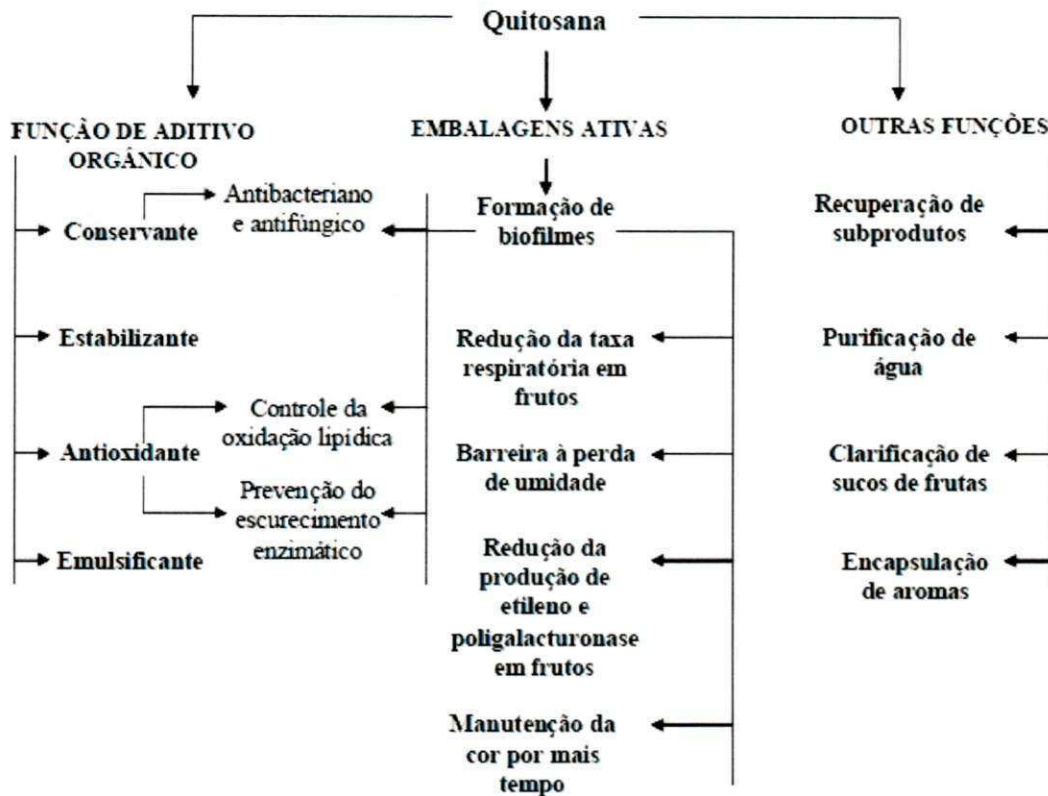
### 3.3.3 Aplicações da Quitosana

A quitosana tem sido amplamente investigada nas duas últimas décadas em suas aplicações indústrias e biomédicas. O desenvolvimento de materiais com adição de quitosana tais como, mistura com outros polímeros, está aumentando em função das suas diversas propriedades funcionais: de biocompatibilidade, biodegradabilidade e atocidade (Sakurai, Maegawa e Takahashi, 2000). Estas propriedades dependem das características da amostra: fonte de extração; método de obtenção; grau de desacetilação e massa molar (Aranaz *et al.*, 2009).

A

**Figura 2.4** ilustra algumas aplicações da quitosana na indústria de alimentos, da seguinte forma: como função de aditivo orgânico atuando como conservante e antioxidante, embalagens ativas com a formação de biofilmes para controlar a perda de umidade e manutenção da cor dos alimentos. Outras funções também são evidenciadas: usadas para purificação da água,

clarificação de sucos de frutas, recuperação de subprodutos e encapsulação de aromas.



**Figura 2.4** - Aplicações da quitosana na indústria de alimentos.

**Fonte:** (Fai, Stamford e Stamford, 2008)

### 3.4 Compósitos

Compósitos são materiais multifásicos, caracterizados pela combinação de dois ou mais materiais distintos, para a obtenção de combinações não usuais de propriedades não existentes em um único material, como resistência mecânica, tenacidade, peso, dureza, condutividade, resistência à corrosão, melhor desempenho em altas temperaturas, dentre outra. Geralmente processados por métodos convencionais. Estudos reportados na literatura relatam a utilização de polímeros naturais como agente de reforço em matrizes poliméricas sintéticas para a formação de compósitos. Entretanto, uma limitação do uso de polímeros naturais como agente de reforço em matrizes termoplásticas, é a incompatibilidade com a matriz, causado pela

imiscibilidade dos polímeros naturais com polímeros sintéticos hidrofóbicos. Portanto, a interação interfacial deve ser a mais adequada possível, para otimizar a combinação das propriedades envolvidas, além das propriedades individuais de cada componente dos compósitos (Martins *et al.*, 2010; Sunilkumar *et al.*, 2012).

### 3.5 Compósitos de poliolefinas/quitosana

A seguir será apresentada uma revisão dos principais trabalhos publicados nos três últimos anos (2011, 2012 e 2013), sobre a utilização do polímero natural quitosana como carga de enchimento em matrizes poliméricas sintéticas, empregando a técnica de processamento por fusão.

Hussinnsyah *et al.* (2011) avaliaram o efeito da modificação química da quitosana por ácido acrílico nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito polipropileno e quitosana (PP/quitosana). Os compósitos foram preparados, por fusão, em um misturador interno a 190°C e 50 rpm, utilizando um tempo total de mistura de 15 min. O protocolo de mistura adotado foi de adicionar primeiro o polipropileno e após 12 min acrescentar a quitosana (10, 20, 30, 40 pcr) nas formas não modificada e modificada com 3% de ácido acrílico. Os compósitos foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a 190°C para obtenção de chapas. Ensaios mecânicos, espectroscopia no infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram as técnicas empregadas para verificar as propriedades dos compósitos de PP/quitosana obtidos. De acordo com os autores, a modificação química da quitosana resultou no aumento da resistência à tração e do módulo de Young, devido a uma melhor interação entre polímero e a carga de enchimento. Mas, por outro lado reduziu o alongamento de ruptura. Através da análise térmica identificou-se um aumento na estabilidade térmica dos compósitos de PP/quitosana modificada quando comparado a matriz pura de PP, atribuído a uma melhor interação interfacial entre a carga e a matriz, que também foi evidenciada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Enquanto a análise de calorimetria exploratória diferencial mostrou que adição

do material de enchimento não alterou significativamente a temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos compósitos PP/quitosana. O grau de cristalinidade dos compósitos diminuiu com a adição da quitosana, mas para os compósitos com quitosana modificada exibiu um ligeiro aumento na cristalinidade (Husseinsyah *et al.*, 2011).

Mir *et al.*, (2011), desenvolveram compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando como carga a quitosana e um agente de acoplamento o vinil trietoxissilano, para a obtenção de melhores propriedades mecânicas. As proporções HDPE/quitosana foram de 100/0, 85/15, 75/25, 70/30 e 65/35 e nas formulações com a presença de vinil trietoxissilano foi utilizado quantidades fixas de 2,8 pcr (partes por cem de resina). Os compósitos foram obtidos por dispersão no estado fundido, no misturador interno a 170°C e 40 rpm. Os resultados de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram a compatibilidade entre a carga e matriz polimérica, proporcionada pelo agente de reticulação. Através da análise termogravimétrica (TG), foi possível identificar: uma única etapa de degradação para o PEAD puro, as amostras não reticuladas apresentaram duas etapas de degradação e para as reticuladas três etapas de degradação foram observadas. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentou pequenas mudanças na temperatura de fusão e cristalização. Para as amostras reticuladas o ensaio mecânico mostrou um aumento na resistência à tração (Mir *et al.*, 2011).

Amri *et al.* (2012) em seus estudos avaliou o efeito da modificação química da quitosana nas propriedades mecânicas e térmica dos compósitos de polipropileno e quitosana. Foi adicionado 1% de ácido acrílico e 2% lignina em solução, para modificação química da quitosana. Proporções de 10, 20, 30 40 pcr de quitosana não modificada e modificada foram utilizadas para a obtenção dos compósitos. As amostras foram preparadas pelo método de fusão em misturador interno, utilizando as mesmas condições de processamento e caracterização dos compósitos sugerida por Hussinnsyah *et al.* (2011) em estudos anteriores. Segundo os autores de uma forma geral melhores propriedades térmicas e mecânicas foram obtidas para os

compósitos empregando quitosana modificada (Amri, Husseinsyah e Hussin, 2012).

Sunilkumar *et al.* (2012) investigaram o efeito da quitosana como agente de reforço usando como matriz o polietileno de baixa densidade. Os autores utilizaram óleo de palma como plastificante e anidrido maléico como compatibilizante visando melhorar a interação interfacial e as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. Os compósitos foram preparados por fusão, utilizando uma temperatura de 140°C e uma velocidade de 60 rpm, e moldados por compressão. De acordo com os resultados obtidos os valores da tensão e do módulo elástico foram reduzidos com o incremento do teor de quitosana para as amostras não plastificadas. Por outro lado, os filmes plastificados apresentaram melhores propriedades mecânicas na medida em que o teor da fibra (quitosana) foi aumentado, sendo mais significativo quando o teor de 10% foi empregado. Segundo os autores o óleo de palma pode ter atuado como compatibilizante promovendo a maior interação matriz/carga o que resultou no melhoramento das propriedades mecânicas. Além disso, os filmes plastificados exibiram melhor dispersão da fibra que os não plastificados. A biodegradabilidade dos filmes foi afetada tanto pelo teor de quitosana quanto pela presença do plastificante. As amostras dos filmes de PEBD/quitosana plastificadas e com maior teor de quitosana (até 10%) foram mais suscetíveis à degradação do que as não plastificadas (Sunilkumar *et al.*, 2012).

Martínez-Camacho *et al.* (2013) estudaram efeito da adição do copolímero etileno-ácido acrílico nos compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e quitosana com intuito de melhorar a interação interfacial dos polímeros imiscíveis, obtidos pelo processo de extrusão. As propriedades de barreira dos compósitos também foram avaliadas. As técnicas de caracterização utilizadas no estudo foram: espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico (ASTM D-1708) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com base nos ensaios mecânicos observou-se uma redução na resistência mecânica relacionado ao aumento da concentração de quitosana na matriz polimérica e um aumento no alongamento na ruptura, devido a adição do copolímero. Os compósitos apresentaram boa estabilidade térmica,



atribuída a uma maior interação interfacial do sistema matriz/carga identificada no FTIR. Segundo os autores estudos ainda são necessários para avaliar as propriedades de barreiras dos compósitos extrusados (Martínez-Camacho *et al.*, 2013).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia explicitando: os materiais e o método de obtenção dos compósitos de PEAD/quitosana, bem como, as técnicas empregadas na caracterização dos mesmos.

### 4.1 Materiais

O polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U, fornecido pela Braskem, com índice de fluidez de 7 g/10min a 190°C/2,16 kg - ASTM D 1238, foi empregado como matriz polimérica na preparação dos compósitos PEAD/QT. De acordo com a ficha técnica, este polímero foi desenvolvido para o processo de injeção e é indicado para as seguintes aplicações: tampas, peças técnicas, baldes industriais, containers, garrafeiras, capacetes de segurança, artigos esportivos, caixas para uso industrial e transporte, baldes e cestos para lixo. Algumas propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 4.1, ver abaixo.

Tabela 4.1 - Propriedades do PEAD – JV060U

| <i>Propriedade</i>                          | <i>Método ASTM</i> | <i>Unidades</i> | <i>Valores</i> |
|---|--------------------|-----------------|----------------|
| Módulo de Flexão 50°C                       | D-638              | MPa             | 1360           |
| Resistência à Tração no Escoamento a 50°C   | D-638              | MPa             | <b>28</b>      |
| Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa | D-648              | °C              | <b>71</b>      |
| Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N    | D-1525             | °C              | <b>125</b>     |
| Resistência ao Impacto Izod a 50°C          | D-256              | J/m             | <b>36</b>      |
| Dureza Shore                                | D-2240             | -               | <b>65</b>      |

**Fonte:** (Braskem, 2013)

A quitosana (Q) fornecida na forma de pó, pela Polymar/Fortaleza/CE, com grau de desacetilação de 86,7 % e densidade de 0,2 g/cm<sup>3</sup>, foi usada como carga na preparação dos compósitos PEAD/quitosana.

O polietileno modificado com anidrido maleíco (PE-g-MA), fornecido pe-

-la CHEMTURA, de nome comercial Polybond® 3009, foi utilizado como compatibilizante dos compósitos PEAD/quitosana. De acordo com a ficha técnica do produto (Anexo), este polímero tem um teor de anidrido maléico de 1% e apresenta índice de fluidez de 3-6 g/10min a 190 °C/2,16 Kg; densidade 0,95 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão de 127 °C. Neste estudo, a letra “C” foi usada para se referir a este compatibilizante (PE-g-MA).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparação dos Compósitos PEAD/Quitosana

Compósitos de PEAD/quitosana foram preparados em um misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de torque Haake, operando com rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180°C e velocidade dos rotores de 60 rpm. Antes da mistura por fusão, a quitosana foi seca em estufa a vácuo, a 80 °C por 24 h e o PEAD na mesma temperatura por 2 horas. O PEAD foi carregado primeiro para iniciar a mistura por fusão, após 6 min, a quitosana foi adicionada; a mistura continuou por mais 4 min. Passado esse tempo, os compósitos de PEAD/quitosana foram removidos e resfriados à temperatura ambiente. Amostras de PEAD puro e de PEAD/quitosana/PE-g-MA também foram processadas no misturador interno nas mesmas condições. A formulação compatibilizada foi preparada adicionando-se 10 g de PE-g-MA a 100 g de compósito com 10% em massa de quitosana, resultando em uma composição com aproximadamente 9% PE-g-MA, 9% quitosana e 83% PEAD.

As formulações das amostras e suas respectivas codificações estão apresentadas na Tabela 4.2. A massa dos insumos foi avaliada para se obter um fator de enchimento de 70%.

Os compósitos PEAD/Q nas proporções de 85/15 e 75/25 foram preparados e caracterizados quanto a processabilidade (torque, temperatura e energia específica). Os demais compósitos foram caracterizados quanto a processabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas.

