



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JARDEL JACKSON DE OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE UMA BLENDAS  
AUTOMOTIVA APLICADA EM TANQUES DE COMBUSTÍVEL**

Recife

2023

JARDEL JACKSON DE OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE UMA BLENDAS  
AUTOMOTIVA APLICADA EM TANQUES DE COMBUSTÍVEL**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli

Recife

2023

Catálogo na Fonte  
Bibliotecário Carlos Moura CRB-4/1502

S586e Silva, Jardel Jackson de Oliveira.  
Estudo da degradação termo-oxidativa de uma blenda automotiva aplicada em tanques de combustível. / Jardel Jackson de Oliveira Silva. – 2023.  
128 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2023.  
Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia mecânica. 2. PEAD. 3. EVOH. 4. Blendas poliméricas. 5. Degradação. 6. Tanques de combustível. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra (orientador). II. Morelli, Carolina Lipparelli (coorientadora). III. Título.

621 CDD (22. ed.)

UFPE  
BCTG/2023-201

JARDEL JACKSON DE OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE UMA BLENDAS  
AUTOMOTIVA APLICADA EM TANQUES DE COMBUSTÍVEL**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovado em: 29/08/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araújo Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dayanne Diniz de Souza (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Danielle Guedes de Lima Cavalcante (Examinadora Externa)  
Universidade Federal da Paraíba

---

Prof. Dr. Hilário Jorge Bezerra de Lima Filho (Examinador Externo)  
Universidade Católica de Pernambuco

Dedico este trabalho à minha inesquecível avó Maria do Rosário (in memoriam) que foi e sempre será modelo de resiliência;

Aos meus pais pela total dedicação e esforço para que isso fosse possível;

A minha esposa Carla pela paciência durante os vários dias; que tive que dedicar ao mesmo;

As minhas lindas filhas Sofia e Sara que ainda não compreendem a ausência em função deste trabalho, mas que sempre demonstram amor inigualável;

Ao meu orientador Prof. Dr. Kleber Gonçalves e a coorientadora Profa. Dra. Carolina Morelli, sem suas orientações a execução desse trabalho seria impossível.

## AGRADECIMENTOS

Todo esforço deste trabalho tem como referência principal minha amada avó Maria do Rosário (*in memoriam*) que mesmo sem perceber me ensinou na prática o significado da palavra resiliência e infelizmente não está vendo aqui de perto esse momento, mas tenho certeza de que de onde quer que esteja estará sempre ao meu lado. Não seria possível conseguir chegar em qualquer lugar sem ter aprendido tudo que ela me ensinou, todo agradecimento seria pouco. A minha amada esposa por todos os momentos de paciência e abdicção ao meu lado e as minhas duas lindas filhas Sofia e Sara.

Agradeço a todos que sempre contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível. Gostaria de agradecer a todos os professores da graduação pela base formada e a todos os professores do PPGEM pela contínua troca de conhecimento e experiência. A todos os amigos da divisão de componentes da Stellantis, principalmente a todo o time de engenharia pelo apoio e esforço desempenhado na execução deste trabalho principalmente aos responsáveis pelo laboratório de ensaios de qualidade Brígida Aquino e José Alves.

Agradeço aos meus pais Irene e Francisco, que nunca mediram esforços para me darem uma educação de qualidade e a toda minha família pelo incentivo dado no decorrer de toda minha vida. Stellantis South America – Componentes e Módulos Automotivos pela disponibilização dos equipamentos e materiais utilizados. E ao meu orientador Prof. Dr. Kleber Gonçalves e a minha coorientadora Profa. Dra. Carolina Morelli pela dedicação, paciência, atenção e compreensão, afinal de contas, concluir um Doutorado é uma tarefa árdua ainda mais quando está conciliado a vida de trabalho na indústria que requer muito tempo, o seu apoio e orientação estão sendo essenciais para que a conclusão deste trabalho seja possível.

*“Só não existe aquilo que não podemos imaginar”*

(Murilo Mendes)

## RESUMO

No mercado automotivo atual existe uma busca constante pela redução das taxas de emissão de gases poluentes e o aumento da segurança veicular. Para atender a essas demandas o mercado tem investido constantemente no desenvolvimento de novos materiais. O aumento de 10% na massa do veículo resulta em uma redução de eficiência de 4,6% no consumo de combustível, o que, por sua vez, aumenta as emissões de gases poluentes. Nesse contexto, os materiais poliméricos se tornaram uma opção amplamente utilizada na construção de veículos nos últimos anos. No entanto, a degradação e a durabilidade são as principais limitações na aplicação de polímeros na indústria automotiva. Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de degradação termo-oxidativa da blenda de PEAD, EVOH e PE-g-AM, comumente utilizada na fabricação de tanques de combustível automotivos. Nesse estudo foram preparadas diferentes composições de blendas, que foram processadas em diferentes tempos de residência de extrusão. As amostras foram analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), medidas de Índice de Fluidez (MFI) e Ensaio de Tração. A partir das análises, foi possível observar que o tempo de residência dentro da extrusora é o principal fator que contribui para a degradação da blenda, seguido pelo percentual de EVOH incorporado nas blendas. Quanto maior o tempo de residência e o percentual de EVOH, maior é a velocidade da degradação termo-oxidativa, o que pode levar a comprometimento estrutural dos tanques de combustível. Compreender a degradação termo-oxidativa contribui para uma melhora nos controles de parâmetros de processo de fabricação dos tanques de combustível e conseqüentemente para melhoria da qualidade e segurança desses componentes.

Palavras-chave: PEAD; EVOH; blendas poliméricas; degradação; tanques de combustível.

## ABSTRACT

In the current automotive market, there is a constant search for reducing the emission rates of polluting gases and increasing vehicle safety. To meet these demands, the market has constantly invested in the development of new materials. The 10% increase in vehicle mass results in a 4.6% efficiency reduction in fuel consumption, which in turn increases polluting gas emissions. In this context, polymeric materials have become a widely used option in vehicle construction in recent years. However, degradation and durability are the main limitations in the application of polymers in the automotive industry. This work aims to study the thermo-oxidative degradation process of the HDPE, EVOH and PE-g-AM blend, commonly used in the manufacture of automotive fuel tanks. In this study, different compositions of blends were prepared, which were processed at different extrusion residence times. The samples were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Mass Flow Index (MFI) measurements and Tensile test. From the analyzes, it was possible to observe that the residence time inside the extruder is the main factor that contributes to the degradation of the blend, followed by the percentage of EVOH incorporated in the blends. The greater the residence time and the percentage of EVOH, the greater the kinetic speed of the thermo-oxidative degradation reaction, which can lead to structural damage to fuel tanks. Understanding thermo-oxidative degradation contributes to an improvement in the control of fuel tank manufacturing process parameters and consequently to an improvement in the quality and safety of these components.

Keywords: HDPE; EVOH; polymer blends; degradation; fuel tank.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química base das Poliolefinas .....	21
Figura 2 - Estrutura química do copolímero de Etileno Vinil Álcool .....	26
Figura 3 – Estrutura química do PE-g-AM.....	28
Figura 4 – Maiores produtores de polímeros do mundo .....	32
Figura 5 – Principais Setores Transformadores de Plástico no Brasil.....	33
Figura 6 – Energias de ligação entre H-C de acordo com o tipo de carbono. .	36
Figura 7 – Ruptura da ligação C-C: homolítica e heterolítica .....	38
Figura 8 – Processo auto catalítico na degradação do PVC .....	39
Figura 9 – Reação entre macro radicais alquila e oxigênio, dando origem a radicais peroxila .....	40
Figura 10 – Reação do macro radical peroxila com uma cadeia polimérica, dando origem a um novo macro radical alquila de um hidroperóxido. R' representa uma macromolécula .....	41
Figura 11 – Reação de terminação auto-catalítica .....	41
Figura 12 - Etapas da degradação oxidativa .....	44
Figura 13 – Relação entre a queda da propriedade de alongamento e ruptura devido ao acréscimo de oxigênio em um filme de polipropileno....	47
Figura 14 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do polietileno.....	50
Figura 15 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do EVOH.....	52
Figura 16 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do polietileno.....	54
Figura 17 - Macrorradicais formados a partir de cisão de cadeias em poliolefinas. ....	58
Figura 18 - Formas de rearranjo da cadeia do polietileno. ....	59
Figura 19 - Viscosidade adimensional ( $\eta$ ), obtido dividindo a viscosidade da mistura fundida em qualquer velocidade de rotação pela viscosidade do material não degradado em função da velocidade de mistura (rpm) a 180°C. ....	60
Figura 20 - Registro de patentes pesquisadas pelo termo: “Automotive Polymer Blends” no site <a href="http://www.google.com/patents">www.google.com/patents</a> .....	61

Figura 21 – Evolução do número de artigos e citações publicados e pesquisadas pelo termo: “Automotive Polymer Blends” no site Web of Science.....	62
Figura 22 - Canal de recirculação de material para o tempo de residência do material dentro da extrusora.....	68
Figura 23 - Divisão das camadas existentes em um tanque de combustível multicamadas, onde uma das camadas é a blenda estudada.....	69
Figura 24 - Corpos de prova para os materiais virgens sendo: PEAD Puro (a), PE-g-AM (b), EVOH Puro (c).....	72
Figura 25 - Corpos de prova para os materiais com diferentes percentuais de EVOH e diferentes tempos de residência de processamento, sendo: 2.5EVOH_1(a), 2.5EVOH_50(b), 4EVOH_1(c), 4EVOH_50(d), 8EVOH_1(e) e 8EVOH_1(f).....	73
Figura 26 – Mecanismo de degradação de poliolefinas em função do aumento de hidroxilas. ....	74
Figura 27 – Curvas de DSC para a amostra 2,5EVOH_1 e 2,5EVOH_50. ....	76
Figura 28 – Curvas de DSC para a amostra 4EVOH_1 e 4EVOH_50. ....	77
Figura 29 – Curvas de DSC para a amostra 8EVOH_1 e 8EVOH_50. ....	78
Figura 30 – Sobreposição Curvas de DSC para a amostra 2,5EVOH_1, 2,5EVOH_50, 4EVOH_1, 4EVOH_50, 8EVOH_1 e 8EVOH_50. ...	79
Figura 31 – Bandas características para os materiais puros, PEAD, EVOH e PE-g-AM.....	83
Figura 32 – Comparação dos materiais de referência puros com 1 minuto e 50 minutos de tempo de residência.....	84
Figura 33 – Bandas para as amostras 2,5EVOH_1 e 2,5EVOH_50. ....	85
Figura 34 – Bandas para as amostras 2,5EVOH_1 e 2,5EVOH_50 com redução do intervalo da escala do eixo de transmitância. ....	86
Figura 35 - Bandas para as amostras 4EVOH_1 e 4EVOH_50. ....	87
Figura 36 – FTIR de amostras sobrepostas, principais bandas e evolução com o aumento do percentual de EVOH e tempo de residência. ....	89
Figura 37 – FTIR de amostras sobrepostas, principais bandas e evolução com o aumento do percentual de EVOH e tempo de residência. ....	90
Figura 38 – Fotomicrografias da blenda 2,5EVOH_1, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	93

Figura 39 – Fotomicrografias da blenda 2,5EVOH_50, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	93
Figura 40 – Fotomicrografias da blenda 4EVOH_1, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	94
Figura 41 – Fotomicrografias da blenda 4EVOH_50, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	94
Figura 42 – Fotomicrografias da blenda 8EVOH_1, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	95
Figura 43 – Fotomicrografias da blenda 8EVOH_50, tempo de residência de 1 min. Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.....	96
Figura 44 – Gráfico comparativo com os índices de fluidez das amostras analisadas. ....	98
Figura 45 – Esquema da interação entre o EVOH e o PE-g-AM.....	101
Figura 46 – Gráfico com ensaios de tração para as amostras .....	102
Figura 47 – Gráfico com alongamento máximo até ruptura ( $\epsilon_r$ ) .....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo entre tipos de polimerização e propriedades do Polietileno.....	23
Tabela 2 – Propriedades do EVOH com diferentes relações de composição de etileno.....	27
Tabela 3 – Propriedades típicas do PE-g-AM .....	29
Tabela 4 – Características típicas do PE-g-AM.....	29
Tabela 5 – Tempo de vida requerido para um polímero para áreas de aplicações severas.....	46
Tabela 6 – Propriedades físicas e químicas das matérias primas utilizadas no estudo de acordo com os data sheets dos fabricantes. ....	65
Tabela 7 – Condições de processamento das amostras.....	67
Tabela 8 – Índice de Cristalinidade das amostras e dos materiais puros.....	81

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1	Justificativa .....	18
2.2	Objetivos Gerais .....	19
2.3	Objetivos Específicos.....	20
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
3.1	Poliiolefinas .....	21
3.2	Polietileno de Alta Densidade .....	22
3.3	Co-polímero de Etileno Vinil Álcool (EVOH) .....	24
3.4	Polietileno gRaftizado com Anidrido maleico (PE-g-AM) .....	27
3.5	Blendas Poliméricas .....	30
3.6	O Plástico Enquanto Matéria Prima na Indústria Automotivo .....	32
<b>4</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>35</b>
4.1	Degradação de Polímeros.....	35
<b>4.1.1</b>	<b>Cisão de cadeias e reticulação</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Degradação sem cisão de cadeias</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Degradação por Auto oxidação</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Degradação Termo-Oxidativa</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Degradação do Polietileno</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Degradação do EVOH</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1.7</b>	<b>Degradação do PE-g-AM</b> .....	<b>52</b>
4.2	Degradação de Blendas Poliméricas .....	54
4.3	BLENDAS E COMPÓSITOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVAS .....	61
<b>5</b>	<b>materiais e métodos</b> .....	<b>65</b>
5.1	MATERIAIS .....	65
5.2	Preparação das Amostras .....	66
5.3	análise das amostras .....	70
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>72</b>
6.1	Análise visual .....	72

6.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (dsc) .....	76
6.3	espectroscopia NO infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR).....	82
6.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	91
6.5	Índice de Fluidez (MFI).....	96
6.6	ensaio de tração.....	100
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>106</b>
<b>8</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
	<b>APÊNDICE A – CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O mercado automotivo tem sido cada vez mais demandado com relação à melhoria da eficiência dos veículos, seja do ponto de vista qualitativo e segurança quanto do ponto de vista energético. Essas demandas não são parte apenas dos consumidores, mas também de algumas legislações ligadas a alguns programas governamentais, como por exemplo o Inovar-Auto que entrou em vigor em 2013 e teve sua duração até 2017 (MDICS,2020) e recentemente o Rota 2030 que entrou em vigor em 2018 e tem projeções até 2032, e traz consigo também o novo programa de etiquetagem de consumo energético. Do ponto de vista governamental a eficiência energética dos veículos está em grande debate, principalmente quando se trata da quantidade de emissão de gases poluentes (MDICS,2020).

Nesse cenário, o endurecimento das regras para qualificação de um veículo dentre eles: baixas taxas de emissão, segurança veicular, materiais nobres de baixo peso, aços de alta resistência e baixa liga, e polímeros estruturais, estão se tornando mais frequente na indústria automotiva o desenvolvimento refinado da engenharia e ciência dos materiais. Novas pesquisas estão sendo desenvolvidas no âmbito de métodos e materiais mais leves que possam reduzir o peso final dos veículos sem que exista um aumento dos custos produtivos e que não seja reduzida a resistência a choques mecânicos (ABM, 2022).

De acordo com Balat *et al.* (2008) maior parte das políticas de controle de emissão de gases do efeito estufa e esforços para alcançar a sustentabilidade do setor automotivo, tende se concentrar em: otimizar a eficiência na conversão e utilização da energia gerada, utilização de combustíveis renováveis como o etanol, desenvolvimento de motores mais eficientes, redução do consumo energético do veículo, promoção da evolução tecnológica dos materiais utilizados, redução de peso dos veículos, minimização do tráfego, incentivar novos hábitos de condução, promover a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>. Um dos grandes fatores ligados à eficiência dos veículos está relacionado à sua massa total.

Segundo pesquisa da Argonne Lab USA, o aumento de 10% da massa do veículo implica na redução de 4,6% na eficiência em relação ao consumo de combustível, aumentando assim a quantidade de emissão de gases poluentes. Estima-se também que a cada 50 quilos de polímeros utilizados em um automóvel se reduzem 350 quilos de utilização de um aço (ARGONNE LAB, 2022). Nesse cenário em função das legislações mais severas e da forte crise econômica sofrida em escala mundial nos últimos anos somados aos altos custos de processamento de materiais metálicos, os polímeros passaram a ser uma opção amplamente utilizada na construção de um veículo, porém esse avanço só foi possível graças ao grande salto tecnológico que esses materiais apresentaram nos últimos anos, passando a serem denominados como polímeros de engenharia.

Os polímeros de forma geral vêm preenchendo cada vez mais os requisitos necessários para substituírem vários componentes que constituem um automóvel, desde as características de propriedades mecânicas, propriedades estéticas e capacidade de resistir às intempéries ambientais (CANEVAROLLO, 2013).

A priorização na escolha de materiais poliméricos é consequência de sua contribuição não apenas no desempenho do automóvel, que ao ter seu peso reduzido gera uma maior economia de combustível, economia essa que é diretamente proporcional a redução da emissão de gases como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), SO<sub>x</sub>, e NO<sub>x</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis, outro fator importante é que os próprios combustíveis fósseis têm alta volatilidade, o que faz com que alguns vapores que escapam pelo tanque de combustível e tubulações contribuam com a poluição e com emissão de gases de efeito estufa, nesse contexto há uma grande possibilidade de aumento na lucratividade para as montadoras, devido ao custo dos materiais poliméricos geralmente serem mais baixos que materiais metálicos. Portanto, é uma equação onde todos saem ganhando: consumidor, montadora e meio ambiente. (MILLER, 2014; MONARO *et al.*, 2014).

Nos últimos anos a busca por soluções de aplicações de polímeros e suas blendas no mercado automotivo tem sido cada vez maior em uma pesquisa rápida no site de busca de patentes <https://www.google.com/patents> ao digitar o

termo: “Automotive Polymer Blends” é possível encontrar uma vasta gama de depósito de patentes relacionadas, se criarmos um filtro dos últimos 10 anos é possível verificar que houve um aumento de 100 vezes na quantidade de patentes depositadas e concedidas, indo de média de 281 para 2854 patentes por ano respectivamente. Levando em consideração as empresas que deposita patentes, teremos uma lista de grandes multinacionais como: FIAT, TESLA, TOYOTA, GM, HONDA do setor automotivo; 3M, BASF, ECOLAB, LG Chemicals, Mitsuy, Kuraray do setor químico; Chevron, Shell, Petrobras, Exxon Mobil do setor petroquímico; Apple, Samsung, Phillips e GE do setor de tecnologia.

Também é possível observar a mesma tendência acessando o site que cataloga publicações científicas de relevância e suas divididas citações <https://www.webofscience.com>, utilizando do mesmo termo podemos observar que em 2003 foram contabilizadas 2 publicações e nenhuma citação dos trabalhos relacionados, em 2022 foram um total de 53 publicações e 1732 citações. Já considerando as publicações de maior impacto temos autores das mais renomadas instituições do mundo, estando no topo da lista o MIT, Harvard, Oxford, Beijing University e Tokyo University.

Partindo de uma necessidade real da indústria automotiva, o presente trabalho se propõe a estudar a degradação termo-oxidativa de uma blenda proveniente do reaproveitamento da rebarba do processo de sopro utilizada na fabricação de tanques de combustível multicamada, composta por polietileno de alta densidade (pead), etileno-vinil-álcool (evoh) e polietileno enxertado com anidrido maleico (pe-g-am). A mistura foi processada em uma extrusora, usando 3 teores de evoh (2.5, 4 e 8)% em massa em uma matriz de pead com diferentes tempos de processamento. O agente de compatibilização pead-g-ma foi adicionado a mistura. Visando, portanto, entender o comportamento mecânico, reológico e da morfologia desta blenda no processo industrial quando submetida a degradação termo-oxidativa, tornando possível assim, a otimização dos parâmetros de processo e da composição da mistura.

## 2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

### 2.1 JUSTIFICATIVA

Embora aproximadamente 60% das peças e componentes de um automóvel sejam confeccionadas de algum tipo de material polimérico, ainda existem diversos tipos de problemas que precisam de dedicação e estudos aprofundados. A aplicação em larga escala dos polímeros de engenharia é recente e demonstra uma vasta possibilidade de crescimento em suas aplicações (IPA, 2023).

Segundo de PAOLI, 2009 dentre os temas que merecem atenção está o estudo da degradação de materiais poliméricos, pois uma das maiores barreiras em sua utilização atual é o tempo de vida útil que está diretamente ligado à sua capacidade de resistência à degradação. O mercado automotivo tem se tornado ao longo dos anos mais exigente do ponto de vista de qualidade e durabilidade, componentes estéticos como, faróis, para choques, retrovisores e maçanetas já são em sua maioria itens confeccionados em material polimérico, outros componentes que são considerados estruturais e não podem sob hipótese alguma falhar em uso como é o caso do tanque de combustível, pedais de acelerador, pedais de freio e pedais de embreagem, justamente por serem considerados como itens de segurança há uma necessidade maior de estudos aprofundados e melhoria da tecnologia quanto a sua durabilidade e resistência.

Este trabalho surge diante de uma necessidade prática existente na indústria automotiva, especificamente na fabricação de tanques de combustível multicamada. Atualmente para que o tanque plástico seja possível de homologação exige uma camada de permeabilização que possa conter a emissão dos vapores de combustível, essa camada é composta pelo copolímero de Etileno Vinil Álcool.

Sabe-se pela literatura (KURARAY, 2023) e pela prática empírica atualmente que existe uma incompatibilidade química entre o PEAD e o EVOH, pois um sendo polar e ou sendo apolar a interação química entre os dois polímeros é muito baixa, e para que haja adesão entre as camadas se faz

necessário a utilização de um compatibilizante de Polietileno enxertado com Anidrido maleico (MITSUI, 2023).

A problemática está relacionada ao fato da degradação desses componentes, que pode acontecer desde o processo de polimerização dos polímeros utilizados, no processo de fabricação dos tanques de combustível e/ou durante seu uso (MITTAL, 2008). Tendo em vista que para maior eficiência do processo, as rebarbas que são inerentes ao processo de sopro são trituradas em um moinho e reprocessadas em umas das camadas como material reciclado. Sabendo da incompatibilidade entre o PEAD e o EVOH, aumenta-se a possibilidade de degradação durante o reprocessamento do material triturado, tendo em vista que o material triturado é composto por uma blenda de PEAD, EVOH e PE-g-AM.

O entendimento do processo de degradação termo-oxidativa dos tanques de combustível é fator determinante para o entendimento da durabilidade e resistência desses componentes ao longo do tempo. Essa degradação irá comprometer além da qualidade do produto a segurança dos passageiros. Já é de conhecimento na literatura que parâmetros como tempo, temperatura e pressão podem causar degradação termo-oxidativa, conforme observado por A.A. Cuadri, J.E. Martín-Alfonso (2017) a combinação desses parâmetros afetam diretamente as propriedades mecânicas, químicas e reológicas da maior parte dos polímeros, principalmente das olefinas (CUADRI, 2017). Sendo assim é de grande interesse da indústria automotiva como um todo aprofundar o conhecimento técnico relacionados à degradação termo oxidativo nas blendas compostas por PEAD, EVOH e PE-g-AM, sendo possível assim aumentar a qualidade de seus produtos, gerando menos resíduos e tornando os veículos mais seguros.

## 2.2 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho se propõe estudar a degradação termo-oxidativa de uma blenda utilizada na fabricação de tanques de combustível multicamada, composta por polietileno de alta densidade (PEAD), etileno-vinil-álcool (EVOH) e polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-AM).

## 2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivo específico, este trabalho pretende:

- Compreender a degradação termo-oxidativa desse tipo de blenda irá contribuir para um aumento significativo na qualidade e resistência mecânica dos tanques de combustível assim como melhorar a assertividade do processo de produção, reduzindo refugos indesejados, aumentando também a segurança e reduzindo o risco de falhas catastróficas.
- Avaliar alterações de propriedades físicos e químicas da blenda polimérica submetida a variação de percentual de EVOH de 2,5, 4 e 8%;
- Avaliar alterações de propriedades mecânicas da blenda polimérica submetida a duas condições de tempo de processamento de 1 e 50 minutos;
- Avaliar as características visuais da blenda submetidas a variação de percentual de EVOH de 2,5, 4 e 8%;
- Avaliar as características visuais da blenda submetidas a duas condições de tempo de processamento de 1 e 50 minutos;
- Avaliar o comportamento mecânico da blenda polimérica com variação da concentração do teor de EVOH nas amostras;
- Efetuar caracterizações térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais nos materiais e correlacionar as propriedades com a degradação termo-oxidativa advinda do processamento.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLIOLEFINAS

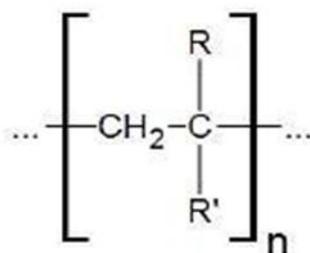
As poliolefinas são polímeros termoplásticos amplamente utilizados em diversas aplicações devido à sua alta resistência química, mecânica e térmica, bem como sua facilidade de processamento e baixo custo (SCHERER *et al.*, 2013; MOCHIZUKI, 2016).

A resistência química das poliolefinas é atribuída à presença de ligações carbono-carbono em sua estrutura, que são altamente resistentes à degradação química (SCHERER *et al.*, 2013). Além disso, a baixa densidade das poliolefinas as torna ideais para aplicações onde o peso é um fator crítico, como na fabricação de embalagens e recipientes (MOCHIZUKI, 2016).

As poliolefinas são facilmente processadas por extrusão, moldagem por injeção e termoformagem, o que as torna uma escolha popular na fabricação de peças plásticas para diversas aplicações. No entanto, o processamento de poliolefinas pode ser desafiador devido à sua tendência à degradação térmica durante o processamento, o que pode afetar a qualidade e as propriedades finais do produto (BORZOOEI *et al.*, 2018).

A composição das poliolefinas pode ser representada onde R e R' são átomos de hidrogênio ou grupos alquila (–CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, etc.) (BORZOOEI *et al.*, 2018). Conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química base das Poliolefinas



Fonte: O Autor (2023)

As principais poliolefinas existentes no mercado são os Polietilenos, copolímeros de etileno, Polipropileno e copolímeros de polipropileno, sendo plásticos de uso geral que podem ser classificados como *commodities* (NETO, 2014).

Em termos de volume de produção mundial as poliolefinas tem grande destaque, sendo o polietileno e o polipropileno os que mais se destacam. A demanda brasileira por esse tipo de material foi de 4,1 milhões de toneladas, e cresce em uma média de 7% ao ano. Entre os polietilenos, as vendas cresceram pelas suas aplicações em filmes flexíveis para sacolas plásticas, filmes especiais, embalagens para alimentos e pet-food, e principalmente pela sua inserção no setor automotivo e da construção civil. O polietileno também começou a ser utilizado na fabricação de tubulações para projetos de infraestrutura como exploração de petróleo (SANTOS, 2021).

### 3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um polímero termoplástico amplamente utilizado em diversas aplicações, como embalagens, tubos, peças de automóveis, brinquedos, entre outros. Este material apresenta alta rigidez, resistência química e mecânica, além de ser facilmente moldável e reciclável (CAO *et al.*, 2018).

O PEAD é um polímero linear formado pela polimerização do etileno em alta pressão, que resulta em uma estrutura densa com poucas ramificações laterais (Rudin, 2014). Devido à sua alta densidade, este polímero apresenta uma maior resistência ao impacto, tração e compressão, além de ser menos suscetível a rachaduras do que o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) (BIRON; PIJPERS, 2014).

O PEAD é um dos polímeros mais reciclados no mundo, devido a sua alta resistência, facilidade de processamento e menor custo em relação a outros materiais. O processo de reciclagem pode ser realizado de diversas formas, desde a recuperação de resíduos gerados na produção até a reciclagem de produtos descartados pelo consumidor final (LAI; ZHU, 2017).

Embora o PEAD seja um material de baixo custo e amplamente utilizado em diversas aplicações, a sua baixa resistência à degradação por radiação UV

pode ser um fator limitante em algumas aplicações. Para melhorar essa propriedade, pode-se utilizar aditivos específicos, como absorvedores de UV, estabilizadores térmicos e antioxidantes (GUPTA, 2017).

O polietileno de alta densidade (PEAD) pode ser obtido basicamente por meio de quatro formas a partir da polimerização do eteno:

- Por suspensão (*slurry*): sistema com meio dispersante, monômero insolúvel e iniciador solúvel no solvente;
- Em solução: sistema com solvente, monômero solúvel e iniciador solúvel;
- Em emulsão: sistema com meio dispersante, monômero e polímero insolúvel e iniciador solúvel no dispersante (água);
- Em fase gasosa: ocorre em reatores de leito fluidizado, sendo essa tecnologia mais moderna.

Um dos fatores de maior influência no processo de polimerização é o tipo de catalisador utilizado, pois ele é determinante para a distribuição das ramificações e conseqüentemente a densidade do polietileno, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparativo entre tipos de polimerização e propriedades do Polietileno

<b>Processo de Polimerização</b>	<b>Mn</b>	<b>Densidade g/cm<sup>3</sup></b>
Processo Ziegler	20.000	0,92
Processo Phillips	15.000	0,94
Processo Standart	15.000	0,96
Oil (Indiana)	15.000	0,96
Processo Metalocênico	25.000	0,94

Fonte: Silva (2012)

As condições de polimerização e a estrutura e os centros ativos dos catalisadores determinam a distribuição das ramificações. Geralmente iniciadores metalocênicos (com base zircônio) fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogêneas que catalisadores organometálicos como

os do tipo Ziegler-Natta (geralmente base Titânio, pressões de 1 a 50 Bar e temperaturas entre 20 e 150°C) e Phillips (normalmente base Cromo, com pressões entre 30 e 40 bar e temperaturas de 85 a 180°C). Os polietilenos menos ramificados são aqueles obtidos pelo processo Phillips, por esse motivo tem uma maior densidade devido a sua alta cristalinidade quando comparado aos polietilenos obtidos por catalisadores Ziegler-Natta (CATTO, 2012).

Sendo uma poliolefina o polietileno de alta densidade tem excelente estabilidade química, é praticamente insolúvel a temperaturas baixas, é inerte a maior parte dos produtos químicos (com exceção de ácidos fortes, halogênios livres e certas cetonas). São hidrofóbicos e não diluem em água. A permeabilidade em vapor d'água chega ser sete vezes menor que a do polietileno de baixa densidade, porém absorvem lentamente hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados, apresentando como característica o inchamento (SILVA, 2012).

Uma fonte de degradação para o polietileno é a exposição durante longos períodos a radiação ultravioleta (UV) provenientes da luz solar e pela ação do oxigênio presente no ar atmosférico, tornando o polietileno duro e com perda de propriedade, porém, para contornar essas situações usa-se do recurso de antioxidantes e absorvedores de luz ultravioleta (SANCHES, 2002).

Um forma de aplicação industrial do PEAD tem sido em recipientes multicamadas, para itens que exigem uma alta permeabilidade seja de oxigênio da atmosfera, como é o caso de embalagens de alimentos, ou no caso contrário quando se armazena algum material volátil em que haja a necessidade de retenção dos gases no interior da embalagem como é o caso dos tanques de combustível.

### 3.3 CO-POLÍMERO DE ETILENO VINIL ÁLCOOL (EVOH)

O co-polímero de etileno vinil álcool (EVOH) é um material polimérico conhecido por sua alta barreira à permeação de gases e sua boa resistência química e térmica. É amplamente utilizado em aplicações que exigem alta barreira à umidade e oxigênio, como embalagens de alimentos e bebidas,

produtos farmacêuticos, embalagens de cosméticos, filmes agrícolas, entre outros (DIAS *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2018).

O EVOH é um co-polímero de três componentes, composto de etileno, vinil álcool e um terceiro monômero. A presença do vinil álcool no co-polímero é responsável por sua alta barreira à oxigênio (ROCHA *et al.*, 2018). Sua estrutura química única, com grupos hidroxila reativos, permite a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, o que confere alta barreira à umidade e excelente aderência a materiais poliméricos (DIAS *et al.*, 2020).

As propriedades do EVOH podem ser modificadas pela alteração da proporção de etileno, vinil álcool e terceiro monômero na sua composição, bem como pela alteração da massa molecular e distribuição de massa molecular (ROCHA *et al.*, 2018). Sua alta barreira à umidade e oxigênio pode ser ainda melhorada pela adição de camadas de outros materiais poliméricos, como o polietileno (PE), para formar um filme multicamada (DIAS *et al.*, 2020).

O EVOH é um copolímero aleatório e semicristalino que apresenta segmentos álcool vinílico (AV) e Etileno (Et) com excelentes propriedades de barreira a gases, solventes e aromas e boa resistência química. Devido a suas características versáteis permite várias aplicações, podendo ser utilizado para embalagens a vácuo, solventes e produtos químicos e tanques de combustível (LIU, DU, YANG, 2000).

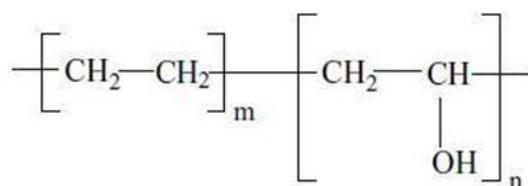
Apresenta faixa de temperatura de fusão ( $T_f$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que pode variar dependendo da composição do copolímero. Além disso, o EVOH apresenta boa estabilidade térmica, alta resistência química e excelente flexibilidade. Por possuir segmentos hidrofílicos e segmentos hidrofóbicos, têm atraído atenção na área biomédica, devido a sua insolubilidade em água e boa compatibilidade com o sangue. Este copolímero tem sido utilizado como embalagem para alimentos por apresentar excelentes propriedades como barreira a gás, além de ser inofensivo à saúde (aprovado pelo FDA) (LIU, DU, YANG, 2000).

Pelas suas características de barreira de vapores também tem sido muito utilizado na confecção de reservatórios automotivos, contribuindo com a redução da emissão de gases. O EVOH é uma excelente alternativa no caso de misturas com polímeros hidrofílicos, que tendem a ser higroscópicos, justamente por

apresentar segmentos de cadeia caracteristicamente hidrofóbicos (VILLAR; THOMAS; ARMSTRONG, 1995).

O copolímero EVOH apresenta um comportamento limitado de miscibilidade com outros polímeros, devido às suas hidroxilas, que estão fortemente associadas umas às outras (LIMA, FELISBERTI, 2008) como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura química do copolímero de Etileno Vinil Álcool



Fonte: O Autor (2023)

A forma comercial para se obter o copolímero de EVOH envolve a copolimerização radicalar do acetato de vinila e monômeros de etileno seguido por saponificação (TSAI, 1990).

Devido a polimerização radicalar o resultado é que a arquitetura macromolecular se torna impossível de ser controlada deixando assim o copolímero de etileno vinil álcool com graus de ramificações similares ao do polietileno de baixa densidade. Um outro aspecto é que mesmo podendo ser controlado a quantidade relativa de álcool vinílico a relação entre os dois monômeros e a posição exata da hidroxila funcional no decorrer da cadeia não pode ser controlado (LLOYD, 1988; MATSUYAMA, 2002).

A permeabilidade do EVOH a gases é dependente da taxa de polimerização do etileno e álcool vinílico. As composições do EVOH normalmente variam de 27 a 48% mol/etileno. O EVOH tem alto teor de etileno (acima de 27%) e é geralmente utilizado como camada de barreira de gás para tanques de combustível, onde se faz necessário uma alta resistência à permeabilidade de gases oriundo dos combustíveis fósseis.

Tabela 2 – Propriedades do EVOH com diferentes relações de composição de etileno

	<b>EVOH<sub>27%</sub></b>	<b>EVOH<sub>32%</sub></b>	<b>EVOH<sub>38%</sub></b>	<b>EVOH<sub>44%</sub></b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,20	1,19	1,17	1,14
<b>Tm (°C)</b>	191	183	172	165
<b>Tg (°C)</b>	60	57	53	54
<b>Índice de Fluidez (g/10min/190°C)</b>	Não Flui	1,8	1,7	1,7

Fonte: Nogueira (2012)

Dependendo da relação álcool vinílico x etileno podemos encontrar três tipos diferentes de estrutura cristalina no EVOH. Com concentrações até 20%mol de álcool vinílico o copolímero apresenta estrutura cristalina ortorrômbica similar à do polietileno, com o aumento da concentração entre 21% e 60% observa-se uma estrutura pseudo-hexagonal e quando maior que 61%mol o cristal é similar ao do poli álcool vinílico mostrando uma estrutura monoclinica (LÓPEZ-RUBIO, 2011).

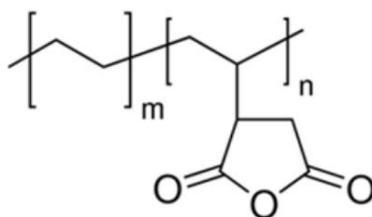
O teor de etileno afeta diretamente o grau de cristalinidade. Segundo Alvarez *et al*, o aumento do teor de etileno nas cadeias principais do EVOH representa um ganho na mobilidade das moléculas exigindo grande energia de ativação para que as cadeias poliméricas se difundam na rede cristalina.