Tabela 4.2 - Composição e codificação das amostras preparadas.

| Amostra                | Proporção PEAD/Q | Codificação |
|------------------------|------------------|-------------|
| PEAD                   | 100/0            | PEAD        |
| PEAD/quitosana         | 95/5             | PEAD/Q5     |
|                        | 90/10            | PEAD/Q10    |
|                        | 85/15            | PEAD/Q15    |
|                        | 80/20            | PEAD/Q20    |
|                        | 75/25            | PEAD/Q25    |
| PEAD/quitosana/PE-g-MA | 90/9/9           | PEAD/Q9/C9  |

#### 4.2.2 Preparação dos corpos de provas

As amostras de PEAD e dos compósitos PEAD/quitosana e PEAD/quitosana/compatibilizante provenientes do misturador interno (na forma de chapas) foram colocadas entre placas de poliimida e placas de zinco, na forma de sanduíche (zinco/poliimida/polímero/poliimida/zinco), em seguida foram moldadas por compressão em uma prensa hidráulica Somar, aquecida eletricamente a uma temperatura de 180°C, obtendo placas com dimensões de (10 cm x 10 cm x 0,1 cm). Inicialmente foi realizada uma pré prensagem durante 1 min seguida de prensagem com uma carga de 6,25 kgf/cm<sup>2</sup> (6,13 bar) por 3 min. Passado este tempo, as amostras foram resfriadas sob pressão durante 1min a temperatura ambiente e em seguida cortadas na forma de corpos de prova 10 cm x 1 cm x 0,1 cm de tração segundo a norma ASTM D-882 (2001) utilizando uma faca de corte. Antes da etapa de moldagem, as amostras foram secas em estufa à vácuo a 80°C por 2 horas.

## 4.3 Caracterização

### 4.3.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica da quitosana foi realizada utilizando um conjunto de peneiras ABNT, dispostas em série na ordem crescente em um vibrador, durante 30 minutos e massa inicial de 35 gramas. Esta análise foi realizada para se ter informação da distribuição de tamanhos de partículas da quitosana. As peneiras utilizadas estão apresentadas **Tabela 4.3**.

**Tabela 4.3** - Dimensões das peneiras empregadas na análise granulométrica da quitosana de acordo com a norma ABNT.

| Peneiras (mesh) | Abertura (mm) |
|-----------------|---------------|
| 100             | 0,150         |
| 200             | 0,075         |
| 270             | 0,053         |
| 325             | 0,045         |

### 4.3.2 Análise do Processamento

As medidas reológicas foram determinadas através das curvas de torque e temperatura versus o tempo, obtidas no misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de torque System 90 da Haake-Blücher, operando com rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180°C e 60 rpm.

### 4.3.3 Difratomia de Raios X - (DRX)

As análises de difratometria de raios X das amostras foram conduzidas em equipamento SHIMADZU XRD-7000 a 40 kV e 30 mA, utilizando comprimento de onda  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ; intervalo de  $2\theta$  entre 2,0 e 30,0 graus e velocidade de varredura de 2°/min. O PEAD e os compósitos de PEAD/quitosana e PEAD/quitosana/compatibilizante foram analisados na forma de chapas prensadas, e a quitosana na forma de pó.

#### 4.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho - (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrômetro da SPECTRUM 400 – (FTIR/FT-NIR) com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o método ATR (reflexão total atenuada). O PEAD e os compósitos de PEAD/quitosana e PEAD/quitosana/compatibilizante foram analisados na forma de placas prensadas, e a quitosana na forma de pó.

#### 4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em um calorímetro modelo Q20, da TA Instruments, utilizando suporte de amostra de alumínio tampado/prensado, o que possibilita maior contato amostra/cápsula/termopar do DSC, reduzindo assim o gradiente térmico na amostra. Durante análise foram empregadas amostras com aproximadamente 10 mg. As amostras foram aquecidas da temperatura de 20°C até 160°C, mantidas nesta temperatura por 3 min, em seguida foram resfriadas até 20°C e novamente reaquecidas até 160°C a uma razão de 10°C/min em todas as rampas. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , com vazão de 50 mL/min, aproximadamente.

Os valores da temperatura de fusão e do calor de fusão foram determinados no segundo aquecimento.

A cristalinidade das amostras foi determinada, empregando-se a relação apresentada na Equação 3.1:

$$X_c = 100 \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (3.1)$$

Onde:  $X_c$  é o grau de cristalinidade da amostra,

$\Delta H_f$  é o calor de fusão da amostra,

$\Delta H_f^0$  é o calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino.

Neste estudo utilizou-se como referência, o calor de fusão do PEAD de 293 J/g (Canevarolo, 2004).

#### 4.3.6 Análise Termogravimétrica - (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, empregando aproximadamente, 4 mg de amostra. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As curvas TG foram registradas de 30 a 900 °C.

#### 4.3.7 Microscopia Óptica - (MO)

As análises de microscopia óptica foram realizadas em equipamento Leica DM 750. Para cada amostra foram registradas imagens em diferentes regiões da chapa prensada (centro e borda). As micrografias foram utilizadas para avaliar qualitativamente a distribuição das partículas de quitosana na matriz polimérica (PEAD).

#### 4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV)

Para análise microestrutural da área superficial dos corpos de prova do PEAD e dos compósitos de PEAD/quitosana e PEAD/quitosana/compatibilizante foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura PHENOM Prox. Os ensaios foram realizados com 5 kV de aceleração. As amostras foram analisadas sem recobrimento em suas superfícies.

#### 4.3.9 Propriedades Mecânicas

As análises dos ensaios mecânicos foram conduzidas a temperatura ambiente em uma máquina universal, EMIC DL-10.000, operando a uma velocidade de 10 mm/min e célula de carga de 2000 kgf. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada composição. Os parâmetros determinados foram: o módulo elástico (MPa), a resistência à tração (MPa), e o alongamento na ruptura (%).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Granulométrica

A Tabela 5.1 mostra uma análise qualitativa granulometria da quitosana, observa-se que 43% das partículas possui tamanho superior a 150  $\mu\text{m}$ . Conforme descrito na seção 3.3.1 esta análise foi realizada para obter informação do tamanho médio das partículas de quitosana. No entanto a quitosana empregada neste estudo, foi usada como recebida; sem peneiramento prévio.

**Tabela 5.1** - Dimensões das peneiras da análise granulométrica de acordo com a norma ABNT.

| <b>Peneira</b><br><b>(mesh)</b> | <b>Abertura</b><br><b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Tamanho de</b><br><b>partículas</b><br><b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Massa retida</b><br><b>(%)</b> |
|---------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| 100                             | 150  | mais de 150   | <b>43</b>                         |
| 200                             | 75   | entre 75 e 150  | <b>32</b>                         |
| 270                             | 53   | entre 53 e 75   | <b>14</b>                         |
| 325                             | 45   | entre 45 e 53   | <b>5</b>                          |
| Fundo                           | -  | mais de 45  | <b>6</b>                          |
| Total                           |  |   | 100                               |

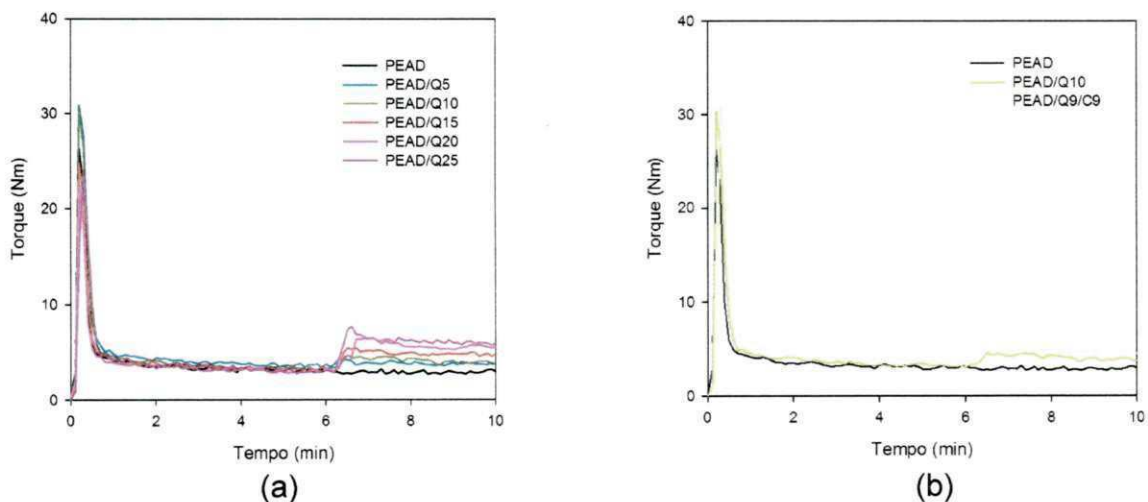
### 5.2 Processamento

A Figura 4.1 apresenta a curva de torque em função do tempo de mistura, do PEAD e dos compósitos não compatibilizados e compatibilizados com PE-g-MA (PEAD/Q5, PEAD/Q10 e PEAD/Q20) e (PEAD/Q9/C9) respectivamente, processados no misturador interno do reômetro de torque Haake. A partir da curva torque versus tempo foi possível avaliar a processabilidade, estabilidade térmica e comportamento reológico do material (Cipriano, 2012). Observou-se, inicialmente, um aumento rápido do torque



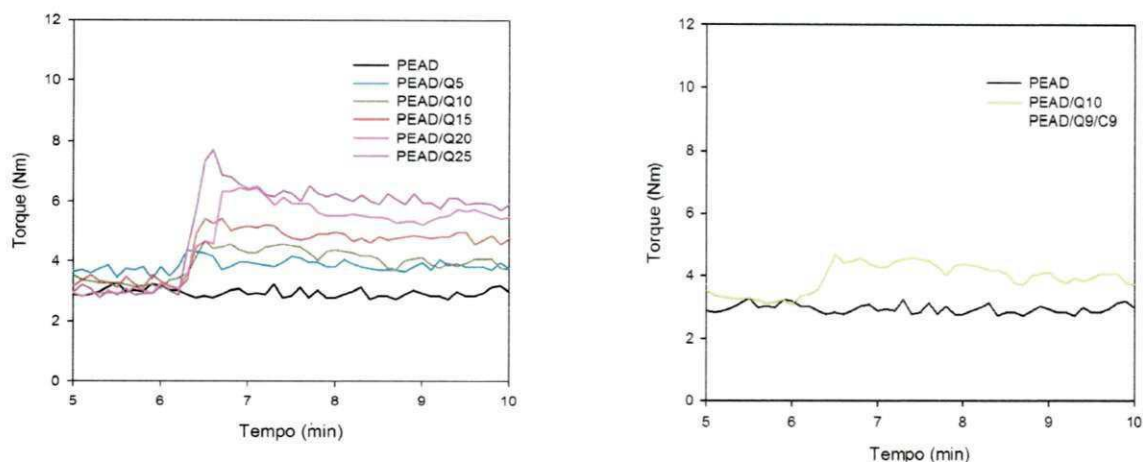
entre (0 e 1 min), ocasionado pela adição do material sólido na temperatura ambiente no misturador. A partir de 1,5 min o polímero começa a fundir e a viscosidade diminui acarretando uma redução do torque ao longo no tempo. Com a incorporação da quitosana na matriz polimérica em  $t = 6$  min e com o aumento do teor de quitosana (5, 10, 15, 20 e 25%), proporcionou uma maior resistência ao processamento e o aumento do torque.

A Figura 4.1(b) mostra um pequeno aumento do torque, devido a adição do agente compatibilizante PE-g-MA na mistura com 10% de quitosana. No entanto, identificou-se um comportamento semelhante ao PEAD/Q10 sem compatibilizante.



**Figura 4.1** - Torque versus tempo de processamento: (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9).

A Figura 4.2 mostra o detalhe da Figura 4.1 para tempo de processamento 5-10 min. Observa-se que o torque atinge valores aproximadamente constantes após 8 min de processamento. A constância do torque no tempo sugere que a presença de quitosana não contribui para a degradação da matriz de PEAD, mesmo com aumento máximo de 25% do teor de quitosana analisado (Cipriano, 2012).



**Figura 4.2** - Torque versus tempo de processamento, no intervalo de 5-10 min: (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9).

Em condições em que a matriz está completamente fundida, se o fator de enchimento e a velocidade rotação dos rotores permanecem constantes, o torque é diretamente proporcional à viscosidade do material e a viscosidade depende exponencialmente da temperatura (Tadmor & Gogos, 2006). Por esse motivo, o torque médio ( $Z_T$ ) da Tabela 4.2 foi corrigido para o valor correspondente a 180°C, através da expressão 4.1:

$$Z_{180} = Z_T \exp\{-\beta(T - 180^\circ\text{C})\} \quad (4.1)$$

Na expressão, percebe-se que  $\beta$  é o coeficiente de temperatura da viscosidade. Para o PEAD pode-se assumir  $\beta = 0,02 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (Rauwendaal, 2001).

O aumento de torque devido à incorporação de quitosana ou o torque relativo foi analisado pela equação 4.2:

$$Z_{\text{relativo}} = \frac{Z_{\text{compósito}}}{Z_{\text{matriz}}} \quad (4.2)$$

A Tabela 5.2 mostra os valores do torque relativo (torque para os compósitos dividido pelo torque para a matriz) obtidos no caso presente, valores médios avaliados no platô de temperatura constante (8-10 min) e corrigidos para  $T = 180^\circ\text{C}$ .

**Tabela 5.2** - Resultados no platô de temperatura constante (8-10 min), corrigidos para

T = 180°C.

| Amostra  | Teor de quitosana (%) | Torque relativo |
|----------|-----------------------|-----------------|
| PEAD     | 0                     | 1,00            |
| PEAD/Q5  | 5                     | 1,13            |
| PEAD/Q10 | 10                    | 1,21            |
| PEAD/Q15 | 15                    | 1,56            |
| PEAD/Q20 | 20                    | 1,60            |
| PEAD/Q25 | 25                    | 1,88            |

A Figura 4.3 apresenta o aumento de torque,  $(Z_{\text{relativo}} - 1) \times 100$ . Observa-se que a variação do teor de quitosana nos compósitos, acarretou no aumento, aproximadamente linear do torque com o teor de carga.