Muitas das aplicações do EVOH só é possível através de uma agente compatibilizante, como é o caso de sua utilização em recipientes multicamadas com PEAD, onde a baixa interação química entre o EVOH e o PEAD se faz necessário a utilização de um agente compatibilizante como o PE-g-AM.

### 3.4 POLIETILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO (PE-G-AM)

O PE-g-AM é um polímero que contém grupos funcionais de anidrido maleico (AM) covalentemente ligados às cadeias do polietileno (PE). O AM é um ácido dicarboxílico insaturado com fórmula molecular  $C_4H_2O_3$ , que pode ser facilmente reagido com as cadeias do PE durante o processo de grafitação. A Figura 3 mostra a estrutura química do PE-g-AM.

Figura 3 – Estrutura química do PE-g-AM



Fonte: O Autor (2023)

A grafitação do polietileno com anidrido maleico é realizada por meio de uma reação química que envolve a quebra da dupla ligação do AM e sua ligação covalente com as cadeias de polietileno. O produto resultante é um copolímero em que o AM é distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia do polietileno.

Uma das principais características do PE-g-AM é sua excelente aderência a diversos materiais, como metais, cerâmicas, vidros e outros polímeros. Isso se deve à presença dos grupos funcionais do AM na superfície do polímero, que aumentam a polaridade e a capacidade de interação com outros materiais. Além disso, o PE-g-AM apresenta alta resistência ao impacto e boa estabilidade térmica, o que o torna adequado para diversas aplicações em diferentes setores industriais.

O PE-g-AM é utilizado em diversas aplicações industriais, como revestimentos, adesivos, compostos de matriz polimérica, blendas e compósitos. Em revestimentos, é utilizado como aditivo para melhorar a aderência do revestimento à superfície do substrato, além de melhorar a resistência à abrasão e à corrosão. Em adesivos, é utilizado como agente de adesão para promover a união entre diferentes materiais. Em compostos de matriz polimérica, é utilizado como compatibilizante para melhorar a miscibilidade entre diferentes polímeros. Em blendas e compósitos, o PE-g-AM é utilizado como agente de reforço para melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica do material.

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades típicas do PE-g-AM, como densidade, índice de fluidez, teor de anidrido maleico e temperatura de fusão.

Tabela 3 – Propriedades típicas do PE-g-AM

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,95 – 0,98
Índice de fluidez (g/10 min)	1 – 30
Teor de anidrido maleico (%)	0,5 – 5
Temperatura de fusão (°C)	120 – 140

Fonte: Adaptado de Hua *et al.*, 2016)

O PE-g-AM é um compatibilizante para misturas de polímeros que serve como suporte para substâncias polares e não polares. Em relação às suas características e benefícios, contribui para a resistência à abrasão, lubrificação, antiaderência e vidro de superfície, e permite a ligação química por meio do grupo anidrido.

Tabela 4 – Características típicas do PE-g-AM.

<b>Composição</b>	<b>Anidrido maleico ~0,5% em peso</b>
Viscosidade	500 cP (140 °C) (lit)
Valor de saponificação	6 mg KOH/g
Temperatura de transição	T <sub>m</sub> 107 °C (no pico)
Solubilidade	H <sub>2</sub> O: insolúvel
	Tolueno e xileno: solúvel
Densidade	0,92 g/mL a 25 °C

Fonte: Mengual *et al.* (2017)

De acordo com Wang *et al.* (2018), o PE-g-AM é amplamente utilizado como compatibilizante em blendas poliméricas devido à sua capacidade de melhorar a adesão entre diferentes polímeros e reduzir a fase dispersa. Isso ocorre porque o anidrido maleico presente na estrutura do PE-g-AM permite a formação de ligações químicas com outros polímeros, melhorando assim a interação entre as fases.

De qualquer forma, o polietileno graftizado com anidrido maleico tem se mostrado um material de grande importância e versatilidade para a indústria de polímeros, apresentando um grande potencial para o desenvolvimento de novos produtos e aplicações. As diferentes propriedades e benefícios do PE-g-AM, aliados à sua facilidade de obtenção e baixo custo, fazem dele um material cada vez mais utilizado e estudado pelos pesquisadores da área (MENGUAL, 2017).

O PE-g-AM é um excelente aliado quando se há necessidade de aplicações entre polímeros polares e apolares como o PEAD e o EVOH, seria pouco provável conseguir boas propriedades mecânicas e químicas em blendas desses dois polímeros, tendo em vista que só há sentido na utilização de blendas quando é possível adquirir as melhores propriedades de cada um de seus componentes, formando então um novo material com novas características (LA MANTIA, 1992).

### 3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são materiais obtidos a partir da combinação de dois ou mais polímeros, que resultam em novos materiais com propriedades diversas dos que os originaram (La Mantia, 2001).

Uma das principais vantagens das blendas poliméricas é a possibilidade de combinar as propriedades de diferentes polímeros, criando um material com um conjunto de propriedades superior ao de cada componente isoladamente. Por exemplo, blendas de poliéster e policarbonato apresentam alta resistência mecânica, rigidez e transparência, enquanto blendas de polietileno e polipropileno apresentam alta resistência ao impacto e baixa densidade.

Além disso, as blendas poliméricas podem apresentar outras vantagens, como menor custo em relação a polímeros de alto desempenho, maior processabilidade e menor impacto ambiental, quando comparadas a materiais compostos por um único polímero.

A preparação e o estudo das blendas são importantes na ciência dos polímeros, mas ainda não se compreendem totalmente os efeitos da mistura de polímeros nos processos de degradação e estabilização dos mesmos.

A produção de blendas é uma forma de obter novos materiais poliméricos sem haver a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros

ou de novos processos de polimerização. Um exemplo de blenda de uso comercial é o poliestireno de alto impacto, HIPSc uma blenda imiscível composta de poliestireno, polibutadieno e uma determinada concentração do copolímero por enxertia dos dois componentes.

As redes interpenetrantes, IPNd são resultantes da polimerização de dois monômeros simultaneamente, mas de forma independente, de tal forma que uma cadeia polimérica fica entrelaçada na outra sem que haja ligação química entre elas. Elas podem ser preparadas pela polimerização simultânea e independente dos dois monômeros ou pela polimerização de um monômero na presença da outra cadeia polimérica previamente obtida. Neste segundo caso será um semi-IPN (DE PAOLI, 2009).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. No caso de uma blenda imiscível, o grau de interação química entre os seus componentes, a compatibilidade, pode ser controlada usando agentes compatibilizantes. Os compatibilizantes são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interface entre os componentes da blenda.

De acordo com Arora *et al.* (2019), as blendas poliméricas podem ser obtidas através de diferentes métodos de processamento, como mistura mecânica, extrusão, injeção eletrostática e co-extrusão. A escolha do método de processamento influencia nas propriedades finais da blenda, como a morfologia e a estabilidade térmica.

A melhoria das propriedades mecânicas e térmicas é uma das principais vantagens das blendas poliméricas, e isso pode ser observado em diversas pesquisas. Em um estudo de Zhu *et al.* (2021), foi desenvolvida uma blenda de policarbonato e poliamida com uma boa resistência ao impacto e à tração. Além disso, a estabilidade térmica da blenda foi superior à das resinas isoladas.

As blendas poliméricas também podem ser utilizadas para melhorar a biodegradabilidade de plásticos convencionais. De acordo com o estudo de Sorrentino *et al.* (2018), blendas de poliéster e amido termoplástico apresentaram uma degradação mais rápida do que as resinas isoladas.

No entanto, a obtenção de blendas poliméricas com propriedades desejadas pode ser desafiadora, e é necessário considerar vários fatores, como a compatibilidade entre as resinas, o tamanho das partículas e as condições de processamento. Conforme destacado por Hua *et al.* (2020), a escolha dos

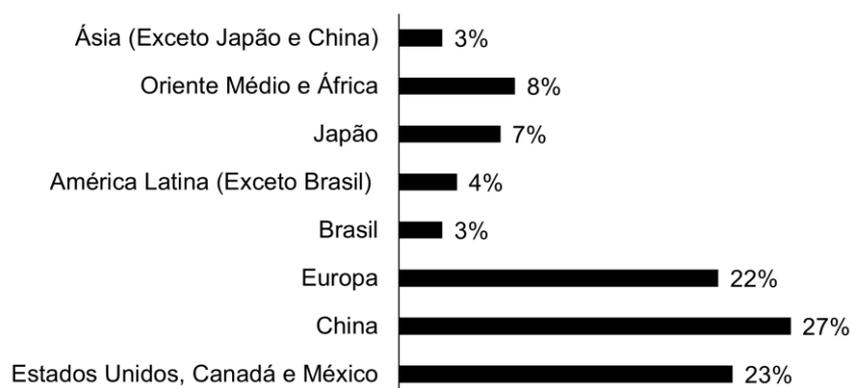
aditivos e dos métodos de processamento pode influenciar significativamente nas propriedades finais da blenda.

Um dos principais desafios na produção de blendas poliméricas é obter uma boa adesão interfacial entre as fases dos polímeros, já que isso pode influenciar significativamente nas propriedades finais do material. Diversos estudos têm explorado diferentes métodos para melhorar a compatibilidade entre as fases dos polímeros, como a modificação química da superfície dos polímeros (Choi *et al.*, 2019) e o uso de aditivos compatibilizantes (Park *et al.*, 2020).

### 3.6 O PLÁSTICO ENQUANTO MATÉRIA PRIMA NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVO

Segundo dados da ABLIPAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) o ano de 2022 foram produzidos aproximadamente 288 milhões de toneladas dos mais diversos polímeros no mundo, deste total o Brasil contribuiu com a produção de aproximadamente 6,5 milhões de toneladas. Apesar do crescimento da participação brasileira nesse mercado, ainda podemos considerar como tímida sua contribuição, pois esse montante representa apenas 3% do total produzido no mundo. Conforme pode ser observado na Figura 4 (GLOBALDATA, 2020).

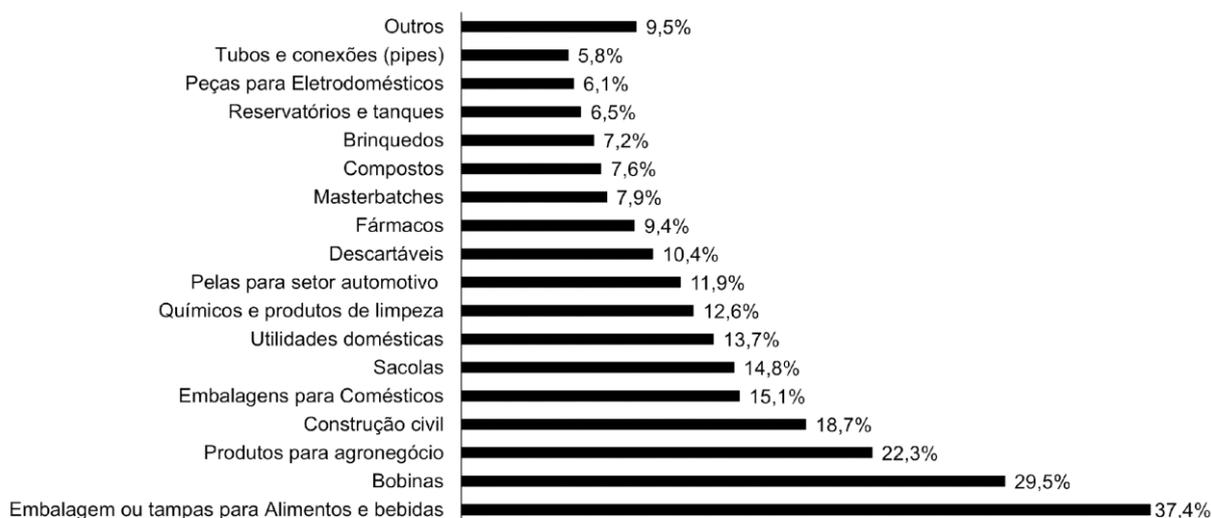
Figura 4 – Maiores produtores de polímeros do mundo



Fonte: GlobalData (2020)

O investimento no setor de plásticos não é importante apenas do ponto de vista socioeconômico, mas também, por sua grande capacidade de desenvolvimento tecnológico e “inovativo”. Os polímeros entram com grande forma em diversos outros setores industriais devido às suas características, as quais podemos citar uma maior flexibilidade e facilidade de processamento, a leveza devido ao seu baixo peso molecular, processos produtivos menos onerosos, gama de aplicabilidade, economia, segurança e a possibilidade do reuso com os processos de reciclagem. Como pode ser observado na Figura 5 os principais setores consumidores de polímeros no Brasil, dentre eles podemos destacar a relevância da indústria automotiva que está no top 10 do ranking (ABLIPAST, 2022).

Figura 5 – Principais Setores Transformadores de Plástico no Brasil



Fonte: ABLIPAST (2022)

Fazendo uma pequena linha do tempo entre as décadas de 20 e 50 no grande crescimento do mercado automotivo com a produção em série dos veículos Ford praticamente não se tinha componentes plásticos vindo a ser utilizados em torno de 30 quilos por veículo entre as décadas de 70 e 80, tendo um crescimento exponencial para uma média de 180 quilos da década de 90

chegando aos 200 quilos nos anos 2000 e estima-se que esse valor possa ultrapassar os 350 quilos nos próximos anos (MILLER, 2014).

Esse cenário contribui com o aumento da competitividade entre as grandes montadoras do setor automotivo. Segundo pesquisas anteriores recente da Argonne Lab USA, um incremento de apenas 10% do peso total do veículo implica na diminuição de 4,6% na eficiência em relação ao consumo de combustível, tornando assim esse veículo mais poluente devido ao aumento na emissão de gases nocivos ao meio ambiente (JAROD *et al.*, 2015).

Presentemente os veículos automotores possuem uma média de 10% a 15% de materiais poliméricos com uma expectativa de um incremento de mais 10% a 15% nos próximos anos, podendo chegar a 30% em menos de 10 anos (ABIPLAST, 2022).

A priorização na escolha de materiais poliméricos é consequência de sua contribuição não apenas no desempenho do automóvel que ao ter seu peso reduzido gera uma maior economia de combustível, economia essa que é diretamente proporcional a redução da emissão de gases como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), SO<sub>x</sub>, e NO<sub>x</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis, mas também pela possibilidade de aumento na lucratividade para as montadoras, devido ao custo dos materiais poliméricos geralmente serem mais baixos que materiais metálicos. Portanto é uma equação onde todos saem ganhando: consumidor, montadora e meio ambiente (MILLER, 2014; MONARO *et al.*, 2014).

Outro estudo realizado por Zhang *et al.* (2021) destacou o uso crescente de plásticos na fabricação de peças do motor, como carcaças de filtro de ar, bombas de água, carcaças de termostatos e tampas de óleo. O estudo apontou que o uso de plásticos nesses componentes pode resultar em redução de peso, custo e emissões de CO<sub>2</sub>.

De acordo com um relatório da McKinsey & Company, a demanda global por plásticos na indústria automotiva deverá crescer a uma taxa composta de crescimento anual de 4 a 5% de 2019 a 2025. O relatório destaca que o uso de plásticos de engenharia na fabricação de componentes de interiores de veículos, como painéis, consoles e portas, deve crescer significativamente nos próximos anos (McKinsey & Company, 2020).

Apesar dos benefícios do uso de plásticos na indústria automotiva, o descarte inadequado desses materiais pode levar a problemas ambientais significativos. Segundo um estudo realizado por Mousavi *et al.* (2021), a reciclagem de plásticos na indústria automotiva pode reduzir significativamente a pegada de carbono do setor e contribuir para a sustentabilidade ambiental. Portanto o grande esforço da indústria automotiva é no aumento da vida útil dos componentes plásticos, para reduzir o seu descarte.

## 4 ESTADO DA ARTE

### 4.1 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Do ponto de vista conceitual não existe uma forma única para realizar a abordagem da degradação dos polímeros, podemos elencar por algumas linhas de raciocínio:

1. Considerando os tipos de reações químicas que acontecem desde o início até o processo total de degradação: cisão (ou ruptura) das ligações da cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização;
2. Devido a processos que iniciam as seguintes reações: mecânica (pressão), radiação de alta intensidade, fotoquímica, térmica, química ou *stress-cracking*.

Podemos afirmar que ao olharmos com outra perspectiva, independente da forma de degradação polimérica ou como a classificamos, a primeira etapa da degradação, sempre estará relacionada a ruptura de uma ligação química covalente, seja essa ligação oriunda da cadeia principal ou das ramificações. Essa ruptura de forma geral acaba por gerar radicais livres que por sua vez geram espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo de degradação.

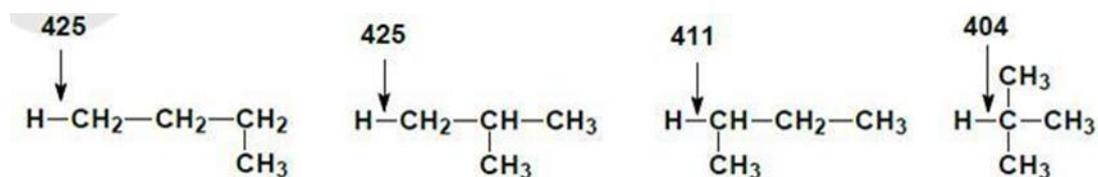
A origem dessas espécies que podemos chamar de “iniciadoras” podem ser causadas por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque

químico, ataque biológico, presença de oxigênio, etc. Todas essas formas de origem podem ser resumidas a um único conceito, o fornecimento de energia para que seja possível o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DUEK, 1990).

De Paoli, 2009 diz que muitos fatores podem ser responsabilizados pela redução de energia das ligações na cadeia do polímero. Elencando alguns fatores diretamente relacionados: presença de co-mônômeros, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia e grau de cristalinidade (a degradação pode ser iniciada na fase amorfa), difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas (aplicadas durante o uso ou causadas pelo processamento), presença de contaminantes, etc. Isso influencia na energia de ligação e conseqüentemente na estabilidade do polímero.

A energia para a ligação C-H varia de acordo com o número de ligantes do carbono, sendo de: 425 kJ mol<sup>-1</sup> para carbono primário, 411 kJ mol<sup>-1</sup> para carbono secundário e 404 kJ mol<sup>-1</sup> para carbono terciário. Portanto podemos concluir que as ligações existentes entre carbonos terciários podem ser mais facilmente rompidas que em carbonos primários ou secundários, conforme podemos observar na Figura 6.

Figura 6 – Energias de ligação entre H-C de acordo com o tipo de carbono.



Fonte: De Paoli (2009)

#### 4.1.1 Cisão de cadeias e reticulação

A cisão de cadeias é um processo que consiste na quebra das cadeias poliméricas em fragmentos menores. Essa quebra pode ser realizada por diferentes mecanismos, como hidrólise, oxidação, ou por radicais livres.

Segundo Kricheldorf (2006), a hidrólise de polímeros é um processo muito utilizado para a obtenção de oligômeros de peso molecular controlado.

Já a oxidação de polímeros pode ser utilizada para a modificação de propriedades, como a alteração da solubilidade e da reatividade (KAWAMURA, 2018). A cisão por radicais livres pode ser realizada por diferentes métodos, como a fotólise e a termólise. Esses métodos podem ser utilizados para a obtenção de polímeros com baixo peso molecular ou para a modificação da cadeia polimérica (MATYJASZEWSKI; TSAREVSKY, 2014).

A reticulação é um processo que consiste na formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Esse processo pode ser realizado por diferentes mecanismos, como radicais livres, ácidos ou bases. A reticulação pode ser utilizada para melhorar a resistência mecânica, a estabilidade térmica e a resistência química dos polímeros. Segundo Guo e Zhou (2019), a reticulação de elastômeros é uma das principais aplicações desse processo. Os elastômeros reticulados apresentam alta resistência mecânica e elasticidade, o que os torna ideais para aplicações em pneus, correias e outras peças que precisam suportar cargas elevadas.

A cisão de cadeias e a reticulação são processos amplamente utilizados em diferentes campos, como na indústria de plásticos, borrachas, tintas e adesivos. Na indústria de plásticos, a cisão de cadeias é utilizada para a obtenção de polímeros com características específicas, como baixo peso molecular e maior reatividade. Já a reticulação é utilizada para melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica dos polímeros.

A cisão ou rompimento das cadeias em uma ligação química ocorre sempre em que uma determinada energia fornecida em um ponto localizado da cadeia for superior a energia da ligação química. Essa energia pode ser fornecida por diversas fontes: luz (fotólise), radiação (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (ruptura mecânica) (COLIER, 2006).

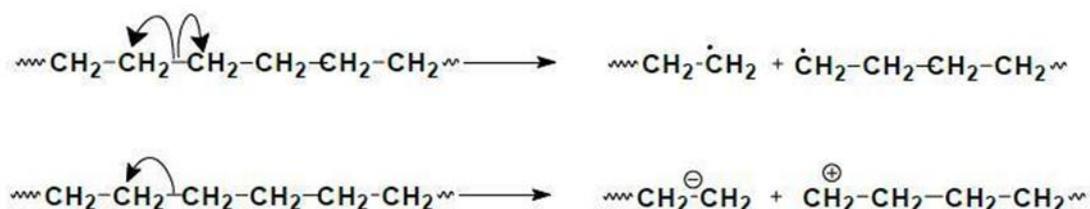
A cisão mecânica que ocorre em polímeros está relacionada a um esforço de cisalhamento a qual o mesmo estará exposto.

Quando falamos em poliolefinas que são obtidas através de reação de adição, a quebra da ligação química na cadeia principal será à quebra de uma ligação C-C simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para os polímeros obtidos através de reações de condensação a cisão da cadeia

principal também podem ocorrer por estes processos, mas o principal iniciador será a hidrólise.

A depender da forma de início da degradação a ruptura das ligações carbono-carbono poderá ser homolítica e heterolítica, conforme Figura 7.

Figura 7 – Ruptura da ligação C-C: homolítica e heterolítica



Fonte: De Paoli (2009).

Levando em consideração as poliolefinas existe a possibilidade de dois tipos de ruptura homolítica da ligação C-C, na cadeia principal com grupos laterais. Quando há a ruptura da ligação C-C na cadeia principal são formados dois macros radicais alquila, que poderão se recombinar ou sofrer difusão dentro da massa polimérica, dependendo da temperatura a qual o material estará submetido, do seu estado físico e da sua condição morfológica (LINDE, 2005).

Neste caso haverá uma redução considerável na massa molar média do polímero. No caso de uma ruptura de uma ligação C-C na cadeia lateral ramificada ou substituinte, será formado um macro radical alquila localizado no carbono secundário (DE PAOLI, 2009).

O processo de reticulação ocorre mais comumente do que o processo de ciclização e provoca um aumento da massa molar média. A propagação da reação radicalar sem reticulação ou ciclização provoca uma redução da massa molar média do polímero (DE PAOLI, 2009).

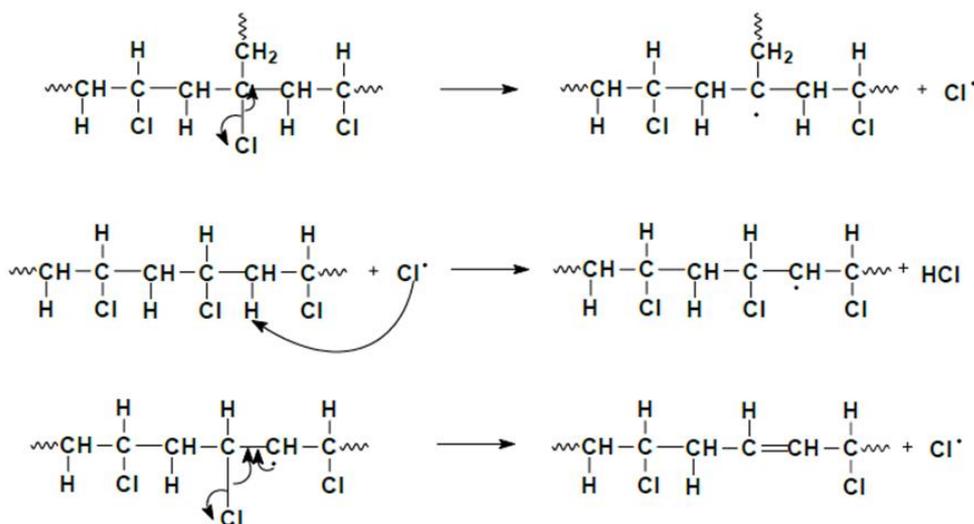
#### 4.1.2 Degradação sem cisão de cadeias

Neste tipo de reação de degradação ocorre um rompimento da ligação de carbono da cadeia principal com um substituto, sendo acompanhada da quebra

de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla. Podemos chamar essa reação de reação de eliminação, essa reação é caracterizada não pela redução da massa molar média do polímero, porém por uma característica perda nas propriedades física e química.

Essa reação é autocatalítica e se propaga rapidamente construindo uma sequência de ligações duplas que pode ser visto na Figura 8. Esse mecanismo de reação é típico no poli (cloreto de vinila), que em função da reação de degradação muda de cor, passando a ter uma coloração avermelhada (DE PAOLI, 2009).

Figura 8 – Processo auto catalítico na degradação do PVC



Fonte: Collier (2006).

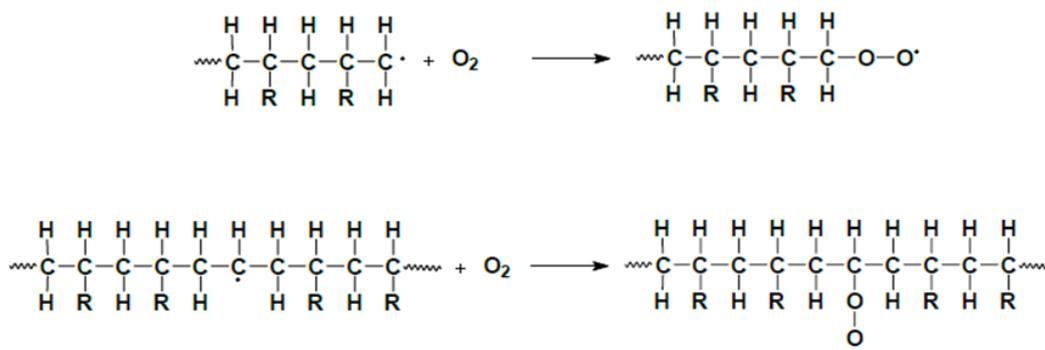
O mecanismo de degradação para o PCAc se assemelha ao do PVC, ocorrendo a formação de ligações duplas carbono-carbono conjugadas e a liberação de ácido acético. Esse fator pode ser bastante observado devido a aceleração da hidrólise em processos de reciclagem termo-mecânica de PET, quando existe contaminação através dos rótulos colados nas garrafas com adesivo PVAc.

### 4.1.3 Degradação por Auto oxidação

A auto-oxidação de polímeros assim como a degradação sem cisão de cadeias é um processo auto-catalítico. Sendo um processo auto-catalítico acontece em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação (COULIER, 2006). A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Obviamente só ocorre na presença de  $O_2$  (COULIER, 2006).

Ocorrerá sempre sua reação de iniciação a partir de um radical alquila com o  $O_2$ , formando um primeiro radical peroxila. Para que isso seja possível deve acontecer anteriormente a cisão homolítica da ligação química na cadeia principal do polímero ou até em uma das ramificações existentes, dando origem ao primeiro macro radical alquila (VAZQUEZ, 2006). O radical peroxila poderá ser formado na extremidade da cadeia ou no meio da macromolécula, conforme Figura 9.

Figura 9 – Reação entre macro radicais alquila e oxigênio, dando origem a radicais peroxila



Fonte: Collier (2006).

Durante a etapa de propagação, o macro radical peroxila terá uma reação com uma outra cadeia ou um outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macro radical alquila, conforme Figura 10.

Figura 10 – Reação do macro radical peroxila com uma cadeia polimérica, dando origem a um novo macro radical alquila de um hidroperóxido. R' representa uma macromolécula



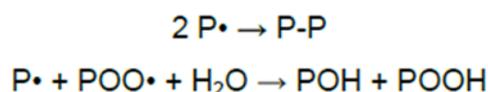
Fonte: Collier (2006)

A energia de ligação oxigênio-oxigênio do hidroperóxido é relativamente baixa e os hidroperóxidos podem se decompor a temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, que forma outros dois radicais, sendo um alcoxila e um hidroxila ( $\text{R}'\text{OOH} \rightarrow \text{R}'\text{O}\cdot + \cdot\text{OH}$ ).

O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando um outro macro-radical alquila e um grupo álcool. Poderá também haver uma reação entre o radical hidroxila e uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macro radical alquila (GRASSIE, 1985).

A terminação ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Existe também a possibilidade de ocorrer uma reação entre dois radicais peroxila e uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido causando assim a terminação da reação auto-catalítica, conforme Figura 11.

Figura 11 – Reação de terminação auto-catalítica



Fonte: Garrote (2013)

De forma geral os polímeros são utilizados em temperaturas abaixo de sua temperatura de processamento, já se sabe que nessas condições e em

atmosferas pobres de oxigênio os polímeros dificilmente degradam (GILLEN, 2006). A redução das propriedades mecânicas em um ambiente aerado é resultado das reações com o oxigênio. Para muitos polímeros a perda de propriedades está diretamente ligada à sua exposição a ambientes ricos em oxigênio (PORPISIL, 1990).

#### **4.1.4 Degradação Termo-Oxidativa**

A degradação termo-oxidativa é um tipo comum de degradação de polímeros, que ocorre especialmente em altas temperaturas durante o processo de extrusão, tornando-se termo-oxidativa (AMBRÓSIO, 2007).

Todos os polímeros sintéticos, que durante as últimas décadas têm sido cada vez mais aplicados nos campos de embalagens, construção, automotivo, elétrico e eletrônico, muitas vezes sofrem por causa da oxidação e degradação oxidativa que podem modificar severamente a estrutura e a função dos fabricantes. Com efeito, a proteção dos materiais contra a oxidação é uma prática comum inevitável (BORANGNO, 2011)

A indústria de embalagens tem se debruçado no estudo de melhores formas de acelerar o processo de degradação dos polímeros após uso, enquanto outras indústrias tentam melhorar as características para melhor reciclagem, e outras indústria o esforço é para aumentar a vida útil do produto (GARROTE, 2013).

Na indústria automobilística a busca é encontrar soluções que tornem os componentes plásticos cada vez mais duráveis, isso tem grande impacto na resistência e durabilidade dos componentes plásticos utilizados e na decisão de implementar ou não um componente plástico ao invés de outro material. No caso dos tanques de combustível o fator durabilidade e resistência é ainda mais crítico, pois o tanque de combustível é uma peça extremamente exigida do ponto de vista químico devido armazenar combustível que em grande parte são solventes para maior parte dos polímeros existentes. A degradação termo-oxidativa tem se mostrado o maior vilão para os tanques de combustível, e os estudos estão voltados para minimizar seus impactos desde a fabricação dos tanques plásticos até o fim de vida útil dos veículos.

A degradação termo-oxidativa é um processo complexo e inevitável que ocorre em polímeros expostos a temperaturas que podem variar de 40°C a

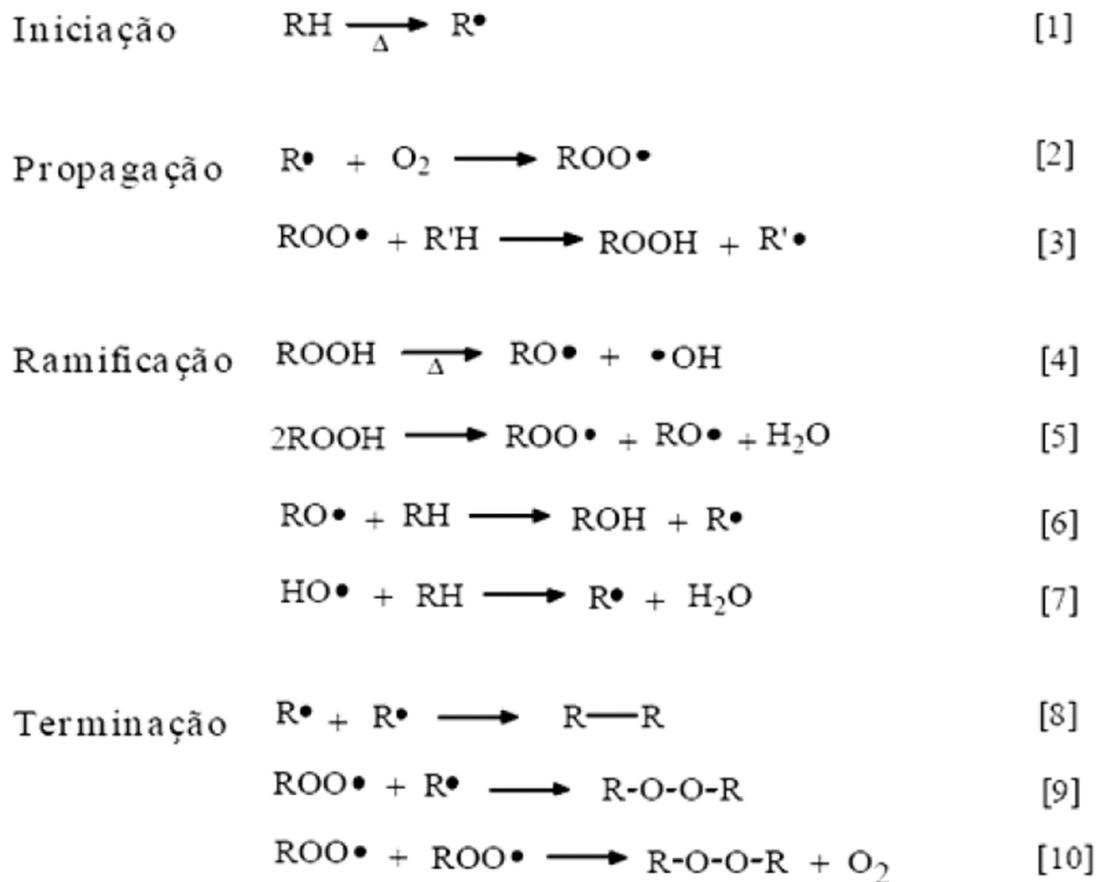
100°C e oxigênio atmosférico. A combinação desses dois fatores leva à formação de radicais livres, que iniciam uma série de reações em cadeia, resultando na degradação do material. Esse processo pode ter efeitos negativos em produtos e equipamentos em diversas áreas, como na indústria automotiva, de embalagens e em equipamentos médicos (GOLOVOY *et al.*, 2018).

Os principais mecanismos de degradação termo-oxidativa em polímeros são a oxidação e a termólise. Na oxidação, o oxigênio é incorporado na cadeia do polímero, levando à formação de hidroperóxidos e radicais livres. Já na termólise, ocorre a quebra da cadeia do polímero pela formação de radicais livres e produtos voláteis. Esses mecanismos podem ocorrer de forma simultânea e interdependente, tornando a degradação termo-oxidativa um processo complexo e difícil de prever (NAZIR *et al.*, 2021).

Durante a etapa de propagação, o macro radical peroxila reage com outra cadeia polimérica ou outro segmento da mesma cadeia, removendo um átomo de hidrogênio e formando um hidroperóxido e um novo macro radical alquila. A quebra da ligação O-O pôr termólise à temperatura ambiente também ocorre de forma homolítica, gerando dois radicais, um alcoxila e uma hidroxila.

O radical alcoxila pode remover um hidrogênio de outra cadeia polimérica, gerando outro macro radical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila também pode reagir com outra cadeia polimérica, resultando na formação de água e outro macro radical alquila. A terminação ou interrupção do ciclo pode ocorrer por meio da recombinação de dois radicais livres. Além disso, pode ocorrer a terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água, formando um grupo álcool terminal em um hidroperóxido (De PAOLI, 2009).

Figura 12 - Etapas da degradação oxidativa



Fonte: Rabello (2000)

A degradação termo-oxidativa também está presente nas blendas e pode ser influenciada por vários fatores, como temperatura, oxigênio, tempo de exposição e presença de catalisadores. Em geral, a degradação termo-oxidativa é mais acelerada em temperaturas elevadas e em presença de oxigênio (WANG *et al.*, 2019).

No caso específico de tanques de combustível feitos de blendas, a degradação dos componentes pode ter impactos significativos na segurança e eficiência do tanque. A perda de massa molecular do polietileno de alta densidade, por exemplo, pode levar a uma menor resistência mecânica e a um aumento na permeabilidade a gases e líquidos, comprometendo a capacidade do tanque de armazenar e transportar combustível com segurança. A perda de barreira a gases e umidade do EVOH também pode afetar negativamente a

eficiência do tanque, permitindo a entrada de água e oxigênio, o que pode levar à corrosão e deterioração do tanque (MITTAL *et al*, 2008).

Um dos principais efeitos da degradação termo-oxidativa em tanques de combustível é a perda de propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a tenacidade. Isso pode resultar em vazamentos de combustível, colocando em risco a segurança do veículo e seus ocupantes.