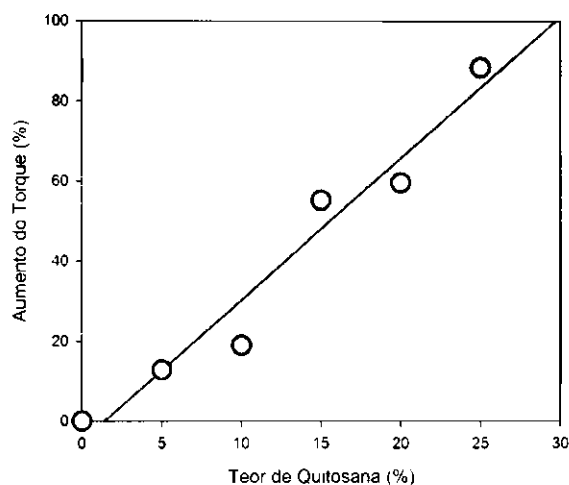
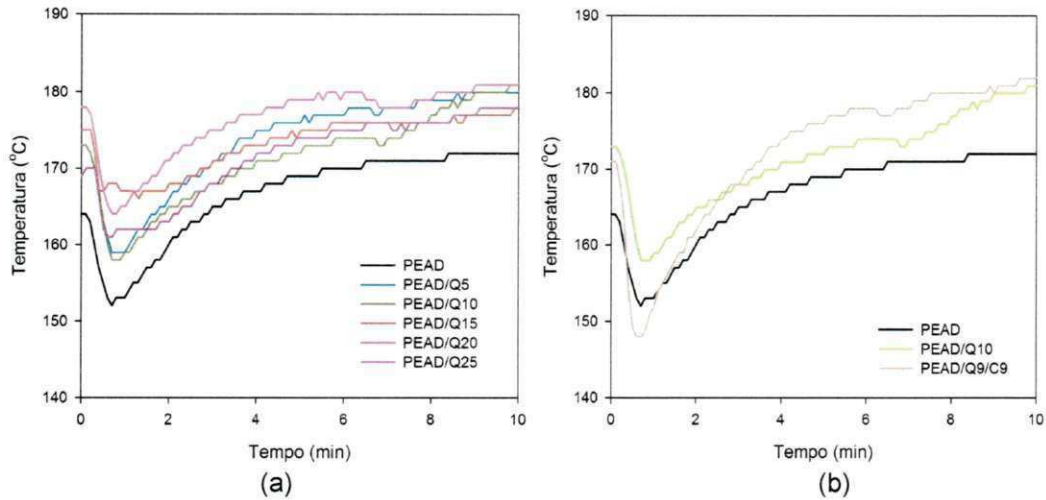


Figura 4.3 - Aumento do torque (%) em função do teor de Quitosana (%).

As curvas da temperatura versus tempo no interior da câmara de processamento do misturador interno, para o PEAD, dos compósitos com 5%, 10%, 20% e do compósito compatibilizado (PEAD/Q9/C9) estão apresentadas na Figura. 4.4. Observa-se, inicialmente, que a matriz funde rapidamente, com a diminuição da viscosidade, acarretando na redução do torque. Transcorridos 2 min de processamento pode-se considerar que o todo polímero se encontra no estado fundido e a temperatura só parece atingir um platô a partir de 5 min de processamento. A incorporação da carga (quitosana) em t = 6 min ocasionou uma pequena queda na temperatura e um aumento significativo do torque.

-nou uma pequena queda na temperatura e um aumento significativo do torque.

Percebe-se também que a temperatura atinge novamente valores aproximadamente constantes após 8 min de processamento, 2 min após a incorporação da carga para as amostras não compatibilizadas (Figura 4.4 a) e compatibilizada (Figura 4.4 b).



**Figura 4.4** - Temperatura versus tempo de processamento (a) PEAD e compósitos PEAD/quitosana; (b) PEAD e compósitos de PEAD/quitosana com 10 % de carga não compatibilizado (PEAD/Q10) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9).

A Tabela 5.3 sumariza os valores médios de temperatura e torque no intervalo entre 8 min e o tempo máximo de processamento de 10 min.

Tabela 5.3 - Resultados no platô de temperatura.

| Amostra    | Média entre 8 e 10 min de processamento |                |
|------------|---|----------------|
|            | Temperatura<br>(°C)                     | Torque<br>(Nm) |
| PEAD       | 171,8 ± 0,2                             | 2,89 ± 0,06    |
| PEAD/Q5    | 179,7 ± 0,2                             | 3,82 ± 0,05    |
| PEAD/Q10   | 179,3 ± 0,6                             | 4,00 ± 0,09    |
| PEAD/Q9/C9 | 180,8 ± 0,8                             | 4,73 ± 0,15    |
| PEAD/Q20   | 180,5 ± 0,3                             | 5,49 ± 0,06    |

A

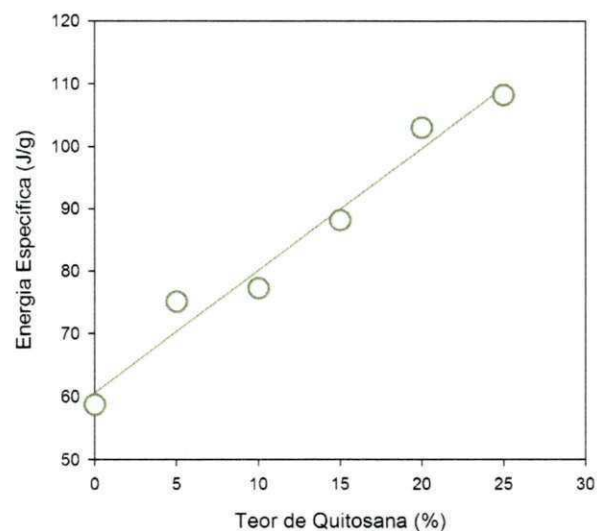
Tabela 5.4 apresenta os valores médios da energia específica, fornecida durante o processamento em um misturador interno, do PEAD e dos

compósitos de PEAD/QT, analisados no platô de temperatura constante em

aproximadamente 180°C no intervalo de tempo (8-10 min). Pode-se observar que quanto maior o teor de quitosana, maior a energia específica de processamento, devido ao aumento do esforço mecânico. A Figura 4.5 mostra o comportamento aproximadamente linear da curva da energia específica provocado pelo teor da carga utilizada.

**Tabela 5.4** - Energia específica (EE) do PEAD e os compósitos de PEAD/QT no intervalo de tempo 8-10min.

| Amostra  | EE(J/g) |
|----------|---------|
| PEAD     | 58,7    |
| PEAD/Q5  | 75,1    |
| PEAD/Q10 | 77,3    |
| PEAD/Q15 | 88,1    |
| PEAD/Q20 | 103,0   |
| PEAD/Q25 | 108,2   |



**Figura 4.5** - Energia Específica em função do Teor de Quitosana no intervalo de tempo 8 -10 min.

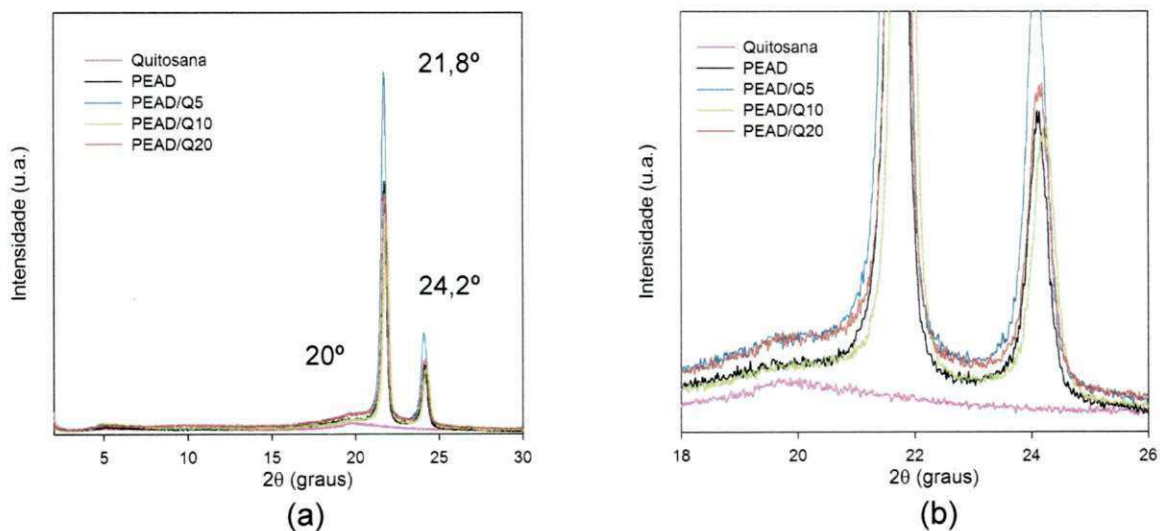
### 5.3 Difractometria de Raios X – DRX

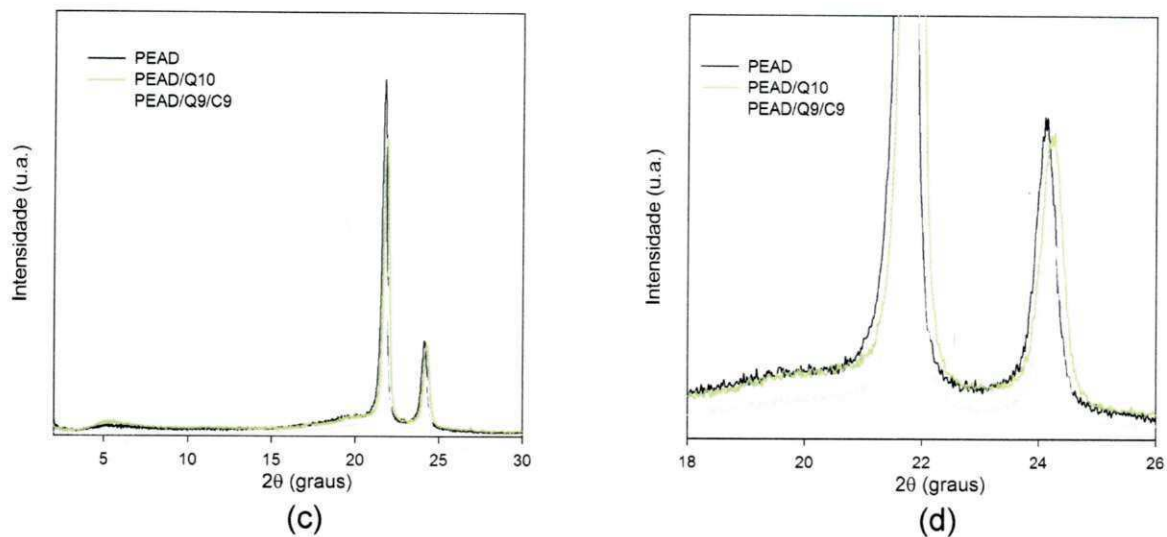
A **Figura 4.6** apresenta os difratogramas de raios X da matriz polimérica (PEAD), da quitosana (Q) e dos compósitos (PEAD/Q). O grau de cristalinidade foi calculado a partir da deconvolução matemática dos difratogramas de raios X, conforme metodologia apresentada no Anexo, e os valores obtidos estão na Tabela 4.5.

Analisando o difratograma do PEAD observa-se dois picos em  $2\theta$  igual  $21,8^\circ$  e  $24,2^\circ$ , correspondentes aos planos cristalográficos (110) e (200) do referido polímero, conforme Passador et al. (2012) o qual indica que o PEAD é um polímero semicristalino com estrutura ortorrômbica (Passador, Ruvolo Filho e Pessan, 2012; Chen e Yan, 2013).

A quitosana apresenta um pico bem definido em  $2\theta$  igual a  $20^\circ$  comprovando a natureza semicristalina da mesma (Liu et al., 2013).

Nos difratogramas dos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q5, (PEAD/Q10, PEAD/Q20) e compatibilizado (PEAD/Q9/C9), observa-se os picos característicos do PEAD. A área destes picos, praticamente, não foi alterada com a incorporação e com o teor de quitosana, indicando que não houve mudança no grau de cristalinidade do PEAD, corroborando com os dados de DSC apresentados no item 4.5.





**Figura 4.6** - Difratomogramas: da quitosana (Q), matriz polimérica (PEAD) e dos compósitos (PEAD/Q) e (PEAD/Q/C9).

A Tabela 5.5 apresenta os valores da cristalinidade da matriz polimérica (PEAD) e dos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q5, PEAD/Q10 e PEAD/Q20) e compatibilizados (PEAD/Q9/C9). No que concerne o grau de cristalinidade dos compósitos, observa-se que a adição de quitosana ao PEAD não compatibilizado e compatibilizado não afetou a cristalinidade do mesmo, exceto para a amostra PEAD/Q10. A razão para o aumento do grau de cristalinidade do PEAD com a adição de 10% de quitosana não é clara e não corroboram com os dados de DSC, sendo necessária a repetição dos ensaios para confirmar este resultado.

**Tabela 5.5** - Valores do grau de cristalinidade da matriz polimérica (PEAD) e dos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20) e compatibilizado (PEAD/Q/C9).

| Amostra    | Cristalinidade $X_c$<br>(%) |
|------------|-----------------------------|
| PEAD       | 62,0                        |
| PEAD/Q5    | 61,1                        |
| PEAD/Q10   | 75,5                        |
| PEAD/Q20   | 54,6                        |
| PEAD/Q9/C9 | 53,7                        |

#### 5.4 Espectroscopia no Infravermelho - (FTIR)

Os espectros de FTIR da matriz polimérica (PEAD), da quitosana (Q), do compatibilizante (PE-g-MA) e dos compósitos (PEAD/Q) obtidos por absorvância estão ilustrados nas

Figura 4.7, 4.8 e 4.9) e na Tabela 4.6.

No espectro da quitosana as principais bandas de absorção são: o estiramento axial do grupo O-H na faixa de  $3700\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  sobrepostas à banda de estiramento N-H; em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  atribuídas as ligações C-H dos grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , respectivamente. Vibrações angulares dos grupos metileno e metil também são visíveis em  $1374\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, um espectro semelhante foi reportado por (Braga, 2012).

No caso do PEAD, formado pela repetição do grupo  $-(\text{CH}_2)-$ , observa-se bandas características das ligações simples C-H e das ligações covalentes C-C. O espectro mostra as três bandas de absorção referente aos três modos de vibração do C-H, em que os valores dos números de ondas situam nas seguintes regiões espectrais:  $2919\text{ cm}^{-1}$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente em  $710\text{ cm}^{-1}$ , os picos referem-se a uma configuração C-H particular. Cada banda é formada por dois picos que corresponde a uma configuração C-H dentro da cadeia polimérica e a outra refere-se a ligações das extremidades da cadeia polimérica, similar ao analisado por Torres (2010).