Além disso, a degradação termo-oxidativa também pode levar à formação de compostos voláteis, como hidrocarbonetos aromáticos e aldeídos, que podem ser liberados para a atmosfera.

A degradação termo-oxidativa dos componentes da blenda também pode levar à formação de depósitos sólidos, como gomas e vernizes, que podem obstruir os filtros e os bicos injetores do sistema de combustível. Isso pode resultar em uma redução da eficiência do motor e em um aumento do consumo de combustível.

A taxa de degradação durante o processamento, bem como durante a vida útil, depende da estrutura química, presença de defeitos estruturais, impurezas, tais como resíduos de catalisador de polimerização, do ambiente ao qual o polímero é exposto e do uso de estabilizantes. Na presença de oxigênio, as reações de oxidação determinam principalmente a taxa de degradação do polímero.

As poliolefinas são sensíveis à degradação termo-oxidativa, mesmo em temperaturas de processamento ideais. A presença de oxigênio desempenha um papel significativo nesse processo. A degradação oxidativa pode ocorrer mesmo em baixas temperaturas, mas a temperatura é um fator chave que acelera esse processo. Por outro lado, a oxidação determina a vida útil de uso para a maioria dos polímeros em diversas aplicações. A vida útil esperada de um polímero em sua aplicação pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 – Tempo de vida requerido para um polímero para áreas de aplicações severas

<b>APLICAÇÃO</b>	<b>TEMPO DE VIDA REQUERIDO</b>
<b>Embalagens</b>	1 ano
<b>Automotivo</b>	15 a 20 anos
<b>Residencial</b>	50 anos
<b>Engenharia Civil</b>	>200

Fonte: Gijsman (2008)

Para as poliolefinas a influência do oxigênio foi observada em um ensaio realizado por GIJSMAN, 2008, onde o mesmo submeteu amostras em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com uma taxa de aumento de temperatura de 10 °C/minuto sem introdução e com introdução de oxigênio na atmosfera.

Tanto o polietileno quanto o polipropileno só começam a se decompor acima de 350 ° C, em contrapartida quando houve a introdução de oxigênio no fluxo de gás, foi observado uma redução considerável quando da temperatura de decomposição do ensaio anterior (GIJSMAN, 2008).

É possível observar na figura 13 no mesmo experimento o impacto no alongamento até a ruptura das amostras em uma atmosfera inerte, com aumento gradual de temperatura e com o inserimento gradual de oxigênio. Fica claro que, quanto maior a concentração de oxigênio inserido na atmosfera, menor é o percentual de alongamento do material, caracterizando assim a degradação termo-oxidativa do polietileno.

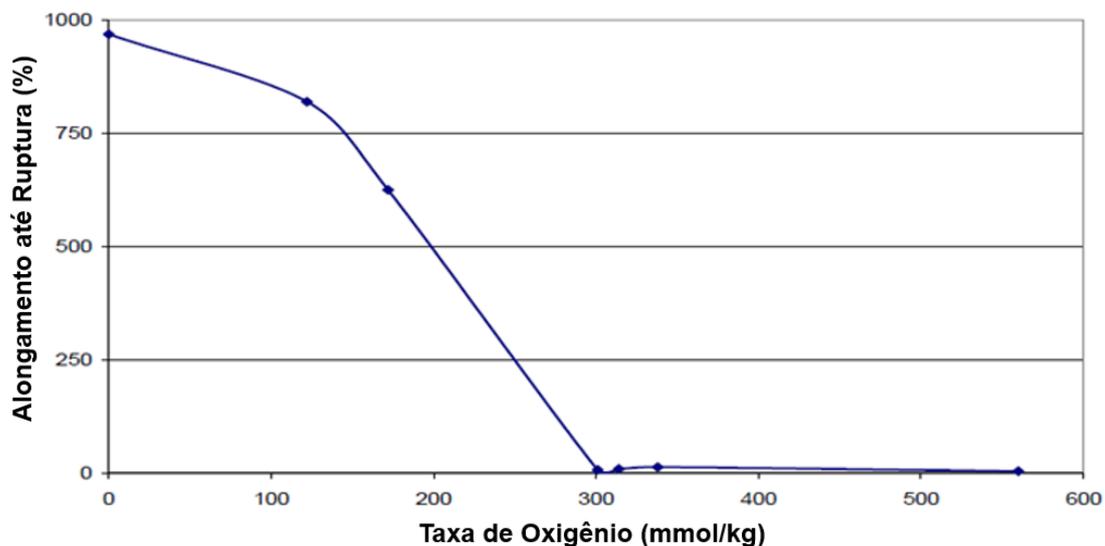
O mesmo acontece com muitos outros polímeros, apenas em temperaturas muito altas eles tendem a se degradar em uma atmosfera inerte, mas em praticamente todos os casos essa degradação é tremendamente acelerada pela introdução de oxigênio (KRUPA, 2001).

Em geral, durante o processamento, a quantidade de oxigênio disponível será menor do que na vida útil; no entanto, durante o processamento, pode haver oxigênio mais que o suficiente para decompor um polímero (PETERSON, 2001). Um estudo de Epacher *et al.* (2018) sobre o polietileno, mostrou que cerca de 20-25 ppm de oxigênio podem ser absorvidos na superfície dos polímeros desde o processo de polimerização, onde o catalisador e o tipo de processo de polimerização utilizado podem ter muita influência na quantidade de oxigênio residual presente no polímero.

Para o polietileno, a quantidade total estimada de oxigênio que, juntamente com o polímero, pode estar presente desde o processo de polimerização e conseqüentemente atuar como contaminante da atmosfera interna da extrusora é de 40-70 ppm. Embora essa quantidade possa ser considerada pequena, é o suficiente para causar uma degradação severa no material, visto que é um processo auto catalítico (De PAOLI, 2009).

Gisjsman, 2008 em seu estudo relaciona a perda das propriedades mecânicas com o aumento da degradação termo-oxidativa, conforme pode ser observado na figura 13 para a propriedade de alongamento até ruptura.

Figura 13 – Relação entre a queda da propriedade de alongamento e ruptura devido ao acréscimo de oxigênio em um filme de polipropileno.



Fonte: Gisjsman (2008)

A degradação termo-oxidativa é um fenômeno comum em diversas indústrias que utilizam polímeros termoplásticos em suas aplicações. No entanto, os efeitos da degradação termo-oxidativa podem variar de acordo com a aplicação do polímero.

Em indústrias como a de embalagens, por exemplo, a degradação termo-oxidativa pode ser um efeito desejado após o descarte, uma vez que pode acelerar a decomposição dos materiais após o uso e, assim, reduzir o impacto ambiental. Porém, em aplicações como tanques de combustível, a degradação

termo-oxidativa é indesejável, já que pode comprometer a segurança e a vida útil do produto.

Além de ser usado em tanques de combustíveis, o PEAD também é utilizado em outros componentes, como para-choques e painéis internos. O EVOH, por sua vez, também é usado em sistemas de combustível e ar-condicionado, comumente aplicado como camada de barreira para redução de permeabilidade de alguns gases específicos em processos multicamadas (LAKSHMI *et al.*, 2015). Além disso, a degradação termo-oxidativa também é um fenômeno relevante em outras aplicações, como em materiais para construção civil, como tubos e conexões de PVC, que podem sofrer degradação em contato com água quente e cloro, ou em filmes agrícolas utilizados em estufas, que podem sofrer degradação pela exposição à luz solar intensa e altas temperaturas (DOROUDIANI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020). A escolha dos materiais e aditivos adequados pode retardar a degradação termo-oxidativa. Aditivos como antioxidantes e estabilizantes térmicos são comumente adicionados a polímeros para melhorar sua resistência ao processo de degradação. Além disso, a formulação da mistura de polímeros também pode afetar a resistência à degradação termo-oxidativa.

Portanto, a degradação termo-oxidativa é um problema sério em diversas áreas, mas pode ser minimizada com a escolha adequada de materiais e aditivos. O estudo dos mecanismos envolvidos na degradação termo-oxidativa é importante para o desenvolvimento de novos materiais e aditivos com melhor resistência ao processo de degradação (PAVIA *et al.*, 2013).

#### **4.1.5 Degradação do Polietileno**

De acordo com estudos realizados por LARSEN (2021), a degradação termo-oxidativa do polietileno apresenta semelhanças com a degradação termo-oxidativa do polipropileno, mas também possui algumas diferenças significativas. Durante a degradação termo-oxidativa do polietileno, ocorrem modificações químicas que resultam na formação de cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e compostos voláteis. Raramente podem ser formados aldeídos de alto peso molecular. O processo de degradação tem início com a formação de radicais livres, que podem reagir com outras moléculas de oxigênio

ou com o próprio polímero. Ao contrário do que se poderia esperar, a cisão da cadeia não é o fenômeno predominante; a formação de ligações cruzadas é muito mais importante do que a quebra das cadeias. Durante a degradação do polietileno de alta densidade (PEAD), podem ser formados grupos funcionais, como hidroxila e carboxila (WANG et al., 2019).

Por muito tempo, acreditava-se que a formação de ligações cruzadas ocorria por meio da recombinação de radicais livres, incluindo radical alquila, alcoxila e peroxila. No entanto, evidências experimentais mostram a importância das reações de adição dos radicais às ligações simples (GUGUMUS, 1990).

Moss e Zweifel (1989) estudaram a influência do tipo de catalisador na degradação do polietileno de alta densidade durante múltiplas extrusões. Observou-se que, com o PEAD polimerizado com catalisador do tipo Phillips, houve um aumento na massa molar com o aumento do número de extrusões, enquanto no PEAD polimerizado com catalisador do tipo Ziegler-Natta, houve uma pequena redução na massa molar. Isso demonstra que o tipo de catalisador utilizado durante a polimerização tem uma influência significativa no comportamento da degradação termo-oxidativa do PEAD. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o PEAD Phillips apresenta um maior número de insaturações, o que permite um maior número de reticulações.

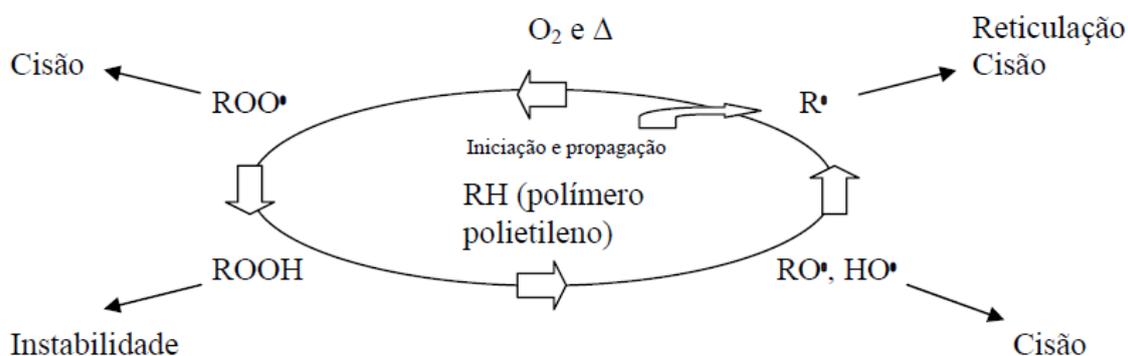
De acordo com os estudos realizados por Pinheiro (2004), também foi possível verificar que o tipo de catalisador, juntamente com as condições de processamento, influencia a degradação do PEAD durante múltiplas extrusões. Observou-se que a degradação termomecânica aumenta com o aumento do tamanho das cadeias, devido à maior probabilidade de entrelaçamento entre elas, à temperatura e ao nível de cisalhamento do perfil da rosca. Cadeias mais longas são mais suscetíveis à cisão, enquanto cadeias mais curtas tendem a ramificar-se através dos ataques dos radicais gerados durante o processamento às ligações vinil.

Kealy também realizou estudos sobre as propriedades reológicas durante a degradação do PEAD. Os resultados indicaram que, à medida que o número de extrusões e o tempo de residência aumentam, ocorre uma diminuição no índice de fluidez, o que reflete um aumento na viscosidade. Isso sugere um aumento na massa molar devido à formação de ligações cruzadas.

Estudos indicam que a adição de antioxidantes pode retardar a degradação do PEAD, reduzindo a formação de radicais livres. Porém, a quantidade e tipo de antioxidante utilizado devem ser cuidadosamente escolhidos, pois podem influenciar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica do material (WANG *et al.*, 2019).

Johnston e Morrison estudaram possíveis caminhos para a degradação termo-oxidativa do polietileno, que pode ser observado na figura 14.

Figura 14 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do polietileno.



Fonte: (JOHNSTON e MORRISON, 1996)

#### 4.1.6 Degradação do EVOH

Os copolímeros de etileno-álcool vinílico (EVOH) são amplamente utilizados em diversas aplicações devido às suas notáveis propriedades de barreira ao oxigênio, facilidade de processamento e estabilidade térmica. Além dos estudos voltados às propriedades de barreira, comportamento reológico e propriedades mecânicas.

Geralmente, para facilitar o processamento de polímeros semicristalinos, é necessário reduzir sua viscosidade, o que implica no aumento da temperatura nas extrusoras e/ou máquinas injetoras. No entanto, é crucial compreender a cinética de degradação térmica, a fim de prever o grau de degradação desses materiais em condições de processamento.

Alvarez, 2003, destaca em seu trabalho que a degradação do EVOH se dá em duas etapas, primeiramente na cisão da cadeia gerando como

subprodutos os dois macros radicais base: o Poli (Vinil Álcool) (POVH) e o Etileno.

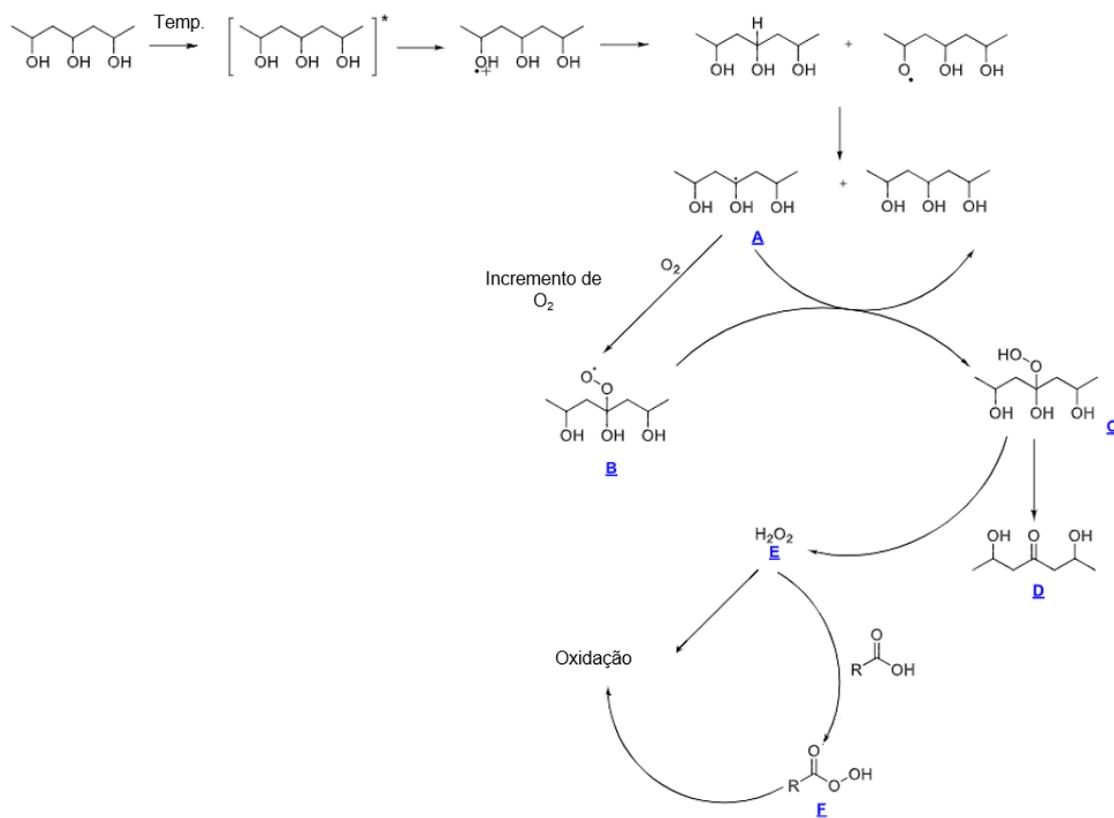
Na segunda etapa a degradação do EVOH ocorre por meio de processos oxidativos e termo-oxidativos, resultando na formação de grupos funcionais carboxílicos e hidroxila através da degradação do macroradical etileno. Já a degradação do macroradical POVH tem como produto principal subproduto a água devido a cisão da cadeia e eliminação da hidroxila. A continuidade da reação no estado fundido tende também a levar a formação de compostos voláteis como aldeídos e cetonas saturadas e insaturadas.

Entretanto é possível que o processo de degradação do EVOH seja acelerado pela presença de catalisadores, como metais, ácidos e bases, que podem ativar as reações de oxidação e hidrólise (TOKORO *et al.*, 2012).

A degradação do EVOH também pode ocorrer por processos de hidrólise, que é a reação do polímero com água. Essa reação pode ser acelerada pela presença de catalisadores ácidos, como ácidos sulfúrico ou clorídrico (RASHEED *et al.*, 2017). A hidrólise do EVOH resulta na formação de grupos hidroxila e ácidos carboxílicos, bem como na perda de massa molecular e na diminuição da barreira a gases e umidade (TOKORO *et al.*, 2012).

Além disso, a degradação termo-oxidativa do EVOH pode ser acelerada pela presença de metais, como ferro ou cobre, que atuam como catalisadores na formação de radicais livres (RASHEED *et al.*, 2017). A utilização de aditivos, como antioxidantes, pode retardar a degradação do EVOH. Conforme pode ser observado na figura 15.

Figura 15 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do EVOH.



Fonte: Adaptado de GASTON, 2022

#### 4.1.7 Degradação do PE-g-AM

A degradação termo-oxidativa do polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) ocorre normalmente por cisão das cadeias principais, tendo como principais subprodutos ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres e produtos de polimerização secundária. Esses subprodutos são formados devido à oxidação dos grupos maleicos presentes na cadeia polimérica (WANG, 2007).