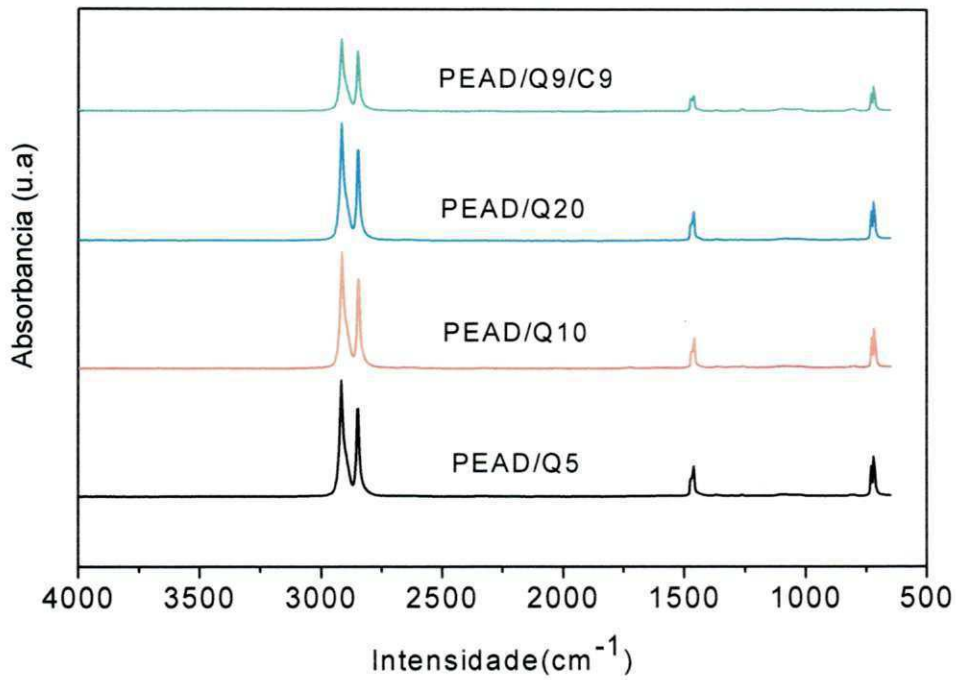
Com relação aos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q5, PEAD/Q10 e PEAD/Q20), observa-se que os espectros apresentam bandas de absorção características dos três modos de vibrações da ligação C-H, como descrito para o PEAD. Entretanto as bandas características da quitosana não são visíveis nestes espectros. Uma vez que análise de FTIR foi realizado com modo ATR, na superfície da amostra, a detecção de pequenos teores de quitosana não foi possível indicando nenhuma ou pouca interação polímero/quitosana. polímero (PEAD-quitosana) foi formada, conforme o espectro da

Figura 4.7 e Tabela 4.6 (Kurek *et al.*, 2012).

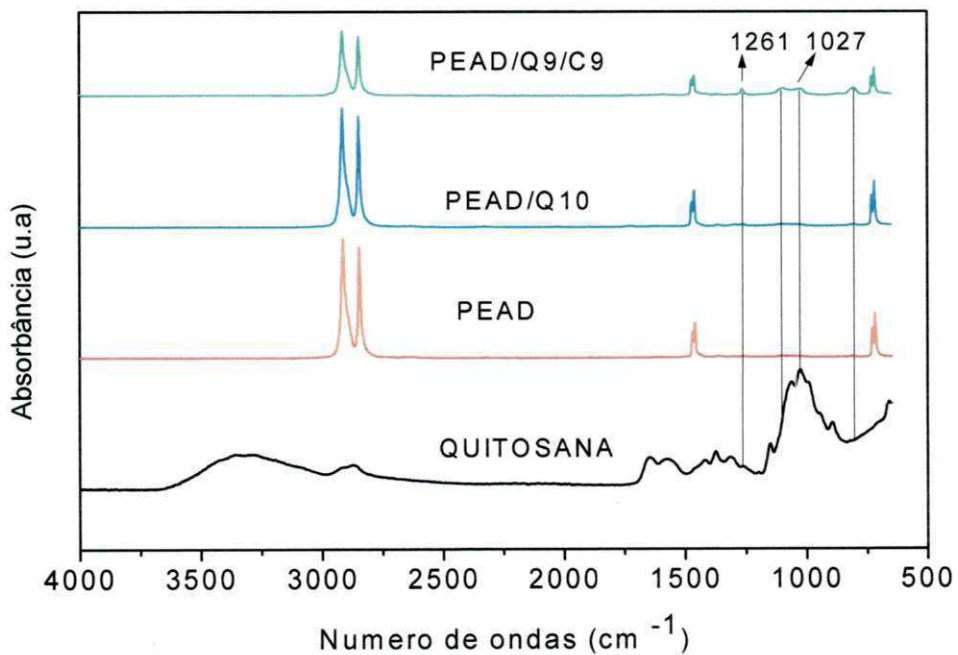
Por outro lado, o espectro do compósito compatibilizado (PEAD/Q9/C9) mostrou bandas em  $1261\text{ cm}^{-1}$  e em  $1027\text{ cm}^{-1}$ , que são características da



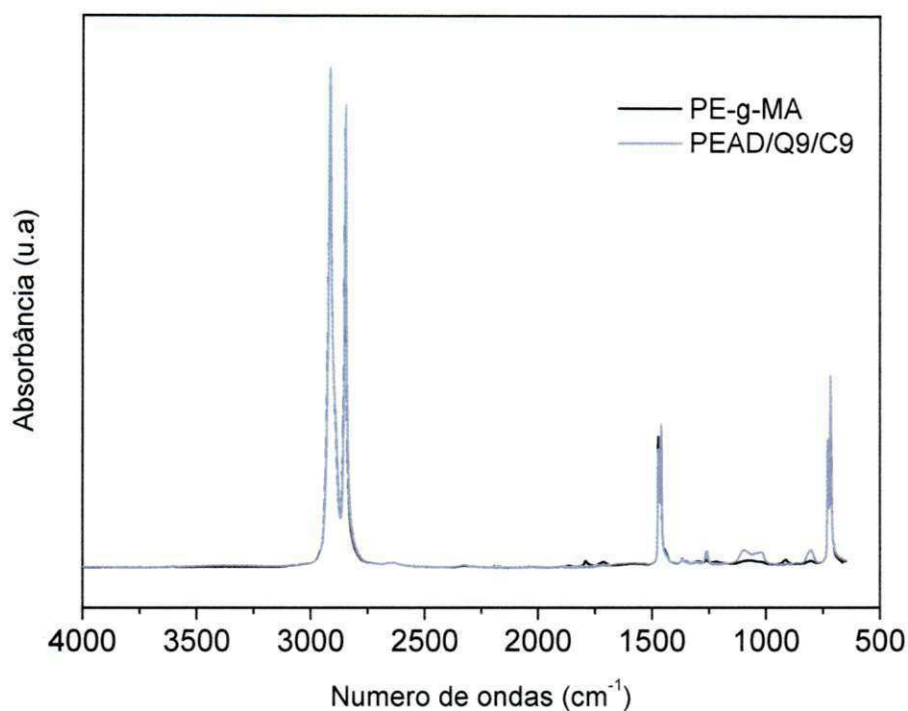
quitosana e não do PE-g-MA (Figura 4.8 e 4.9). Isto sugere interações do PEAD/quitosana (Araújo, 2009).



**Figura 4.7** - Espectro de infravermelho dos compostos compatibilizado e não compatibilizado(PEAD/Q).



**Figura 4.8** - Espectro de infravermelho do PEAD, da quitosana, e do composto não compatibilizado e compatibilizado.



**Figura 4.9** - Espectro de infravermelho do compatibilizante(PE-g-MA) e do compósito compatibilizado (PEAD/Q9/C9).

**Tabela 5.6** - Atribuição dos espectros FTIR da matriz polimérica (PEAD) da quitosana (Q) e dos compósitos a partir da Figura 4.6.

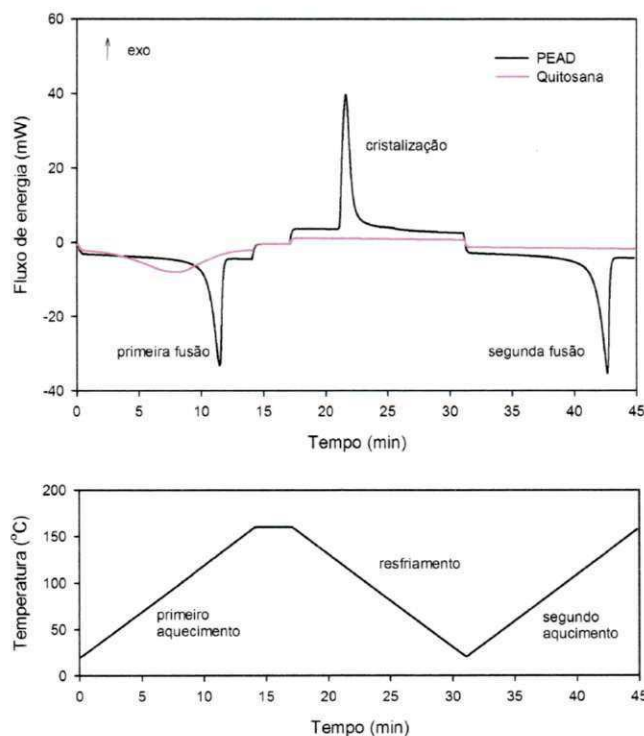
| Amostra                        | Quitosana | PEAD | PEgMA | PEAD/<br>Q5 | PEAD/<br>Q10 | PEAD/<br>Q20 | PEAD/<br>Q9/C9 |
|--------------------------------|-----------|------|-------|-------------|--------------|--------------|----------------|
| $\lambda$ O-H, NH <sub>2</sub> | 3676-3000 | -    | -     | -           | -            | -            | -              |
| (C-H) $\lambda_{as}$           | -         | 2919 | 2919  | 2919        | 2919         | 2919         | 2919           |
| (C-H) $\lambda_s$              | 2874      | 2840 | 2840  | 2840        | 2840         | 2840         | 2840           |
| (C=O) $\lambda$                | 1644      | -    | -     | -           | -            | -            | -              |
| (NH) $\delta$                  | 1586      | -    | -     | -           | -            | -            | -              |
| (CH) $\delta$ (C-H) $\delta$   | 1426-1375 | -    | -     | -           | -            | -            | -              |
| (C-O) $\rho$                   | 1263      | -    | -     | -           | -            | -            | 1261           |
| (C-O-C) $\lambda_s$            | 1156      | -    | -     | -           | -            | -            | -              |
| $\lambda$ C-O                  | 900-1150  | -    | -     | -           | -            | -            | 1027           |
| $\rho$ CH <sub>2</sub>         | -         | 710  | 710   | 710         | 710          | 710          | 710            |

$\lambda$ =estiramento (as-assimétrico, s-simétrico);  $\delta$ =deformação;  $\rho$ = (torção CH<sub>2</sub>)

## 5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial - (DSC)

Amostras de PEAD e quitosana, assim como dos compósitos PEAD/quitosana não compatibilizado e compatibilizado, foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), seguindo o procedimento indicado na seção 3.3.5.

A Figura 4.10 apresenta as curvas do DSC mostrando o fluxo de energia ( $J$ ) em função do tempo ( $t$ ), obtidos com um programa de temperatura em três estágios (primeiro aquecimento, resfriamento, segundo aquecimento) para o PEAD e a quitosana. Um plot da temperatura da amostra ( $T$ ) em função do tempo é incluído na Figura 4.8. Para o PEAD, observam-se picos de fusão (endotérmicos) durante o primeiro e segundo aquecimento, e um pico de cristalização a partir do fundido (exotérmico) durante o resfriamento. Com relação a quitosana, não observou-se eventos de mudança de fase (fusão e cristalização). No entanto, na faixa de 5 a 10 min (70 a 120°C durante o primeiro aquecimento) observa-se um pico raso atribuível à perda de umidade.



**Figura 4.10** - Fluxo de energia (acima) e temperatura da amostra (abaixo) versus tempo para amostras de PEAD e quitosana.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de DSC do fluxo de energia (J) em função do tempo (t) para os compósitos (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20, PEAD/Q9/C9), deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. Observa-se que todas as curvas apresentaram comportamento semelhante ao do PEAD puro. A presença da quitosana e do compatibilizante não alterou as transições térmicas do PEAD. Três eventos de mudança de fase do PEAD podem ser identificados tanto para a matriz pura quanto para os compósitos: fusão durante o aquecimento, cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e segunda fusão durante o reaquecimento.

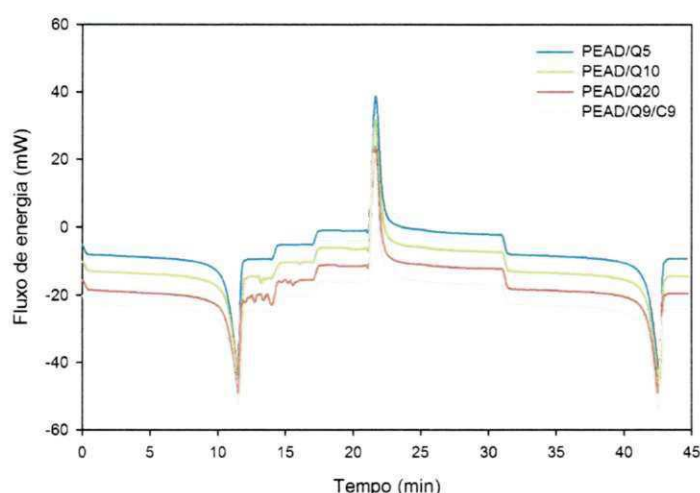
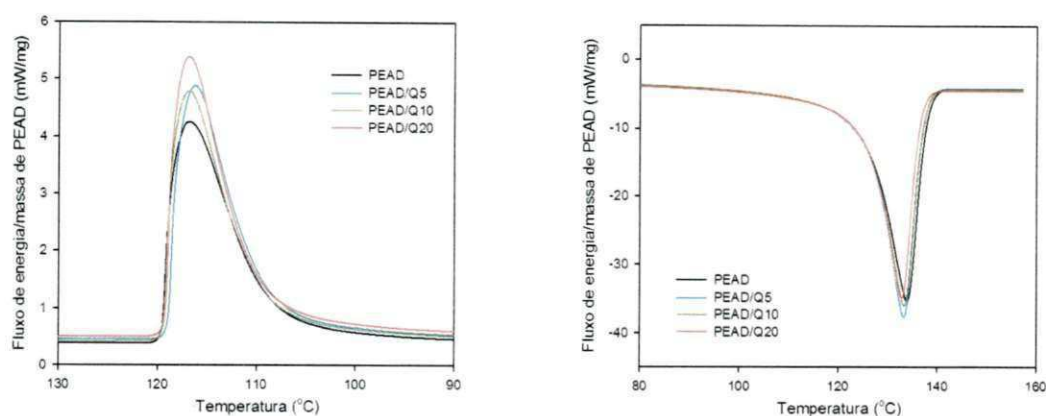


Figura 4.11 - Fluxo de energia versus tempo dos compósitos (PEAD/quitosana) não compatibilizado e compatibilizado, sob razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min.