No que diz respeito à análise do PE-g-MA degradado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), podem ser observados vários picos que indicam a presença dos subprodutos mencionados. Os picos mais comuns encontrados no espectro FTIR do PE-g-MA degradado incluem (SILVA, 2018):

- Pico em torno de 1730-1750  $\text{cm}^{-1}$ : Este pico indica a presença de grupos carboxílicos formados a partir da oxidação dos grupos maleicos.
- Pico em torno de 1710  $\text{cm}^{-1}$ : Esse pico também está associado aos grupos ésteres resultantes da oxidação dos grupos maleicos.
- Pico em torno de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ : Esses picos são associados aos grupos alquil (CH) encontrados em produtos de oxidação, como aldeídos e cetonas.
- Pico em torno de 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$ : Esse pico está associado aos grupos hidroxila (OH) formados durante a oxidação, indicando a presença de álcoois.

Além desses picos, também podem ser observados outros picos característicos do polietileno na região de 1300-1470  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionados às ligações C-H na cadeia polimérica. No entanto, esses picos podem se tornar menos intensos ou se deslocar devido à degradação do polietileno durante o processo termo oxidativo (JÖNKKÄRI, 2020).

É importante ressaltar que os picos específicos observados podem variar dependendo das condições de degradação, como temperatura, tempo de exposição e presença de outros componentes na matriz polimérica. A análise FTIR é uma ferramenta útil para identificar os produtos da degradação termo-oxidativa do PE-g-MA, permitindo a caracterização e o monitoramento da degradação do material.

No que diz respeito às características reológicas e propriedades mecânicas após a degradação termo-oxidativa do PE-g-MA, é importante mencionar que essas propriedades podem ser significativamente afetadas devido à quebra das ligações poliméricas e à formação de subprodutos.

As características reológicas do PE-g-MA degradado podem apresentar alterações, como diminuição da viscosidade e mudanças na fluidez do material. A degradação pode levar à redução do peso molecular médio do polímero, o que resulta em uma diminuição da viscosidade do material degradado (JÖNKKÄRI, 2020).

Quanto às propriedades mecânicas, a degradação termo-oxidativa do PE-g-MA geralmente resulta em uma redução da resistência mecânica, rigidez e tenacidade do material. A quebra das ligações poliméricas e a formação de

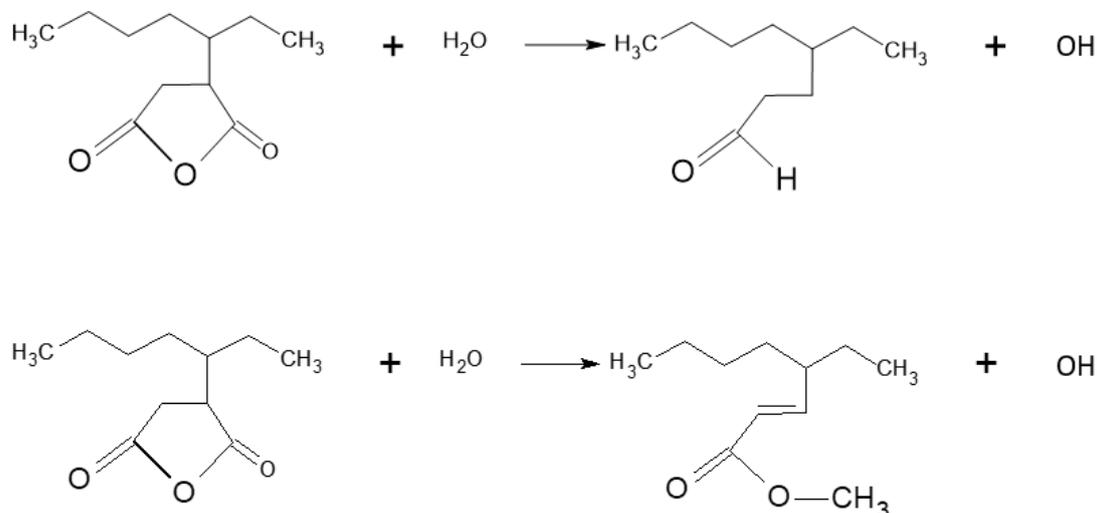
subprodutos podem levar à fragilização do polímero, resultando em uma diminuição das propriedades mecânicas.

O PE-g-AM também pode sofrer degradação por processos de hidrólise, especialmente na presença de água e altas temperaturas. A hidrólise do grupo epóxi do PE-g-AM pode levar à formação de grupos hidroxila e diminuição da massa molecular, afetando negativamente sua capacidade de compatibilização em blendas (WANG *et al.*, 2019).

Outro mecanismo de degradação do PE-g-AM é a reação de abertura do anel de epóxi, que pode ocorrer em presença de ácidos ou bases. Essa reação leva à formação de grupos éster, éter, cetonas, aldeídos, e ácidos carboxílicos, bem como à perda de massa molecular (CHEN *et al.*, 2019).

Na figura 16 é possível verificar possíveis caminhos na degradação termo-oxidativa do PE-g-AM.

Figura 16 – Esquema simplificado das possíveis rotas envolvidas na termo-oxidação do polietileno.



Fonte: Adaptado de RATANAKAMNUAN, 2003 e HEJNA, 2019

## 4.2 DEGRADAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas têm uma história longa e estão intimamente ligadas à evolução dos próprios polímeros. Ao misturar dois ou mais polímeros,

é possível criar sistemas poliméricos completamente novos, com propriedades exclusivas e personalizadas. Essas misturas eliminam a necessidade de percorrer a longa e dispendiosa rota de síntese de novos polímeros, oferecendo uma abordagem mais eficiente e versátil para obter materiais com características desejadas (BOTTA, 2015).

Entretanto, uma limitação significativa na mistura de diferentes polímeros é a tendência de eles formarem blendas imiscíveis e incompatíveis. Isso resulta em uma morfologia irregular, com partículas de fase dispersa que possuem baixa aderência à matriz e distribuição inadequada. Como solução, torna-se necessário um processo de compatibilização para modificar as propriedades interfaciais na blenda imiscível de polímeros. Essa compatibilização visa reduzir o coeficiente de tensão interfacial e alcançar a formação e estabilização da morfologia desejada. Diversos compostos têm sido empregados como compatibilizantes, e recentemente, as nanopartículas surgem como uma alternativa capaz de modificar a morfologia final da blenda polimérica (LA MANTIA, 2017).

As blendas são materiais compostos por dois ou mais polímeros, utilizados para combinar as propriedades de cada componente. No entanto, a exposição a condições ambientais adversas, como altas temperaturas e oxigênio, pode levar à degradação dos componentes da blenda. A degradação termo-oxidativa é um dos principais mecanismos que levam à degradação dos polímeros e pode resultar na quebra de cadeias, perda de massa molecular e mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do material (WANG, 2019).

Apesar do amplo interesse industrial e acadêmico em blendas poliméricas, há uma escassez relativa de trabalhos publicados sobre a degradação desses sistemas. No passado, LA MANTIA, 1992, revisou o tema, abordando a degradação térmica, termomecânica e foto-oxidativa de uma série de blendas poliméricas. Posteriormente, uma revisão sobre a degradação termomecânica foi publicada por La mantia e Valenza, em 1994, e mais recentemente, por Matusinovic e Wilkie, bem como Vikhsah e Nazarenko, em 2014, que focaram exclusivamente na degradação térmica desses sistemas.

As rotas de degradação dos polímeros isolados são geralmente atribuídas à formação de radicais macromoleculares, resultantes da ação de forças externas, como temperatura, estresse mecânico, radiação, entre outras. Esses

radicais reagem subsequentemente com as macromoléculas poliméricas e o oxigênio. A formação de espécies oxigenadas instáveis leva à evolução de macromoléculas estáveis com grupos oxigenados, o que resulta em mudanças significativas na estrutura molecular, como diminuição do peso molecular, possíveis reticulações e, em certos casos, formação de estruturas reticuladas. Essa reticulação ocorre principalmente na degradação de polietilenos, enquanto outros polímeros tendem a experimentar uma diminuição no peso molecular. A presença de duas ou mais fases poliméricas em uma blenda contribui para a complexidade desse processo. Os radicais macromoleculares formados no início da degradação podem reagir entre si ou com as macromoléculas das outras fases em uma mistura de dois componentes, alterando ainda mais o esquema de degradação (LA MANTIA, 2017).

Diferentes caminhos podem ser seguidos durante a degradação, como aqui resumido:

- reações entre macrorradicais e macromoléculas (I)
- reações entre dois macrorradicais diferentes (II)
- reações entre macromoléculas e pequenas moléculas (III)
- reações entre macromoléculas e pequenos radicais (IV)
- reações entre macrorradicais e pequenas moléculas (V)
- reações entre duas pequenas moléculas (VI)

Dessa forma, tais reações podem originar vias de degradação mais complexas caracterizadas por múltiplas reações concorrentes, com a formação de substâncias químicas que têm a capacidade de modificar significativamente não apenas o esquema de degradação em si, mas também o impacto da degradação nas propriedades finais da mistura. Por exemplo, as possíveis interações entre radicais macromoleculares dos dois componentes ou com as macromoléculas (reações I e II) podem gerar copolímeros que, por sua vez, podem funcionar como agentes compatibilizantes entre os dois componentes, melhorando, dessa forma, as características da blenda polimérica enquanto a degradação resulta em uma deterioração das propriedades. As reações entre moléculas menores ou radicais e as macromoléculas do outro componente (reações III e IV) podem induzir tanto a fragmentação acelerada das

macromoléculas quanto a formação de substâncias químicas capazes de estabilizar a mistura. Portanto, um polímero puro, que é estável na presença de estímulos externos e não sofre qualquer fenômeno de degradação, pode, sob as mesmas condições, passar por degradação quando incorporado a uma mistura com um polímero menos estável, já que os radicais macromoleculares formados pela segunda fase polimérica podem extrair um átomo de hidrogênio das macromoléculas do primeiro polímero, resultando assim na formação de um radical macromolecular. Em contrapartida, as reações entre as diferentes substâncias químicas, que podem ocorrer tanto no volume quanto nas interfaces de fase, podem levar a algum efeito estabilizante em relação à velocidade de degradação (LA MANTIA, 2017).

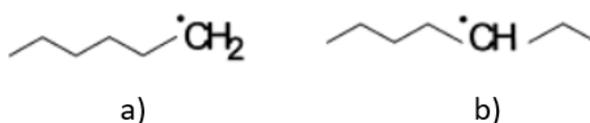
POSPÍŠIL, HORÁK, KRULIŠ, NEŠPŮREK, KUŘODA, 1999, estudaram os efeitos termomecânicos e termo oxidativos em blendas poliméricas. A degradação causada por processos térmicos induzidos mecanicamente ocorre durante o processamento de polímeros por fusão a altas temperaturas, em uma atmosfera com baixa presença de oxigênio, resultando em alterações químicas na estrutura do polímero (LA MANTIA *et al*, 1994). Isso conseqüentemente modifica as propriedades mecânicas e a resistência às condições climáticas do material final. A degradação durante o processo de fusão é um fenômeno de curto prazo que acontece sob condições ambientais severas (LA MANTIA *et al*, 1992). O efeito do estresse mecânico é mais pronunciado em fusões com alta viscosidade ou em processos que utilizam altas velocidades de mistura, já que é necessário aplicar forças mecânicas elevadas para alcançar um desempenho de mistura adequado (POSPÍŠIL, 1997). O estresse mecânico tem um papel dominante em relação aos efeitos térmicos, especialmente em poliolefinas, que são polímeros pouco reativos. Esses polímeros sofrem degradação termomecânica em uma faixa de temperatura em que normalmente não seriam afetados apenas pelo tratamento térmico. Em condições industriais, traços de oxigênio estão presentes nos equipamentos de processamento, e a oxidação térmica contribui até certo ponto para a degradação. O processo final possui uma natureza mecanoquímica.

Características básicas da degradação do processamento de poliolefinas individuais foram descritas em detalhes (HINSKEN, 1991) e são muito úteis na

elucidação de processos que ocorrem em blends compostas por poliolefinas como por exemplo o polietileno e o polipropileno.

A etapa de iniciação é responsável pelos macrorradicais  $R\cdot$  formados a partir de uma poliolefina  $R-H$  por cisalhamento ou estresse térmico. Os macrorradicais  $R\cdot$  são formados através da cisão das ligações C-C (isto explica radicais C terminais, figura 17 a) ou ligações C-H (geração de radicais em cadeia, figura 17 b).

Figura 17 - Macrorradicais formados a partir de cisão de cadeias em poliolefinas.

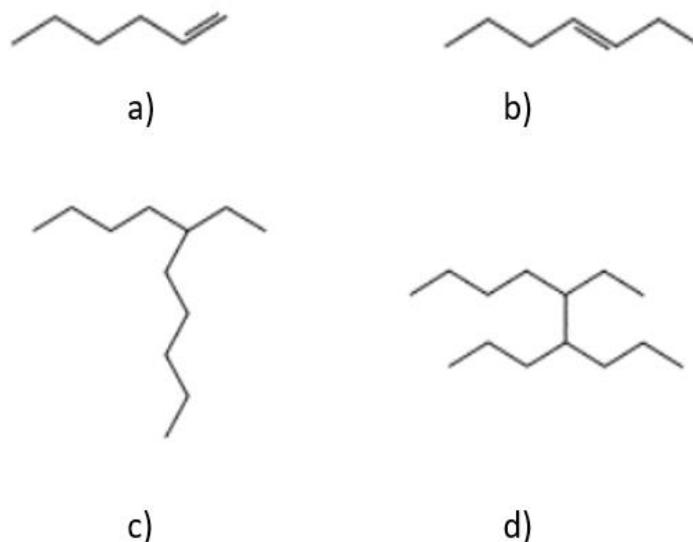


Fonte: (POSPÍŠIL, 1997)

A quebra das ligações C-C resulta em cisão de cadeia, um processo característico do polipropileno (PP) ou do poliestireno (PS).

As macroalquilas são transformadas (etapas de terminação) por desproporção (isso explica a insaturação de um dos reagentes, figura 28a e 28b surgem dos radicais das figuras 18a e 18b, respectivamente) e recombinação responsável pela ramificação figura 18c e formação de ligações figura 18d.

Figura 18 - Formas de rearranjo da cadeia do polietileno.

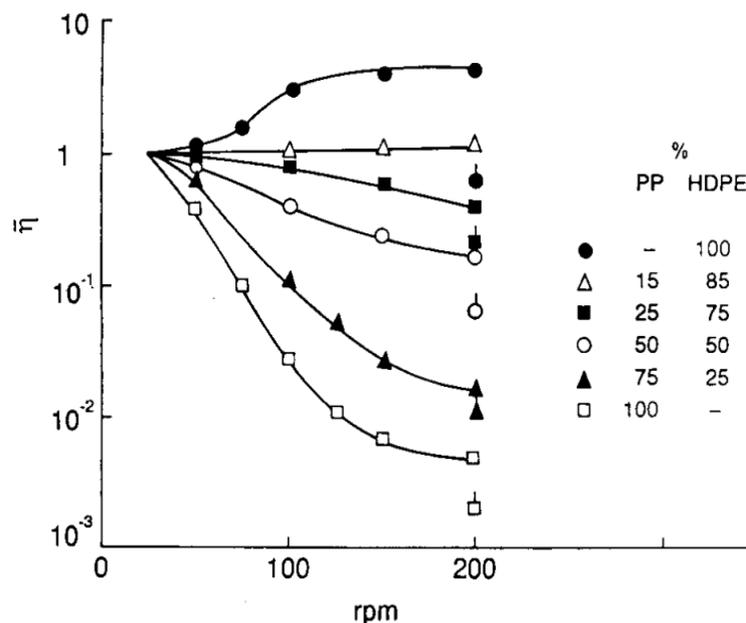


Fonte: (POSPÍŠIL, 1997)

O PEAD sofre principalmente ramificações e reticulações, além de cisão de cadeia (com impacto específico das diferenças de comportamento entre PEAD do tipo Ziegler e Phillips) (HINSKEN, 1991). Isso resulta em aumento da viscosidade na fase PE e vice-versa, na queda da viscosidade na fase PP. Em uma determinada composição da blenda PP/PE, ambos os efeitos podem ser compensados até certo ponto, e um aparente "efeito de não degradação" pode ser observado por medidas visco simétricas (LA MANTIA, 1992 et 1997).

A composição da blenda e as condições de mistura durante o processamento (25 e 200 rpm, temperaturas de 180 e 280°C foram comparadas) têm forte influência nos processos da blenda. Medidas reológicas indicaram efeito sinérgico entre degradação térmica e mecânica. Para misturas contendo mais de 20% de PP, a viscosidade diminui a 180°C com o aumento da velocidade de mistura (a cisão de cadeia predomina sobre a reticulação) (Figura 19). A viscosidade de blendas com altos teores de PEAD aumenta continuamente com a velocidade de rotação devido à ramificação de cadeia longa e reticulação (LA MANTIA, 1985).

Figura 19 - Viscosidade adimensional ( $\eta_r$ ), obtido dividindo a viscosidade da mistura fundida em qualquer velocidade de rotação pela viscosidade do material não degradado em função da velocidade de mistura (rpm) a 180°C.



Fonte: (POSPÍŠIL, 1997)

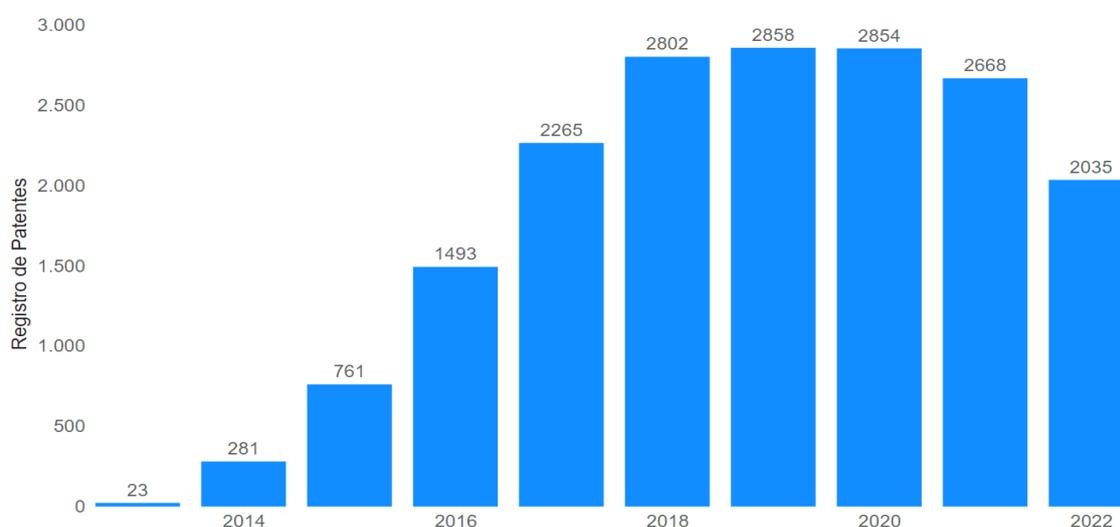
Portanto composição da blenda pode afetar significativamente o comportamento da degradação de uma blenda polimérica e pode diferir das rotas de degradação dos componentes puros, uma vez que podem ocorrer interações entre diferentes espécies nas blendas durante a degradação, e entre os produtos de degradação. Estas reações podem levar a uma aceleração da taxa de degradação ou a um efeito estabilizador em comparação com os componentes puros. Assim, a regra do aditivo não pode ser frequentemente aplicada em caso de degradação de blendas poliméricas e, portanto, é difícil prever o comportamento degradativo de uma blenda polimérica com base nas propriedades de componentes puros (SAZALI, 2019).

O entendimento dos processos degradativos de blendas polimérica tem sido de grande importância para a indústria e academia, tendo em vista que o número de estudos e solicitações de patentes tem aumentado de forma significativa como abordado no próximo tópico.

### 4.3 BLENDA E COMPÓSITOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVAS

Em uma pesquisa rápida no site de busca de patentes <https://www.google.com/patents> ao digitar o termo: “Automotive Polymer Blends” é possível encontrar uma vasta gama de depósito de patentes relacionadas, se criarmos um filtro dos últimos 10 anos é possível verificar que houve um aumento de 100 vezes na quantidade de patentes depositadas e concedidas, indo de média de 23 para 2854 patentes por ano respectivamente. Levando em consideração as empresas que deposita patentes, teremos uma lista de grandes multinacionais como: FIAT, TESLA, TOYOTA, GM, HONDA do setor automotivo; 3M, BASF, ECOLAB, LG Chemicals, Mitsuy, Kuraray do setor químico; Chevron, Shell, Petrobras, Exxon Mobil do setor petroquímico; Apple, Samsung, Phillips e GE do setor de tecnologia. Conforme pode ser observado na figura 20.

Figura 20 - Registro de patentes pesquisadas pelo termo: “Automotive Polymer Blends” no site [www.google.com/patents](http://www.google.com/patents)

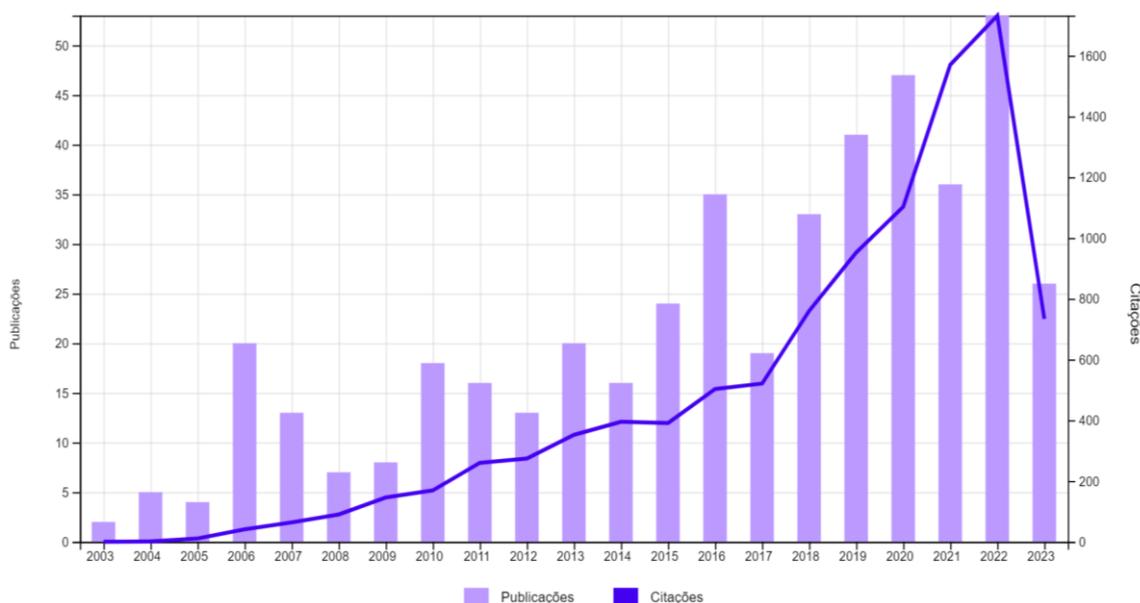


Fonte: [automotive "polymer blends" - Google Patents](https://www.google.com/patents) acessado em 01/07/2023

Igualmente é possível observar a mesma tendência acessando o site que cataloga publicações científicas de relevância e suas divididas citações <https://www.webofscience.com>, utilizando do mesmo termo podemos observar que em 2003 foram contabilizadas 2 publicações e nenhuma citação dos trabalhos relacionados, em 2022 foram um total de 53 publicações e 1732

citações. Já considerando as publicações de maior impacto temos autores das mais renomadas instituições do mundo, estando no topo da lista o MIT, Harvard, Oxford, Beijing University e Tokyo University. Conforme pode ser observado na figura 21.

Figura 21 – Evolução do número de artigos e citações publicados e pesquisadas pelo termo: “Automotive Polymer Blends” no site Web of Science.



Fonte: [automotive polymer blends \(Todos os campos\) – 456 – Coleção principal da Web of Science](#) acessado em 01/07/2023

Na patente de registro WO2012045762A1, depositada na França em Outubro de 2010, os inventores Philippe Martin e Pierre De Keyzer propõe a utilização de uma blenda a base de polietileno enxertado com metacrilato de glicidila e que pode ser utilizada juntamente com o EVOH para fabricação de itens que por legislação precisam ser resistentes a ataques de combustíveis e solventes e que reduzam a emissão de hidrocarbonetos na atmosfera, exemplo desses componentes são: tanques de combustível, reservatórios de óleo de freio, reservatórios de óleo hidráulico, tubos de combustível e tubos de freio.

A patente US8691373B2 do inventores Yoshihiro Soeda, Naoyuki Morooka, Yuichi Hara, Andy Haishung Tsou e das empresas Yokohama Rubber Co Ltd e ExxonMobil, concedida em 2014, trata de um material laminado onde

uma das camadas tem uma composição de polímeros termoplásticos que possui como características principais a alta capacidade de moldabilidade e alta capacidade de impermeabilização de gases.

Thibaut Montanari, Bertrand Verbaudede, Thierry Vaselan, Pierre Niderkorn, em patente depositada no Japão sob o registro JP2023526802A, e concedida em Junho de 2023, tratam a respeito de uma estrutura multicamadas utilizando materiais reciclados cujo a matriz é poliolefina e poliamida para aplicação no mercado automotivo e de embalagens para fluidos de composição de hidrocarbonetos que precisam de proteção impermeável.

Sahib em artigo publicado em Julho de 2023 faz uma excelente revisão a respeito da utilização de blendas e materiais compósitos e sua importância na transição ambiental que a indústria automotiva vem realizando, colocando principalmente a possibilidade de redução de peso de materiais através da adição de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas.

Justino e colaboradores em artigo publicado em Maio de 2023 estudaram a melhoria de propriedades mecânicas de blendas a base de ácido poliláctico (PLA), polibutileno adipato tereftalato (PBAT), polimetilmetacrilato (PMMA), formando a blenda PLA/PBAT/PMMA para serem utilizadas em impressoras 3D para produção de pequenos componentes aplicados na indústria automotiva.

O estudo da melhoria da miscibilidade e compatibilidade entre polímeros também é de grande interesse da academia e da indústria. Cho, 2023 estudou as propriedades da miscibilidade de uma blenda composta por poliácridonitrila (PAN) misturados com goma laca, esse polímero tem aplicações na indústria automotiva e pelo fato de ser considerado um Biopolímero tem utilidade para indústria biomédica.

Atualmente existe um grande esforço em desenvolvimento de novas blendas também para aplicação em tecnologia como células de combustível, onde o oxigênio precisa ter alta permeabilidade para maior performance e aplicação em veículos movidos a hidrogênio por exemplo. HUTAPEA, 2023 e colegas em artigo intitulado: “Redução da resistência ao transporte de oxigênio no cátodo PEFC através da mistura de um polímero altamente permeável ao oxigênio”, estudaram a utilização de uma blenda binária composta por poli[1-fenil-2[p(trimetilsilil)fenilacetileno] (PTMSDPA), e um ionômero comercial de Nafion®, estudaram formas de melhorar a resistência a permeabilidade do oxigênio nas células combustível.

Kuleiyn, 2022 estudo o efeito da adição do polímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), na matriz poli(metacrilato de metila) (PMMA) formando então uma blenda binária de ABS/PMMA, no comportamento de resistência a fadiga durante uso.

Lagaron, 2001, estudou a taxa de permeação de blendas de poliolefinas e EVOH submetidas a composições de água, metanol, tolueno e combustíveis oxigenados formados a partir de etanol.

Biaobing, 2012, estudou a influência do EVOH na morfologia e propriedades mecânicas e de barreira de permeação para blendas binárias de PA6/EVOH.

Com base nos dados apresentados pode-se afirmar que há um interesse crescente da academia e da indústria no estudo de blendas poliméricas.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais: polietileno de alta densidade (PEAD), *grade* HS 4506, produzido pela Braskem (Brasil); copolímero de etileno-álcool vinílico (EVOH), nome comercial EVAL® F101A, adquirido da Kuraray (Bélgica), e polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico (PE-g-AM), com nome comercial ADMER GT6E, adquirido da Mitsui Chemicals (Japão). As principais propriedades de cada matéria prima estão demonstradas na tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades físicas e químicas das matérias primas utilizadas no estudo de acordo

<b>Característica</b>	<b>PEAD</b>	<b>EVOH</b>	<b>PE-g-AM</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,945	1,19	0,92
Temperatura de Fusão T <sub>m</sub> (°C)	125	183	122
Temperatura de Cristalização T <sub>c</sub> (°C)	98	152	95
Índice de Fluidez (g/10min)	5	1,6	11
Alongamento $\epsilon$ (mm)	7	3	7
Tensão Ruptura $\sigma_r$ (Mpa)	38	34	25
Módulo de Elasticidade (E) (Mpa)	1550	150	500

com os data sheets dos fabricantes.

Fonte: Data Sheet Braskem, Kuraray Mitsui

## 5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

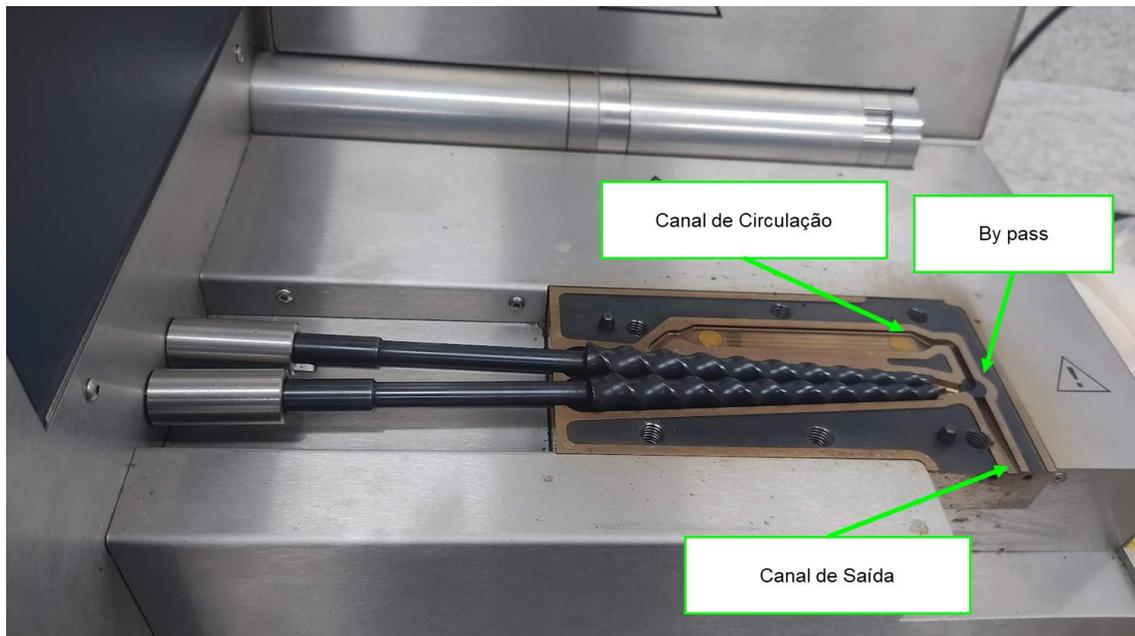
Três composições diferentes, além dos materiais puros foram preparadas de acordo com a tabela 7, variando a porcentagem em massa de EVOH e o tempo de residência durante a extrusão. Em função das características higroscópicas do EVOH, todos os polímeros foram secos em estufa a 80°C por 2 horas antes do processamento. As composições foram processadas em uma mini extrusora com rosca dupla cônica Haake Minilab II da ThermoScientific. A extrusão foi feita com velocidade de rosca de 60 rpm e temperatura de 230°C, temperatura essa utilizada no processo em escala industrial. Para a condição de 50 minutos de tempo de residência, o material ficou em circulação dentro da extrusora, onde o canal de saída da matriz é fechado e abre-se um canal paralelo que leva o material novamente para o início das roscas de extrusão, conforme figura 22.

Tabela 7 – Condições de processamento das amostras.

<b>Identificação da Amostra</b>	<b>Composição</b>	<b>Tempo de residência</b>
PEAD_P_1	100% PEAD	1 min
PEAD_P_50	100% PEAD	50 min
EVOH_P_1	100% EVOH	1 min
EVOH_P_50	100% EVOH	50 min
PE-g-AM_P_1	100% PE-g-AM	1 min
PE-g-AM_P_50	100% PE-g-AM	50 min
2.5EVOH_1	93.5% PEAD + 2.5% EVOH + 4% PE-g-AM	1 min
2.5EVOH_50	93.5% PEAD + 2.5% EVOH + 4% PE-g-AM	50 min
4EVOH_1	92% PEAD + 4% EVOH + 4% PE-g-AM	1 min
4EVOH_50	92% PEAD + 4% EVOH + 4% PE-g-AM	50 min
8EVOH_1	88% PEAD + 8% EVOH + 4% PE-g-AM	1 min
8EVOH_50	88% PEAD + 8% EVOH + 4% PE-g-AM	50 min

Fonte: Autor (2023)

Figura 22 - Canal de recirculação de material para o tempo de residência do material dentro da extrusora.



Fonte: Autor (2023)

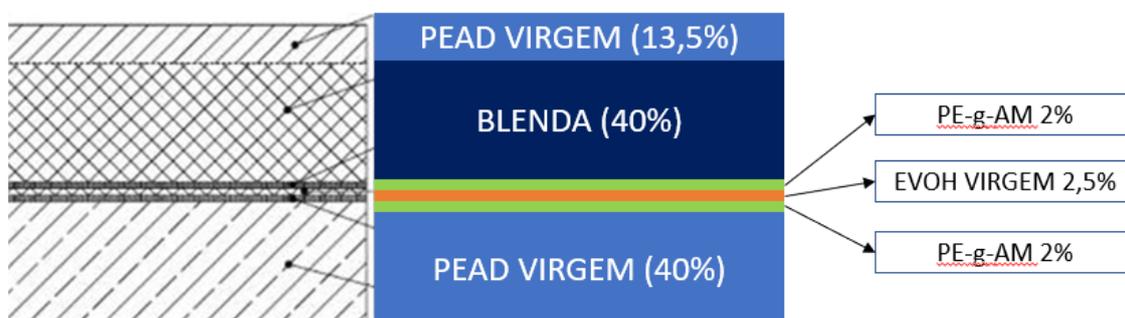
Para definição dos parâmetros, foi utilizado como referência as temperaturas do processo em escala industrial, para o tempo de residência o tempo de 50 minutos foi de levar a blenda a uma condição extrema de exposição a temperatura.

O percentual dos materiais a serem utilizados nas blendas foi definido com base na composição normalmente utilizada na fabricação de tanques de combustível por extrusão e sopro.

As rebarbas oriundas após cada ciclo de extrusão sopro (no processo industrial) são reaproveitadas, passando por um ciclo de moagem e retorno ao processo em forma de material reaproveitado, sendo esse material forma uma blenda composta pelos três materiais que inicialmente compõem as seis camadas do tanque de combustível. Considerando que o percentual de rebarba gerada no processo de extrusão sopro é de cerca de 33% a 40% a cada ciclo, e que essa rebarba é novamente utilizada em uma das camadas do tanque de combustível, é possível calcular a mudança da composição dessa camada de reciclado a cada novo ciclo de reaproveitamento.

Para o cálculo podemos partir do princípio que no primeiro processamento todas as seis camadas do processo multicamadas são fabricadas com material 100% Virgem, e que, a partir do segundo processamento, em uma das camadas do processo é introduzido o material reaproveitado da moagem das rebarbas – considerando sempre como referência o processo industrial de fabricação do tanque de combustível - constituído por uma blenda composta pela mistura dos materiais iniciais na proporção de 93,5% PEAD, 2,5% EVOH e 4% compatibilizante PE-g-AM (Figura 23).

Figura 23 - Divisão das camadas existentes em um tanque de combustível multicamadas, onde uma das camadas é a blenda estudada.



Fonte: Autor (2023)

A cada novo ciclo de reproprocessamento (material é extrudado e soprado uma parte (65% em média) se tornará produto e outra parte rebarba que será a composição dessa blenda resultante.

Considerando o EVOH como a fase dispersa da blenda podemos ter concentrações que variam desde o percentual inicial em massa da blenda que é de 2,5% e podem chegar em determinado momento dos ciclos de reproprocessamento a 8%, com as proporções de 0,6:1, 1:1, e 2:1 em massa com relação ao percentual de compatibilizante. Portanto, com base na prática industrial, foram elencadas para o estudo as composições listadas na Tabela 9, processadas em dois tempos diferentes para avaliação da degradação: 1 e 50 min.

Após a extrusão, corpos de prova do tipo IV foram preparados com base na norma ASTM D638-22 em uma máquina de injeção modelo Haake MiniJet da ThermoScientific, nas seguintes condições: temperatura de fusão de 220°C, temperatura do molde de 30°C, pressões de injeção e pressurização de 6 bar e tempos de injeção e pressurização de 10s. Foram preparadas amostras do PEAD puro e EVOH puro nas mesmas condições, para comparação.

### 5.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As amostras foram analisadas por Calorimetria Diferencial de Varredura, (DSC), com base na norma ASTM D3418-21, em um equipamento DSC 1 STAR® System da Mettler Toledo. Os corpos de prova foram submetidos a um ciclo de aquecimento, resfriamento e aquecimento de 50°C a 230°C, com taxas de 3°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL/min<sup>-1</sup>. O grau de cristalinidade foi calculado através da Equação 1, considerando o valor de 301,5 J.g<sup>-1</sup> como a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino e o valor de 169,2 J.g<sup>-1</sup> como a entalpia de fusão do EVOH 100% cristalino (Garrote, 2013). Para efeito de comparação foram realizados os cálculos dos graus de cristalinidade considerando o primeiro e o segundo pico de fusão para cada curva.