A **Figura 4.12** mostra o detalhe dos eventos de cristalização e fusão (segundo aquecimento). Nessas figuras, o fluxo de energia por unidade de massa de PEAD, foi obtido dividindo o fluxo bruto pela massa de amostra e pela fração de PEAD na amostra.



**Figura 4.12** - Fluxo de energia por unidade de massa de PEAD versus temperatura para a cristalização (esquerda) e segunda fusão (direita) das amostras de PEAD e compósitos PEAD/quitosana.

As Tabelas 4.7 e 4.8 resumiram os resultados para os picos de cristalização a partir do fundido e fusão no segundo aquecimento, respectivamente.

Observa-se na Tabela 4.7 que o aumento do teor de quitosana não modificou significativamente a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), quando comparada à do PEAD puro, permanecendo em torno 116°C (Husseinsyah *et al.*, 2011). Para o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) as amostras com 5% e 10% de quitosana apresentaram valores semelhantes à matriz pura por volta de 59%, mas nota-se um aumento 8% para a amostra com 20% de quitosana. Já a velocidade de cristalização mostrou um pequeno aumento, acarretando em uma discreta redução no tempo de 50% de cristalização ( $\tau_{1/2}$ ) dos compósitos.

Tabela 5.7 - Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PEAD e os compósitos (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20, PEAD/Q9/C9), no resfriamento.

| <b>Amostra</b> | $\Delta T_c$ (1-99%)<br>(°C) | $T_c$<br>(°C) | $\Delta H_c$<br>(J/g) | $X_c$<br>(%) | $C_{m\acute{a}x}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $\Delta t_c$ (1-99%)<br>(min) | $\tau_{1/2}$<br>(min) |
|----------------|------------------------------|---------------|-----------------------|--------------|---|-------------------------------|-----------------------|
| PEAD           | 119,4-100,8                  | 116,9         | 175,6                 | 59,9         | 1,32                                      | 1,85                          | 0,57                  |
| PEAD/Q5        | 118,8-103,9                  | 116,3         | 175,6                 | 59,9         | 1,49                                      | 1,48                          | 0,54                  |
| PEAD/Q10       | 119,3-105,2                  | 116,9         | 170,6                 | 58,2         | 1,51                                      | 1,40                          | 0,52                  |
| PEAD/Q20       | 119,2-104,3                  | 117,0         | 186,1                 | 63,5         | 1,55                                      | 1,48                          | 0,51                  |

$\Delta T_c$ =Intervalo da temperatura de cristalização;  $T_c$  = temperatura pico de cristalização;  $\Delta H_c$  = entalpia de cristalização;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$  = taxa máxima de cristalização;  $\Delta t_c$ = Intervalo de tempo de cristalização;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% cristalização.

Na Tabela 4.8 observa-se que o aumento do teor de quitosana não provocou variações significativas da temperatura de fusão, quando comparado ao PEAD puro, permanecendo em torno 133,9°C, comportamento semelhante ao reportado por Mir *et al.*, (2011) para o sistema de compósito com polietileno e quitosana. Nota-se também que intervalo da temperatura de fusão ( $\Delta T_m$ ) dos compósitos aproximadamente de 112 á 138°C foi semelhante ao PEAD.

Tabela 5.8 - Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PEAD e os compósitos (PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20, PEAD/Q9/C9), no segundo aquecimento.

| <b>Amostra</b> | $\Delta T_m$ (1-99%)<br>(°C) | $T_m$<br>(°C) | $\Delta H_m$<br>(J/g) | $X_c$<br>(%) | $C_{m\acute{a}x}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $\Delta t_m$ (1-99%)<br>(min) | $\tau_{1/2}$<br>(min) |
|----------------|------------------------------|---------------|-----------------------|--------------|---|-------------------------------|-----------------------|
| PEAD           | 112,4-138,1                  | 133,9         | 176,8                 | 60,4         | 1,23                                      | 2,58                          | 2,42                  |
| PEAD/Q5        | 112,2-137,6                  | 133,3         | 186,1                 | 63,5         | 1,19                                      | 2,55                          | 2,39                  |
| PEAD/Q10       | 112,3-137,5                  | 133,3         | 182,4                 | 62,2         | 1,19                                      | 2,53                          | 2,38                  |
| PEAD/Q20       | 112,1-136,8                  | 132,8         | 201,2                 | 68,7         | 1,25                                      | 2,47                          | 2,34                  |

$\Delta T_m$ =Intervalo da temperatura de fusão;  $T_m$  = temperatura pico de fusão;  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$  = taxa máxima de fusão;  $\Delta t_m$ = Intervalo de tempo de fusão;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% fusão.

## 5.6 Análise Termogravimétrica - (TG)

Os resultados da análise termogravimétrica da quitosana, do PEAD e dos compósitos PEAD/quitosana estão apresentados nas Figura 4. 13 e 4.14). A partir dessa análise, observa-se que a degradação da quitosana ocorre em três etapas: a primeira etapa (na faixa de 30-200°C), associada à perda de água; a segunda (na faixa de 200-450°C), correspondente à degradação e desacetilação da quitosana e a terceira (entre 450-690°C), atribuída à degradação dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa (Braga, 2012).

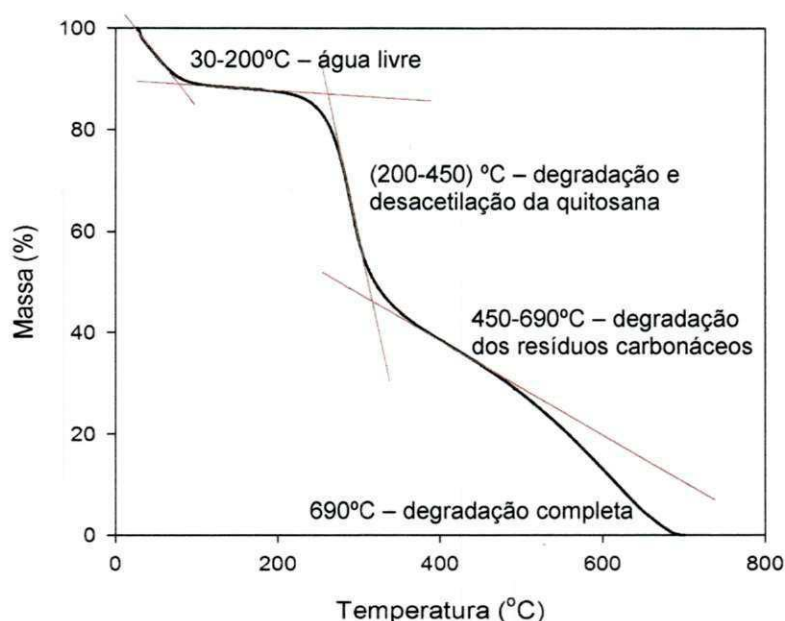
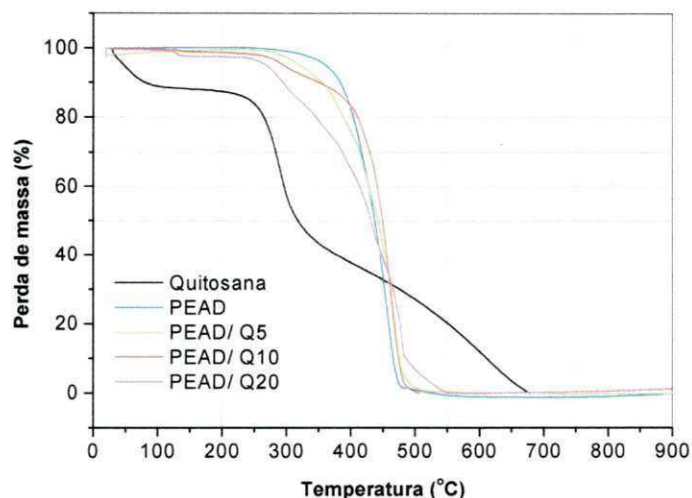


Figura 4. 13 - Curva de TG da quitosana.

Pode ser visto também na Figura 4.14 que o PEAD apresenta uma única etapa de decomposição (entre 300-600°C), que corresponde à ruptura termolítica das macromoleculares do polímero, as unidades químicas produzidas são voláteis nessa faixa de temperatura, obtendo desta forma uma perda irreversível de peso (Torres, D'almeida e Habas, 2010).

Os compósitos de PEAD/quitosana apresentaram pelo menos três etapas de decomposição como mostra a Figura 4.14, a primeira etapa (na faixa de 30-200°C), associada à perda de água devido à natureza hidrofílica da quitosana;

a segunda (na faixa de 200-450°C), correspondente à degradação e desacetilação da quitosana e a terceira (entre 300-600°C) correspondente à ruptura termolítica das macromoleculares do polímero. (Mir *et al.*, 2011)



**Figura 4.14** - Curvas de TG das amostras de quitosana, PEAD e PEAD/quitosana.

A Tabela 4.9 mostra a temperatura máxima de decomposição e a porcentagem de perda de massa total para o PEAD e para os compósitos de PEAD/quitosana. Verifica-se um aumento da temperatura máxima de decomposição ( $T_{\max}$ ) e redução da porcentagem de perda de massa total apresentada pelos compósitos, especialmente para o com maior teor de carga. Verifica-se também que os compósitos PEAD/Q apresentaram uma temperatura de início de decomposição menor do que a do PEAD (Figura 4.13). Portanto, com a incorporação da quitosana ao PEAD a degradação do polímero ocorre em temperaturas mais baixas.

**Tabela 5.9** - Valores da temperatura máxima de decomposição e da porcentagem de perda de massa total do PEAD e dos compósitos de PEAD/quitosana.

| Amostra  | $T_{\max}$ .<br>(°C) | Perda de<br>Massa<br>Total (%) |
|----------|----------------------|--------------------------------|
| PEAD     | 456                  | 99,9                           |
| PEAD/Q5  | 462                  | 99,3                           |
| PEAD/Q10 | 460                  | 99,1                           |
| PEAD/Q20 | 475                  | 96,6                           |

$T_{\max}$  - temperatura máxima da perda de massa.



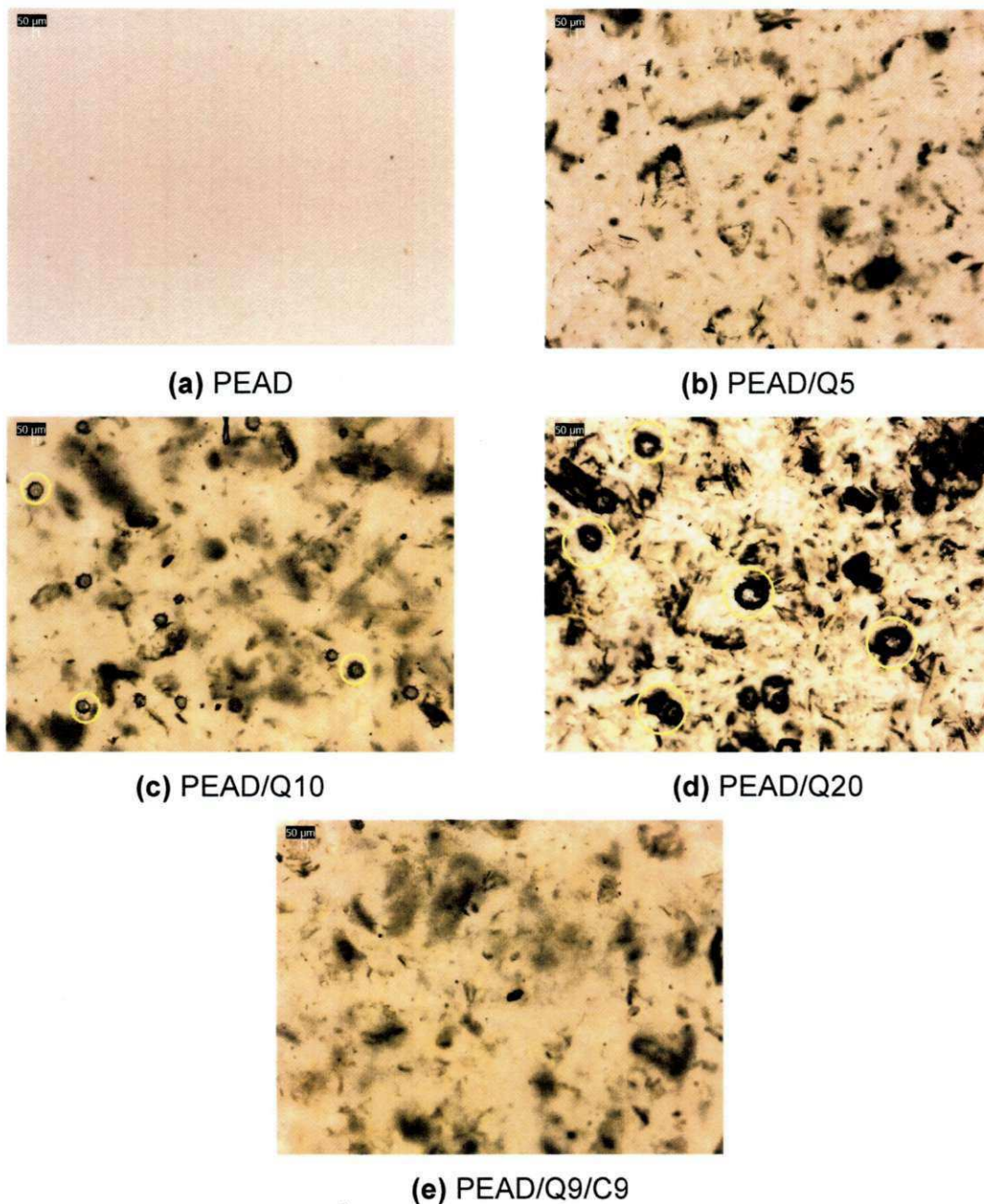
## 5.7 Microscopia Óptica - (MO)

Para cada amostra foram registradas imagens em diferentes regiões da placa prensada (centro e borda). As micrografias foram utilizadas para avaliar qualitativamente a distribuição das partículas de quitosana na matriz polimérica (PEAD).

A micrografia do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/Q5, PEAD/Q10 e PEAD/Q20 e PEAD/Q9/C9 estão apresentados na Figura 4.15, com ampliação de 4x. Na placa do PEAD puro observa-se a presença de algumas partículas que podem ser provenientes de impurezas oriundas dos equipamentos utilizados no processamento. Para as amostras dos compósitos observa-se nitidamente a presença de diversas partículas ao longo da matriz, de tamanhos variados e bem distribuídos (regiões mais escuras), com a formação de pequenas aglomerações em alguns pontos provocada. Resultados semelhantes foram obtidos por Sunilkumar *et al.*, (2012) em estudos anteriores.

Para os compósitos contendo 10% e 20% de quitosana, PEAD/10 e PEAD/20, respectivamente, observa-se a presença de bolhas (em destaque amarelo), o mesmo não foi verificado para a amostra contendo o menor teor de carga (PEAD/5). O aumento na quantidade de bolhas pode estar associado ao maior teor e ao caráter hidrofílico da quitosana. A presença de partículas aglomeradas bem como de bolhas podem resultar em menores valores de propriedades mecânicas visto que estas podem atuar como pontos concentradores de tensão.

O compósito compatibilizado (PEAD/Q9/C9) apresentou uma superfície mais uniforme quando comparado ao não compatibilizado (PEAD/Q10). Além disso, podemos observar a ausência de bolhas, o que pode favorecer as propriedades mecânicas. Segundo Salmah e Azieyanti, (2011) a presença de vazios pode diminuir a interação interfacial entre a matriz e a carga, resultando em materiais com propriedades mecânicas inferiores. O agente compatibilizante pode ter promovido uma melhor adesão interfacial entre o PEAD e a quitosana o que pode ter favorecido a melhor dispersão.



**Figura 4.15** - Micrografias Ópticas dos filmes da matriz (PEAD) e das misturas (PEAD/QT).

### 5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma análise da área superficial do PEAD e dos compósitos de (PEAD/quitosana) não compatibilizado e compatibilizado, respectivamente obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Pode-se observar um discreto incremento da rugosidade com o aumento do teor de quitosana.

A Figura 4.16 mostra em alta magnificação a superfície de uma amostra compatibilizada PEAD/Q9/C9. Observa-se partículas isométricas brancas com tamanhos na faixa de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ , que talvez possam ser identificadas com a carga (quitosana).



(a)PEAD



(b)PEAD/Q5



(c)PEAD/Q10

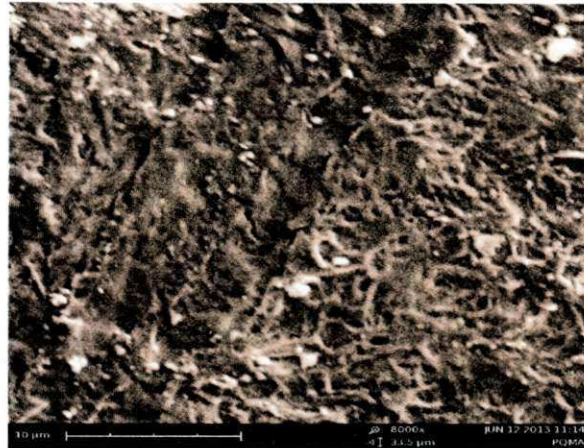


(d)PEAD/Q20



(e)PEAD/Q9/C9

**Figura 4.16** - Micrografia obtida por MEV: (a) PEAD; (b) PEAD/Q5; (c) PEAD/Q10; (d) PEAD/Q20; (e) PEAD/Q9/C9 com aumento 3000x.



**Figura 4.17** - Micrografia obtida por MEV de PEAD/Q9/C9 com aumento 8000x.

### 5.9 Propriedades Mecânicas

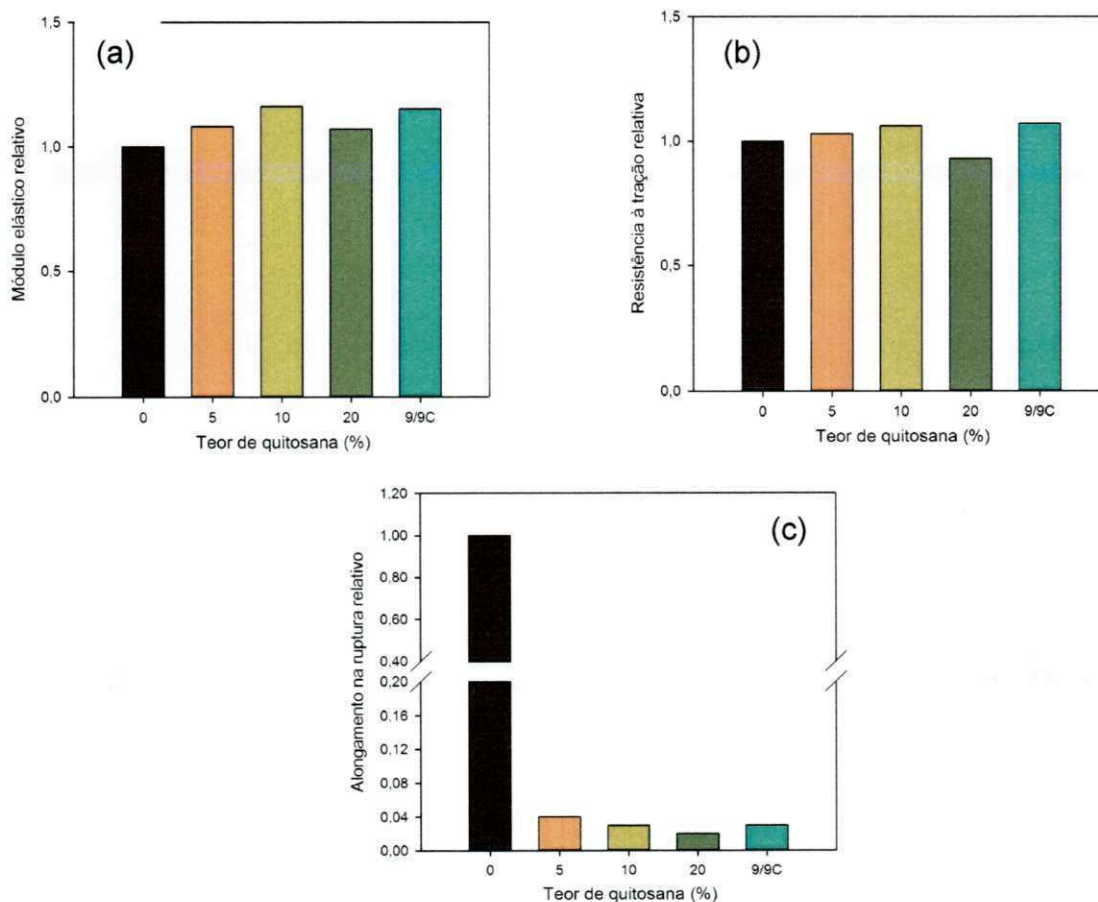
A **Figura 4. 18** apresenta os valores relativos de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura do PEAD e dos compósitos de PEAD/quitosana não compatibilizados e compatibilizados. A Tabela 4.9 mostra em detalhe os valores relativos das referidas propriedades.

A adição de 5%, 10% e 20% de quitosana ao PEAD não compatibilizado resultou em aumento de 8%, 16% e 7%, respectivamente, no módulo de elasticidade (ver Figura 4.17 e Tabela 4.10). Com a adição 10% de quitosana ao PEAD compatibilizado o aumento foi de 15%, ou seja, praticamente o mesmo valor observado para o compósito com o mesmo teor de quitosana não compatibilizado. O aumento, embora pequeno, se deve a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas pela presença das partículas rígidas de quitosana. E a razão para o módulo de elasticidade PEAD/Q20 ter sido menor do que os com menores teores de quitosana podem ser atribuídos à presença de vazios (bolhas) na amostra conforme microscopia ótica (ver Figura 4.15).

Com relação à resistência tração (Figura 4.18 e Tabela 4.10) a adição de 5% e 10% de quitosana ao PEAD não compatibilizado resultou em aumento de 3% e 6%, respectivamente, no entanto, com a adição de 20% de quitosana foi observado uma redução de 7%. Para o compósito compatibilizado (PEAD/C9/Q9) o aumento foi de 7%, ou seja, praticamente o mesmo valor

observado para o compósito com o mesmo teor de quitosana não compatibilizado. Este comportamento se deve a falta ou as fracas interações polímero/quitosana (Husseinskyah, *et al.*, 2011).

Quanto ao alongamento na ruptura (Figura 4.18 e Tabela 4.10), observou-se uma redução significativa de 96%; 97%, 98% e 97% para os compósitos PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/Q20 e PEAD/Q9/C9 respectivamente, atribuída à restrição dos movimentos da cadeia da matriz de PEAD em presença da quitosana. Comportamento semelhante foi reportado por Mir e colaboradores (2011). Notou-se também que a presença do compatibilizante não mudou o comportamento na região do alongamento quando comparado ao não compatibilizado (PEAD/Q10).

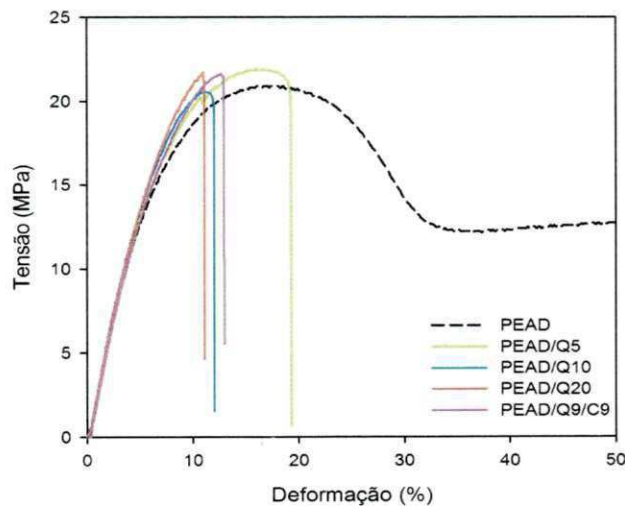


**Figura 4. 18** - Valores de módulo elástico (a) resistência à tração (b) alongamento na ruptura do PEAD e dos compósitos PEAD/Q.

Tabela 5.10 - Propriedades Mecânicas do PEAD dos compósitos PEAD/Q.

| Amostra    | Módulo elástico relativo | Resistência à tração relativa | Alongamento Ruptura relativo |
|------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| PEAD       | 1,00                     | 1,00                          | 1,00                         |
| PEAD/Q5    | 1,08                     | 1,03                          | - 0,04                       |
| PEAD/Q10   | 1,16                     | 1,06                          | - 0,03                       |
| PEAD/Q20   | 1,07                     | - 0,93                        | - 0,02                       |
| PEAD/Q9/C9 | 1,15                     | 1,07                          | - 0,03                       |

A **Figura 4.19** apresenta um perfil diferenciado das curvas dos compósitos em relação ao PEAD puro. Observa-se que a adição da quitosana reduziu à mobilidade das cadeias do PEAD, desta forma as curvas dos compósitos apresentam um comportamento típico de materiais frágeis (Da Luz, Gonçalves e Delarco Jr, 2006; Firmino *et al.*, 2012) As diferenças de afinidade entre o material de enchimento e a matriz, ocasiona uma redução na interface desta modificando o comportamento elástico (PEAD/quitosana) (Amri, 2012).



**Figura 4.19** - Curvas representativas do ensaio de tração do PEAD puro e dos compósitos (PEAD/Q) compatibilizados e não compatibilizados.

## 6. CONCLUSÕES

Foi possível misturar quitosana com polietileno de alta densidade (PEAD) para obter compósitos de PEAD/quitosana por fusão com boa estabilidade térmica durante o processamento. A cristalinidade, assim como, a resistência à tração e o módulo de elasticidade do PEAD praticamente não foram alterados com a incorporação da quitosana, nos teores de 5%, 10% e 20% ao mesmo, embora uma tendência de aumento destas propriedades tenha sido observada para o compósito contendo 10% de quitosana. Contudo, o alongamento na ruptura do PEAD diminuiu significativamente com a incorporação da quitosana.

A cristalinidade e o comportamento mecânico dos compósitos de PEAD/quitosana compatibilizados com o PE-g-MA foi semelhante aos dos não compatibilizados. Por outro lado, a presença do compatibilizante favoreceu a melhor dispersão da carga na matriz polimérica, conforme micrografias da microscopia óptica (MO).

A temperatura de início da decomposição do PEAD foi reduzida com a incorporação da quitosana, conforme dados de termogravimetria. Os compósitos de PEAD/quitosana preparados por fusão podem encontrar aplicações potenciais em sistemas de embalagens ecologicamente corretos e em aplicações antiestáticas.

## 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Testar maiores teores de compatibilizante (PE-g-MA);
- Analisar o efeito da adição da quitosana como agente de biodegradação em matrizes poliméricas sintéticas;
- Verificar se o grau de desacetilação da quitosana influencia nas propriedades de biodegradação e antimicrobianas dos filmes;
- Avaliar as propriedades de barreira dos filmes para produção de embalagens flexíveis;
- Analisar o uso de modificadores químicos para aumentar a interação interfacial entre a carga e o polímero;
- Ampliar os estudos das condições de processamento utilizando técnicas convencionais visando uma produção em grande escala.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMRI, F.; HUSSEINSYAH, S.; HUSSIN, K. Mechanical, morphological and thermal properties of chitosan filled polypropylene composites: The effect of binary modifying agents. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2012. ISSN 1359-835X.
- ARANAZ, I. et al. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, n. 2, p. 203-230, 2009. ISSN 1872-3136.
- ARAÚJO, R. J. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 2009. 153f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.
- BRAGA, C.R. C. **Desenvolvimento e caracterização de membranas quitosana/silicatos em camadas para uso como suporte enzimático na construção de um biossensor de uréia**. 2012. 120f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- BRASKEM. <http://www.braskem.com.br/>. Acessado em 05/05/2013.
- BRITO, G. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, 2011.
- CHEN, J.; YAN, N. Crystallization behavior of organo-nanoclay treated and untreated kraft fiber-HDPE composites. **Composites Part B: Engineering**, 2013. ISSN 1359-8368.
- CIPRIANO, P. B. **Preparação e caracterização de compósitos de phb e mesocarpo de babaçu**. 2012. 74f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003. ISSN 0104-1428.
- DA LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DELARCO JRB, A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.
- DASH, M. et al. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011. ISSN 0079-6700.
- DEL NOBILE, M. et al. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 1, p. 1-6, 2009. ISSN 0260-8774.

DEMARQUETE, N. R. Estrutura e Propriedade de Polímeros. CEFET – RS, 2001.

DUTTA, P. K.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. **Journal of Scientific and industrial research**, v. 63, n. 1, p. 20-31, 2004. ISSN 0022-4456.

FAI, A. E. C.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M. Potencial biotecnológico de quitosana em sistemas de conservação de alimentos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 9, n. 5, p. 435-451, 2008. ISSN 0121-6651.

FIRMINO, H. C. T. et al. Processamento e caracterização de compósitos de pead com conchas de moluscos. **20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 8, 2012.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 532-538, 2009. ISSN 0928-4931.

HUSSEINSYAH, S. et al. Mechanical and thermal properties of chitosan-filled polypropylene composites: The effect of acrylic acid. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 17, n. 2, p. 125-131, 2011. ISSN 1548-0585.

ISMAIL, H.; SHAARI, S.; OTHMAN, N. The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan-filled natural rubber (NR), epoxidised natural rubber (ENR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds. **Polymer Testing**, v. 30, n. 7, p. 784-790, 2011. ISSN 0142-9418.

KUREK, M. et al. Structure and thermal properties of a chitosan coated polyethylene bilayer film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 8, p. 1232-1240, 2012. ISSN 0141-3910.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2006.

LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**. 1999. 100f Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Paraná.

LIU, H. et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 588-597, 5// 2013. ISSN 0260-8774.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 666-674, 1/16/ 2013. ISSN 0144-8617.

MARTINS, A. I. et al. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 25-32, 2010.

MILAGRES, E. G. et al. Compósitos de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis*, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades. **Revista Árvore**, v. 30, n. 3, 2006.

MIR, S. et al. Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 414-421, 2011. ISSN 0144-8617.

MÜLLER, C. M.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328-1333, 2009. ISSN 0268-005X.

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

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 4, p. 702-710, 2011. ISSN 1365-2621.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4 Hanser: 206 p. 2001.

SAKURAI, K.; MAEGAWA, T.; TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) blends. **Polymer**, v. 41, n. 19, p. 7051-7056, 2000. ISSN 0032-3861.

SALMAH, H.; AZIEYANTI, A. Properties of recycled polyethylene/chitosan composites: the effect of polyethylene-graft-maleic anhydride. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 30, n. 3, p. 195-202, 2011. ISSN 0731-6844.

SOARES, E. P. **Estudo do Método Radiométrico para Avaliação da Migração de Elementos de Embalagens Plásticas para o seu Conteúdo**. 2002. 76f. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear–Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN - São Paulo

STAMFORD, T. Produção, caracterização e atuação anticariogênica de quitosana extraída de *Cunninghamella elegans* UCP 542. **Produção, caracterização e atuação anticariogênica de quitosana extraída de *Cunninghamella elegans* UCP 2006**. 542f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas - Microbiologia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife

SUNILKUMAR, M. et al. Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, 2012. ISSN 1385-8947.

TORRES, A. A.; D'ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J.-P. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 5, p. 331-338, 2010.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. 2002. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.

## 9. Anexos

### ANEXO A

Fichas técnicas dos materiais: quitosana, polímero PEAD e do compatibilizante PE-g-MA.



### CERTIFICADO DE ANÁLISES

| Controle de Qualidade – Produto acabado |                   |
|---|-------------------|
| PRODUTO ACABADO                         | : QUITOSANA EM PÓ |
| FABRICANTE                              | : POLYMAR         |
| LOTE                                    | : 01062011        |
| DATA FABRICAÇÃO                         | : 06/11           |
| DATA VALIDADE                           | : 06/14           |

Armazenamento: Armazenar a temperatura ambiente de 20 - 30°C, em recipiente perfeitamente fechado, protegido da luz e umidade.

|    | TESTE                                  | ESPECIFICAÇÃO                         | RESULTADOS                              |
|----|--|---------------------------------------|---|
| 01 | Identificação                          | Conforme prescrito                    | De acordo                               |
| 02 | Aparência                              | Pó de cor creme e odor característico | De acordo                               |
| 03 | Aspecto da solução em ac. acético a 1% | Cor variando de amarelo a creme       | De acordo                               |
| 04 | Densidade aparente                     | Informativo                           | 0,33 g/ml                               |
| 05 | Granulometria                          | 95,0% passa em 80 mesh                | De acordo                               |
| 06 | Perda por dessecação                   | 10,0 % max                            | 7,40 %                                  |
| 07 | Cinzas totais                          | 2,0 % max                             | 0,75 %                                  |
| 08 | pH                                     | 7,0 - 9,0                             | 8,81                                    |
| 09 | Viscosidade                            | < 200 cPs                             | 50 cPs a 20°C, LV1 31, torque de 11,7 % |
| 10 | Grau de desacetilação                  | 85,0 % min                            | 86,60 %                                 |

**Poliétileno de Alta Densidade JV060U**
**Descrição:**

A resina JV060U é um Poliétileno de Alta Densidade, copolímero de buteno-1 de distribuição de peso molecular estreita. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica, boa resistência ao impacto.

**Aditivação:**

Antioxidante; Anti-UV; Anti-ácido.

**Aplicações:**

Especialmente aditivada para maior proteção contra degradação à radiação ultravioleta do sol e é indicada para as seguintes aplicações: tampas, peças técnicas e ou de grandes dimensões, baldes industriais, containers, garrafeiras, engradados para uso agropecuario, capacetes de segurança, artigos esportivos, caixas para uso industrial e transporte, estrados e paletes, baldes e cestos para lixo.

**Processo:**

Moldagem por Injeção

**Propriedades de Controle:**

|                              | Método ASTM | Unidades          | Valores |
|------------------------------|-------------|-------------------|---------|
| Índice de fluidez (190/2,16) | D 1238      | g/10 min          | 7,0     |
| Densidade                    | D 792       | g/cm <sup>3</sup> | 0,957   |

**Propriedades Típicas:**

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

|  | Método ASTM | Unidades | Valores |
|--|-------------|----------|---------|
| Resistência à Tração no Escoramento                    | D 638       | MPa      | 26      |
| Módulo de Flexão Secante a 1%                          | D 790       | MPa      | 1360    |
| Dureza Shore D   | D 2240      | -        | 65      |
| Resistência ao Impacto Izod                            | D 256       | J/m      | 36      |
| Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental <sup>b</sup> | D 1693      | h/F50    | 10      |
| Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental <sup>c</sup> | D 1693      | h/F50    | 15      |
| Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N               | D 1525      | °C       | 125     |
| Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa            | D 648       | °C       | 71      |

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

(b) Condições: 10% ígpal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

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

## Polybond® 3009

### Polymer Modifier

Polybond 3009 is a chemically modified polyolefin.

#### Chemical Structure

Composition Maleic anhydride modified high density polyethylene

#### Applications

- Chemical coupling agent for glass and mica reinforced polyethylene giving improved physical and thermal properties.
- Compatibilizer for polymer alloys of polyethylene and polar polymers, such as polyamides, to give improved processability and mechanical properties.
- Offers good adhesion to a wide variety of substrates including aluminum and stainless steel.

#### Typical Physical Properties

| Appearance                | Pellets                       |
|---------------------------|-------------------------------|
| Melt Flow Rate (190/2.16) | 3 – 6 g/10 min. (ASTM D-1238) |
| Density @ 23°C            | 0.95 g/cc (ASTM D-792)        |
| Melting Point             | 127°C (DSC)                   |
| Maleic Anhydride Level    | 1.0 weight %                  |

JV 060

7g/10min

#### Properties in 20% Glass-filled High Density Polyethylene

| PROPERTY         | 1.5% PB 3009 | 3% PB 3009 |
|------------------|--------------|------------|
| Tensile Strength | 25%          | 32%        |
| Flexural Modulus | 16%          | 13%        |
| Izod Impact      |              |            |
| Notched          | 90%          | 127%       |

Generation of above data was via twin screw extrusion. Polybond addition level is based on total weight of composite. Glass type is OCF R16EX1 3/16".

#### Suggested Processing Temperatures

|             | Extrusion   | Injection Molding |
|-------------|-------------|-------------------|
| Feed Zone   | 160°C       | 182°C             |
| Middle Zone | 170°C       | 188°C             |
| Front Zone  | 177°C       | 193°C             |
| Die/Nozzle  | 177°C       | 200°C             |
| Melt Temp   | 177 – 190°C | 193°C – 205°C     |

#### Storage and Handling Precautions

Keep Polybond 3009 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. Tie liners of open gaylords when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, Polybond 3009 can be dried in a hopper dryer or oven for a few hours at 105°C to remove moisture.

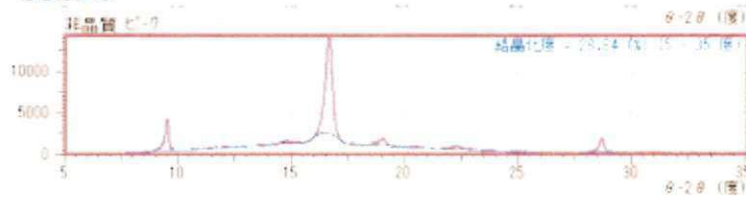
A slight pungent odor is normal during processing of Polybond 3009. Purge equipment with polyethylene before and after running Polybond 3009.

For additional handling information, please see the Material Safety Data Sheet.

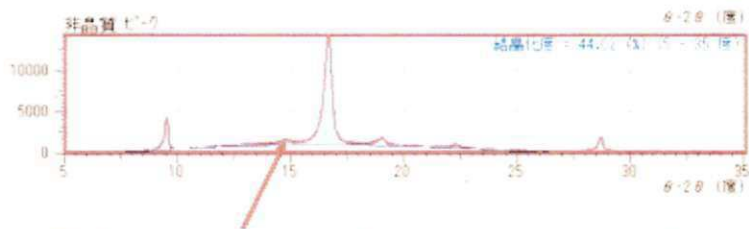
## ANEXO B

Dados referentes às análises de difratometria de raios – X – (DRX) para o calculo do grau de cristalinidade.

**If calculated amorphous profile is not good, then change the parameters and retry as specified bellow.**



**If there still exist crystalline peaks on the calculated amorphous profile, then increase "Pitch" or "Loop" parameters and retry.**



**If the calculated amorphous profile is not touch the bottom of original profile, then decrease "Pitch" or "Loop" parameters and retry.**

**If the calculated amorphous profile is not fine or broad in comparison with original profile, then increase or decrease "Width" parameter and retry.**

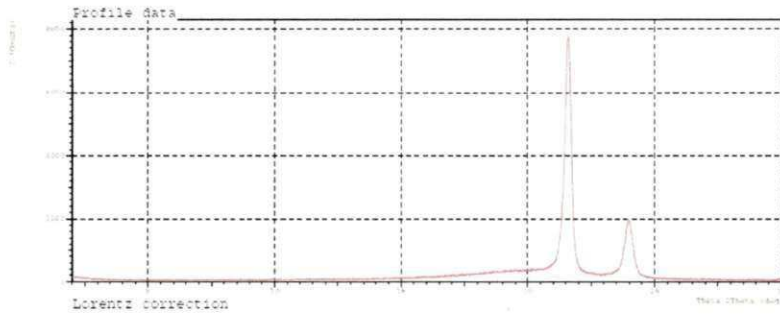
Dados referentes aos gráficos das análises de difratometria de raios – X – (DRX).

\*\*\* Crystallinity calculation \*\*\*

Group Name : Daniela  
Data Name : Junho 2013  
File Name : PEAD Ped 669.RAW  
Sample Name : PEAD Ped 669  
Comment : Daniela Andrade

#Result  
Calculation Range : 2.0 - 30.1(deg)  
crystallinity : 61.9806 (%)  
K parameter : 1.0000  
crystal Icr : 5.1602 (kcps\*deg)  
amorphous Ia : 3.1653 (kcps\*deg)

Group : Daniela Data : Junho 2013

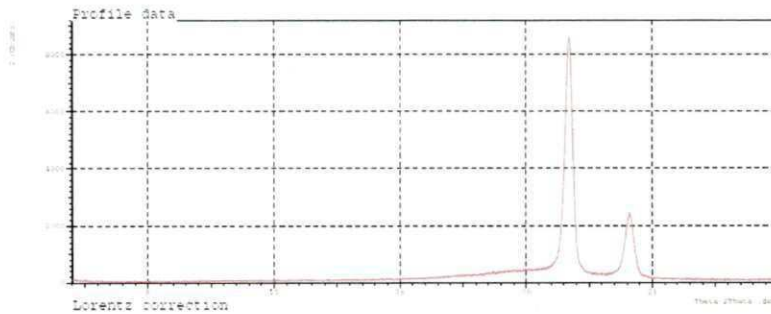


\*\*\* Crystallinity calculation \*\*\*

Group Name : Daniela  
Data Name : Junho 2013  
File Name : PEAD5% Ped 669.RAW  
Sample Name : PEAD5% Ped 669  
Comment : Daniela Andrade

#Result  
Calculation Range : 2.0 - 30.1(deg)  
crystallinity : 61.0655 (%)  
K parameter : 1.0000  
crystal Icr : 6.6046 (kcps\*deg)  
amorphous Ia : 4.2110 (kcps\*deg)

Group : Daniela Data : Junho 2013



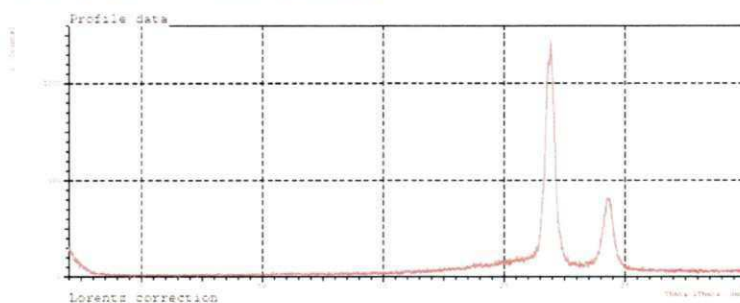


\*\*\* Crystallinity calculation \*\*\*

Group Name : Daniela  
Data Name : Junho 2013  
File Name : PEAD10% Ped 669.RAW  
Sample Name : PEAD10% Ped 669  
Comment : Daniela Andrade

#Result  
Calculation Range : 2.0 - 30.1(deg)  
crystallinity : 75.4503 (%)  
K parameter : 1.0000  
crystal Icr : 1.0501 (kcpa\*deg)  
amorphous Ia : 0.3417 (kcpa\*deg)

Group : Daniela Data : Junho 2013

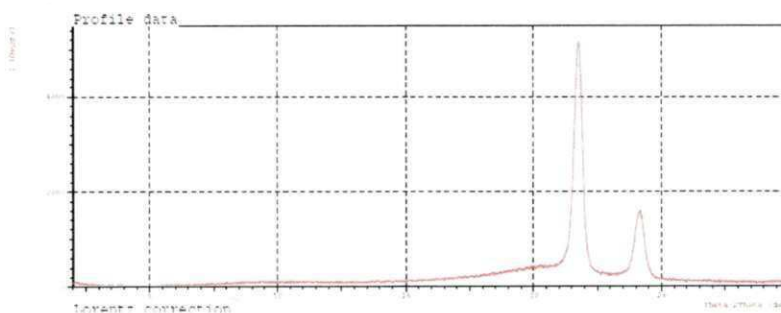


\*\*\* Crystallinity calculation \*\*\*

Group Name : Daniela  
Data Name : Junho 2013  
File Name : PEAD20% Ped 669.RAW  
Sample Name : PEAD20% Ped 669  
Comment : Daniela Andrade

#Result  
Calculation Range : 2.0 - 30.1(deg)  
crystallinity : 54.5662 (%)  
K parameter : 1.0000  
crystal Icr : 4.3516 (kcpa\*deg)  
amorphous Ia : 3.6233 (kcpa\*deg)

Group : Daniela Data : Junho 2013

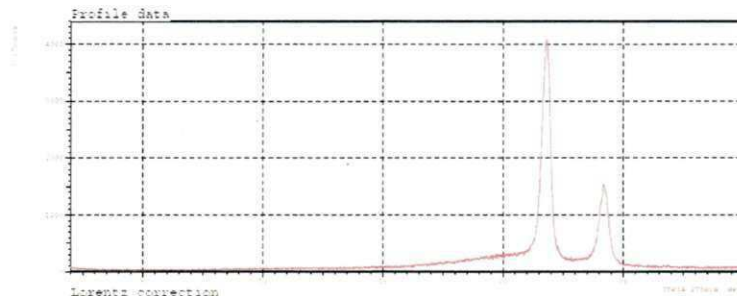


\*\*\* Crystallinity calculation \*\*\*

Group Name : Daniela  
Data Name : Junho 2013  
File Name : PEQMA Ped 669.RAW  
Sample Name : PEQMA Ped 669  
Comment : Daniela Andrade

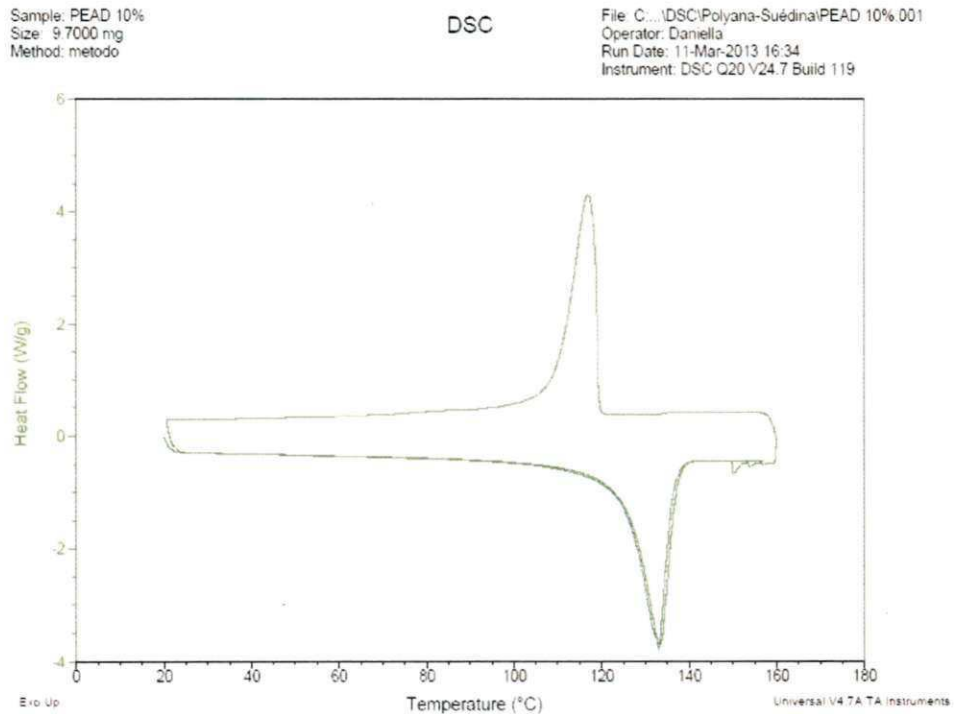
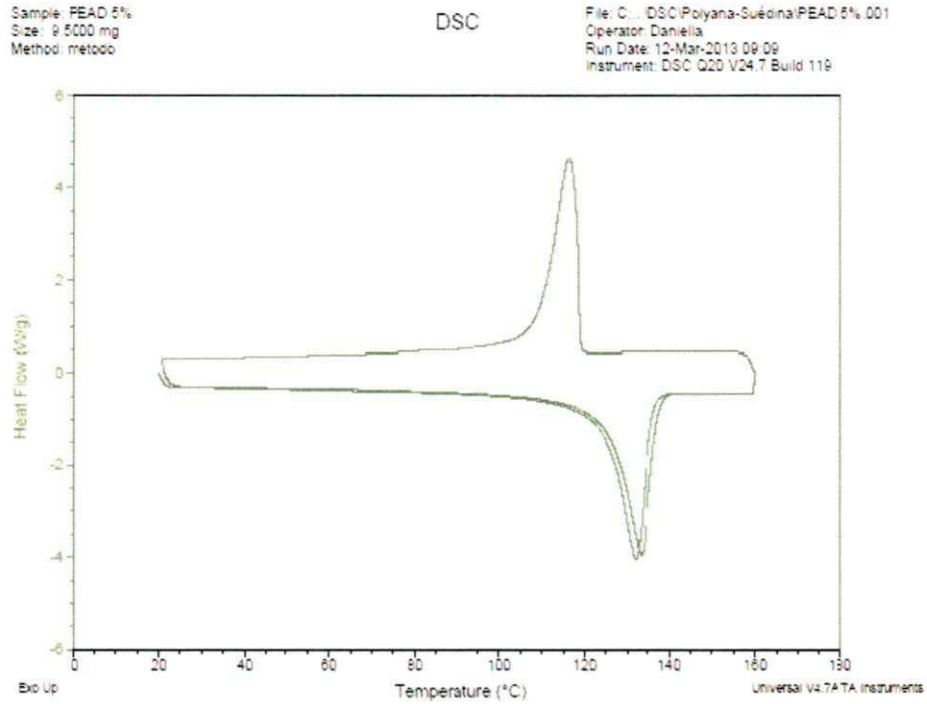
#Result  
Calculation Range : 2.0 - 30.1(deg)  
crystallinity : 53.7021 (%)  
K parameter : 1.0000  
crystal Icr : 3.5938 (kcps\*deg)  
amorphous Ia : 3.0983 (kcps\*deg)

Group : Daniela Data : Junho 2013



## ANEXO C

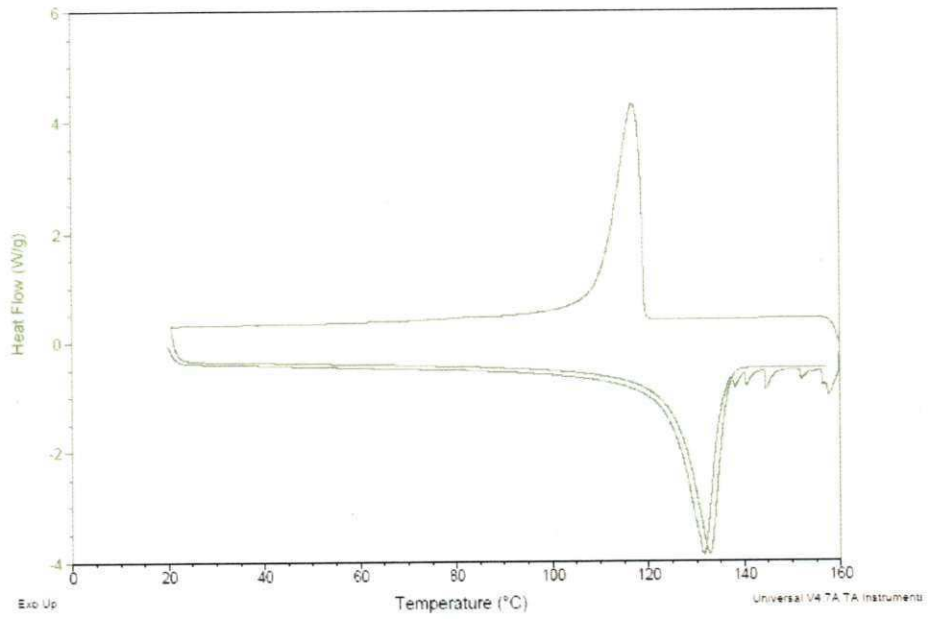
Curvas referente às análises de calorimetria exploratória diferencial – (DSC) dos compósitos.



Sample: PEAD 20%  
Size: 9.0000 mg  
Method: metodo

DSC

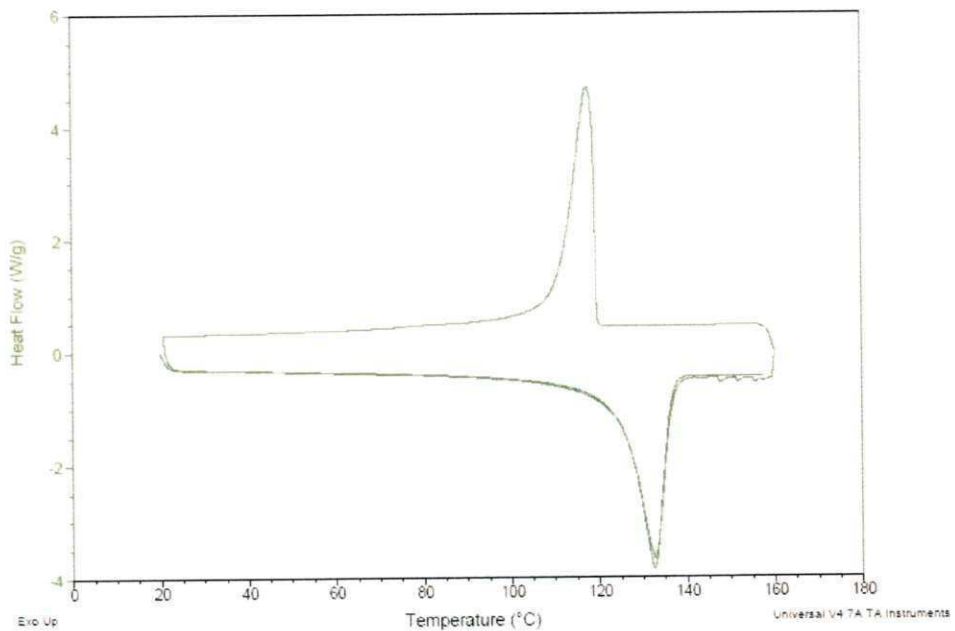
File: C:\DSC\Polyana-Suédina\PEAD 20% 001  
Operator: Daniella  
Run Date: 28-Mar-2013 08:54  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Sample: PQMA  
Size: 9.0000 mg  
Method: metodo

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polyana-Suédina\PQMA.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 16-May-2013 09:47  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

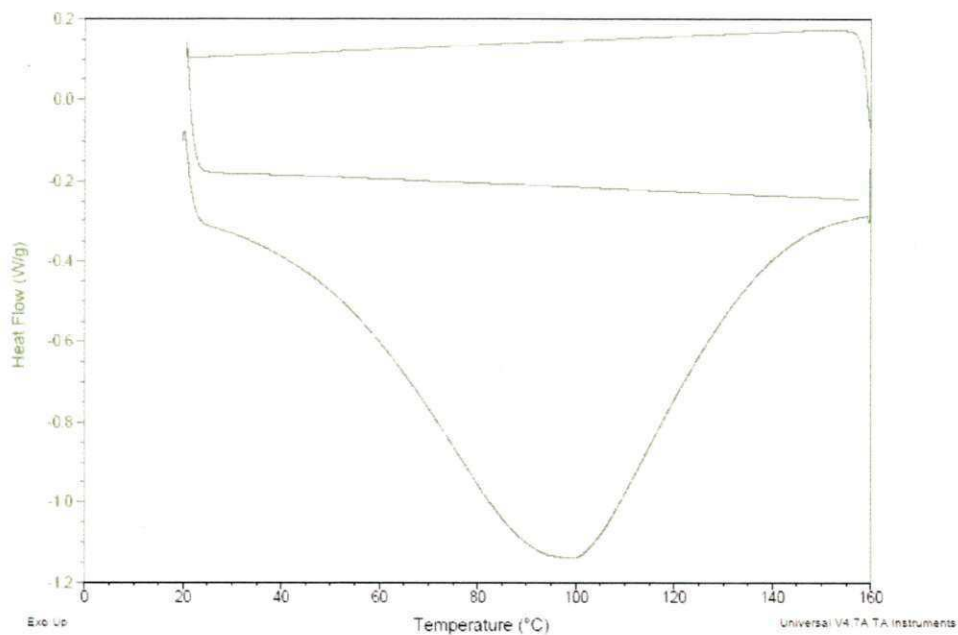


## Curvas referente às análises de calorimetria exploratória diferencial – (DSC) PEAD e quitosana

Sample: QT 86,7%  
Size: 7,0000 mg  
Method: metodo

DSC

File: C:\DSC\Polyana-Suédina\QT 86,7% 001  
Operator: Daniella  
Run Date: 11-Mar-2013 15:10  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Sample: PEAD  
Size: 9,3000 mg  
Method: metodo

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Polyana-Suédina\PEAD.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 01-Apr-2013 09:10  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