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%} \times \varphi} \times 100 \quad (1)$$

Onde,  $X_{cr}$  é a porcentagem de cristalinidade;  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra;  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia de fusão do polímero de referência 100% cristalino e  $\varphi$  é o teor de polímero respectivo; sendo PEAD no caso de misturas. Como para o cálculo foram considerados os dois picos de fusão **Tm<sub>1</sub> (°C)** para o primeiro pico de fusão e **Tm<sub>2</sub> (°C)** para o segundo pico de fusão, então teremos **Xcr<sub>1</sub> (%)** para o percentual de cristalinidade do primeiro pico e **Xcr<sub>2</sub> (%)** para o percentual de cristalinidade para o segundo pico.

Para a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), foi utilizado um espectrofotômetro Spectrum 400 da PerkinElmer. Trinta varreduras foram realizadas para cada amostra testada, de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup> com resolução de 1,0

$\text{cm}^{-1}$ . A técnica de FTIR é fundamental na análise de materiais poliméricos, pois com ela é possível identificar as bandas dos principais grupos funcionais, possibilitando assim identificar se existe transformação ou perda de característica dos materiais da blenda.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise morfológica da superfície e da miscibilidade da blenda. Onde foi realizado um corte transversal com lâmina cirúrgica na amostra. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca TESCAN MIRA3. As amostras foram submetidas a uma fina camada de recobrimento com ouro antes da análise. A tensão utilizada foi de 10 kV.

O Índice de Fluidez do Fundido (MFI) dos materiais foi determinado conforme norma (ASTM D1238-10) em um equipamento da marca INSTRON modelo Ceast MF-20. O resultado obtido foi dado pela média de 5 amostras para cada composição. Foi utilizado uma temperatura de  $220^{\circ}\text{C}$  e uma carga de 20 kg para 10 minutos. O valor do índice de fluidez é influenciado pelas propriedades físicas e estruturais do polímero (massa molar média, pela distribuição da massa molar e pela presença de ramificações longas), assim como pelas condições de medição do teste realizado (temperatura, carga e geometria do capilar).

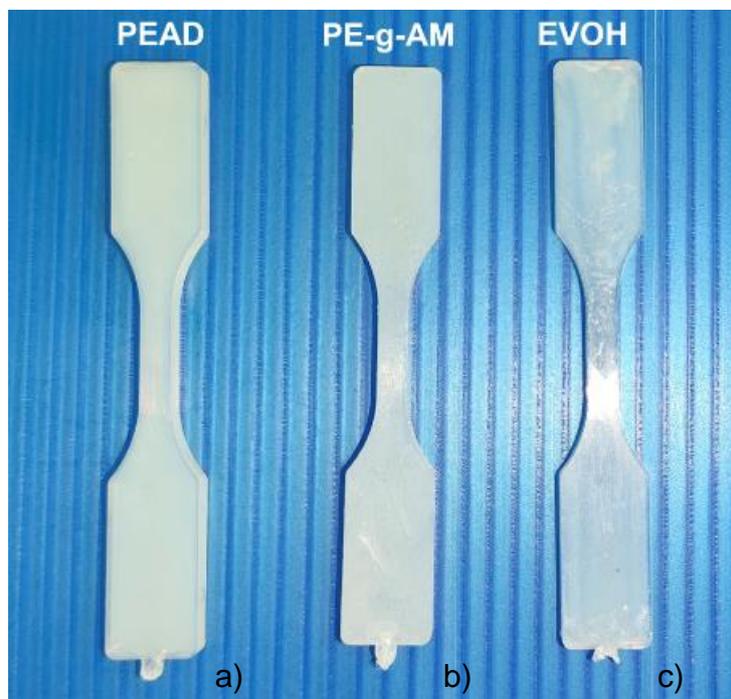
Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal da EMIC, com célula de carga de 100 MPa, distância entre garras de 50 mm, velocidade de ensaio de  $2,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , conforme norma ASTM D638. Os testes foram realizados em conjuntos de 10 corpos de prova para cada condição de processamento e os valores foram obtidos com base na média das 10 amostras ensaiadas.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 ANÁLISE VISUAL

As fotografias dos corpos de prova extrudados e injetados estão na figura 24 que representa os corpos de prova das amostras com os materiais 100% puros, sendo, PEAD Puro, PE-g-AM e EVOH Puro as figuras 24a, 24b e 24c, respectivamente.

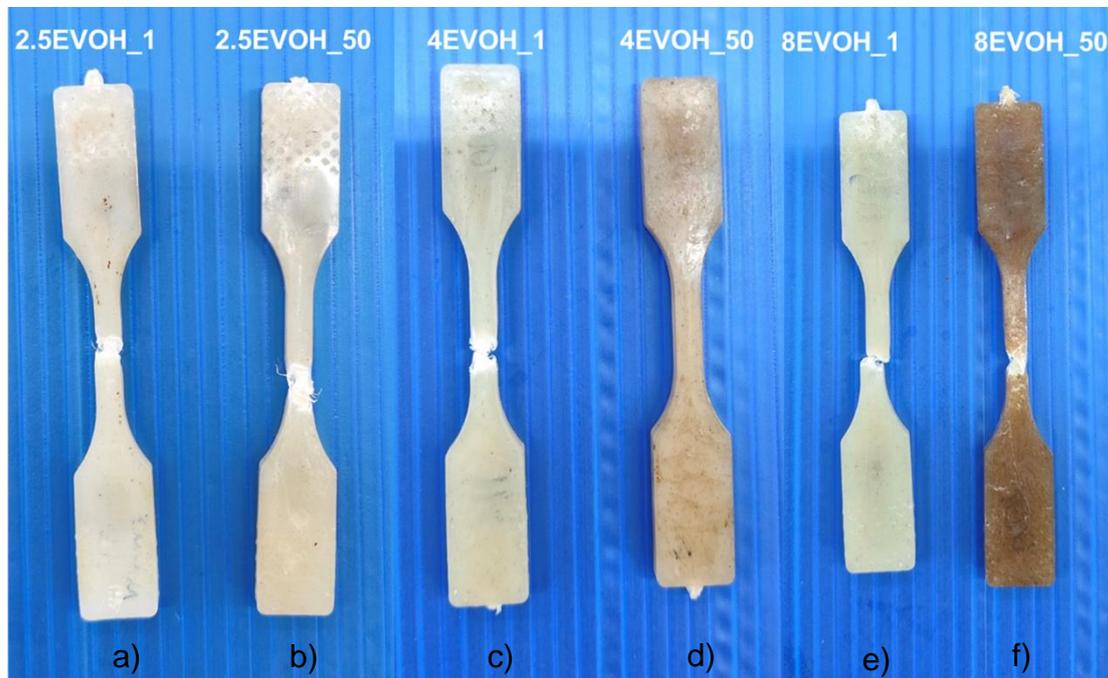
Figura 24 - Corpos de prova para os materiais virgens sendo: PEAD Puro (a), PE-g-AM (b), EVOH Puro (c).



Fonte: Autor (2023)

A figura 25, representa os corpos de prova dos materiais extrudados e injetados com diferentes percentuais de EVOH, assim como diferentes tempos de residência para condições de processamento, sendo: 2.5EVOH\_1, 2.5EVOH\_50, 4EVOH\_1, 4EVOH\_50, 8EVOH\_1 e 8EVOH\_1, as fotografias mostram os corpos de prova após o ensaio de tração (fraturados), com exceção do 4EVOH\_50 Figura 25d.

Figura 25 - Corpos de prova para os materiais com diferentes percentuais de EVOH e diferentes tempos de residência de processamento, sendo: 2.5EVOH\_1(a), 2.5EVOH\_50(b), 4EVOH\_1(c), 4EVOH\_50(d), 8EVOH\_1(e) e 8EVOH\_1(f).



Fonte: Autor (2023)

À medida que o tempo de residência aumentou durante a extrusão e o teor de EVOH (etileno-álcool vinílico) aumentou nas blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH, foi observada uma intensificação da cor amarronzada, indicando uma possível degradação do material (Figura 25b, 25d e 25f). Esse escurecimento progressivo pode estar relacionado à menor estabilidade térmica do EVOH em comparação ao PEAD, resultando na liberação de hidroxilas durante sua degradação térmica. Essas hidroxilas oxidam, formando aldeídos e cetonas como subprodutos corroborando com o trabalho realizado por WANG *et al*, 2019 e seus colegas.

A mudança de coloração em blendas de PEAD/EVOH devido à degradação termo-oxidativa pode ser explicada por diferentes mecanismos. Uma possibilidade é que os produtos da termo-oxidação, como carbonilas, aldeídos e cetonas, apresentam transições eletrônicas capazes de absorver seletivamente comprimentos de onda na faixa do azul e ultravioleta, resultando



Os resultados encontrados estão em concordância com estudos anteriores feitos por Wang, 2015; De Paoli, 2009; Canevarollo, 2002, e reforçam a relação entre a mudança de cor visual e a oxidação do polímero durante o processo de degradação (Figura 26). Em um estudo realizado por Torres-Huerta (2019) em blendas de PEAD/PLA, atribuem a mudança de coloração da blenda à cisão de cadeia sofrida pelo PLA, resultando na liberação de O<sub>2</sub> que posteriormente oxida a matriz de PEAD.

A compreensão desses fenômenos de degradação termo-oxidativa e suas influências na mudança de cor das blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH é fundamental para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de processos de extrusão e formulações de blendas mais estáveis. Esses estudos também ressaltam a importância de se considerar cuidadosamente os parâmetros de processamento, teores de EVOH e outras variáveis para garantir a preservação das propriedades mecânicas e estéticas desses materiais.

Estudos anteriores também apontam para a relação entre a degradação termo-oxidativa e a mudança de cor em blendas de PEAD/EVOH. Por exemplo, LAGARON et al. (2001) e La Mantia et al. (2007) encontraram resultados semelhantes, confirmando que a degradação termo-oxidativa leva ao escurecimento e à mudança de coloração dessas blendas.

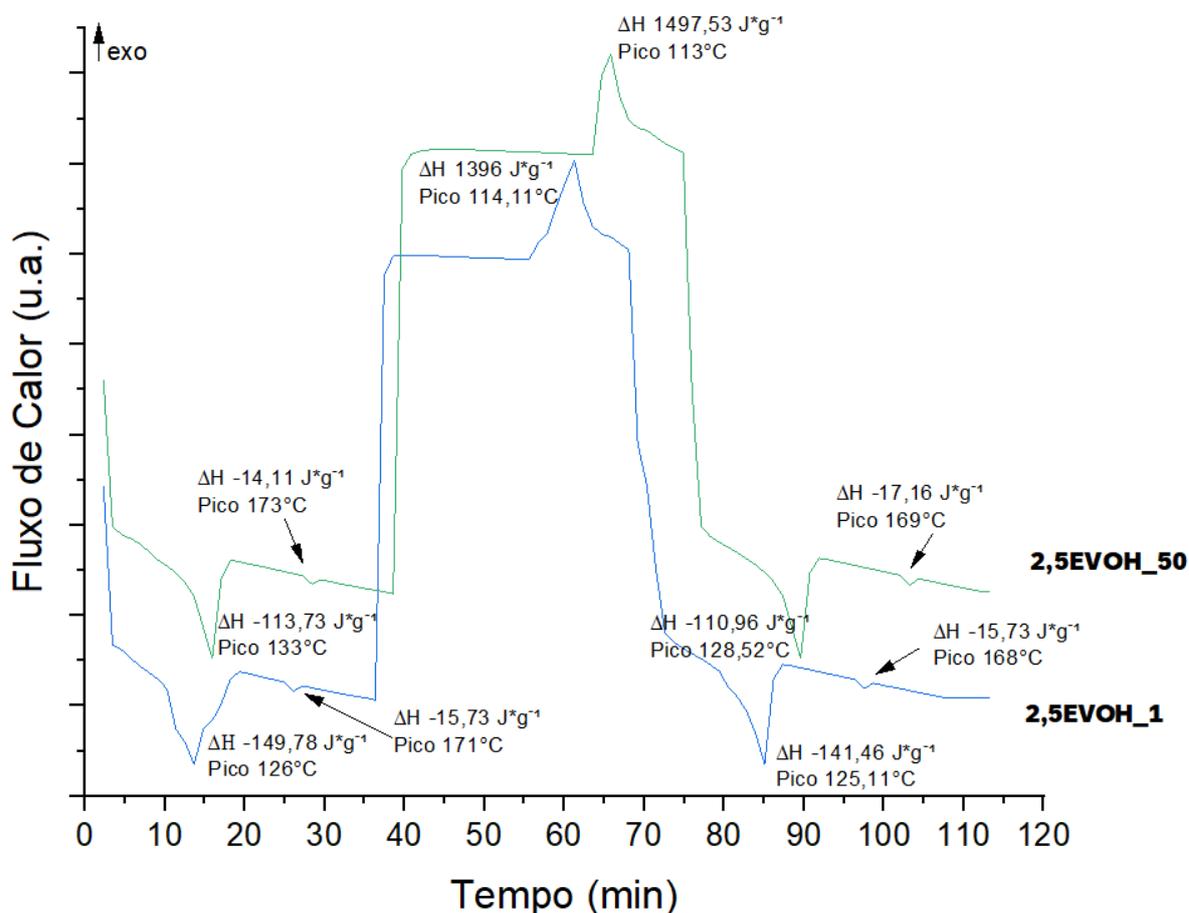
É importante ressaltar que a degradação termo-oxidativa é um processo complexo e multifacetado, envolvendo uma série de reações químicas. A formação de grupos carbonila, assim como outros produtos da oxidação, pode ocorrer devido à quebra de ligações, rearranjos moleculares e reações de oxidação (MITROKA, 2013). A presença desses produtos da oxidação afeta a estrutura e a cor da blenda, resultando na mudança observada.

Portanto, os estudos acima citados corroboram, como os de Sant'Ana (2014), Gaduan (2023), LAGARON et al. (2001), La Mantia et al. (2007) e Mitroka (2013), corroboram a relação entre a degradação termo-oxidativa e a mudança de coloração em blendas de PEAD/EVOH. Essa mudança de cor pode ser atribuída à presença de carbonilas, aldeídos e cetonas formados durante o processo de oxidação, que possuem transições eletrônicas capazes de absorver comprimentos de onda específicos da luz visível, resultando em uma alteração perceptível na cor do material.

## 6.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

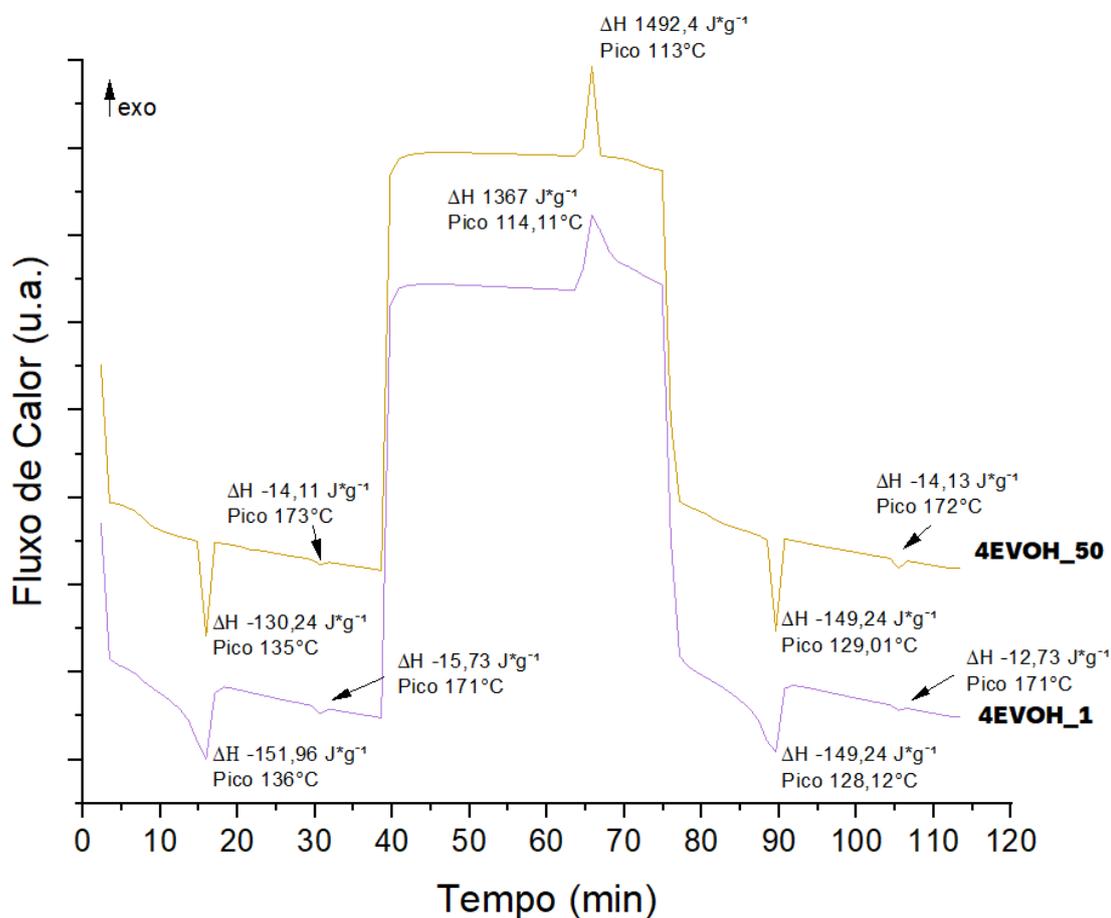
As blendas 2,5EVOH e 4EVOH apresentaram dois picos de fusão e um pico de cristalização, com  $T_m$  do primeiro pico e  $T_c$  muito próximos às do PEAD puro, também é possível atribuir o segundo pico de fusão para o EVOH com 168°C e 169°C para as amostras 2,5EVOH\_1 e 2,5EVOH\_50 e 128,12°C e 129,01°C para 4EVOH\_1 e 4EVOH\_50 no segundo aquecimento, respectivamente. É possível que a composição majoritária do PEAD prevaleceu em relação às temperaturas de transição, e que o EVOH presente não conseguiu cristalizar, provavelmente devido a sua compatibilização com o PE-g-AM, que limitou sua mobilidade molecular (JOHNSTON, 1996). Conforme figuras 27 e 28.

Figura 27 – Curvas de DSC para a amostra 2,5EVOH\_1 e 2,5EVOH\_50.



Fonte: Autor (2023)

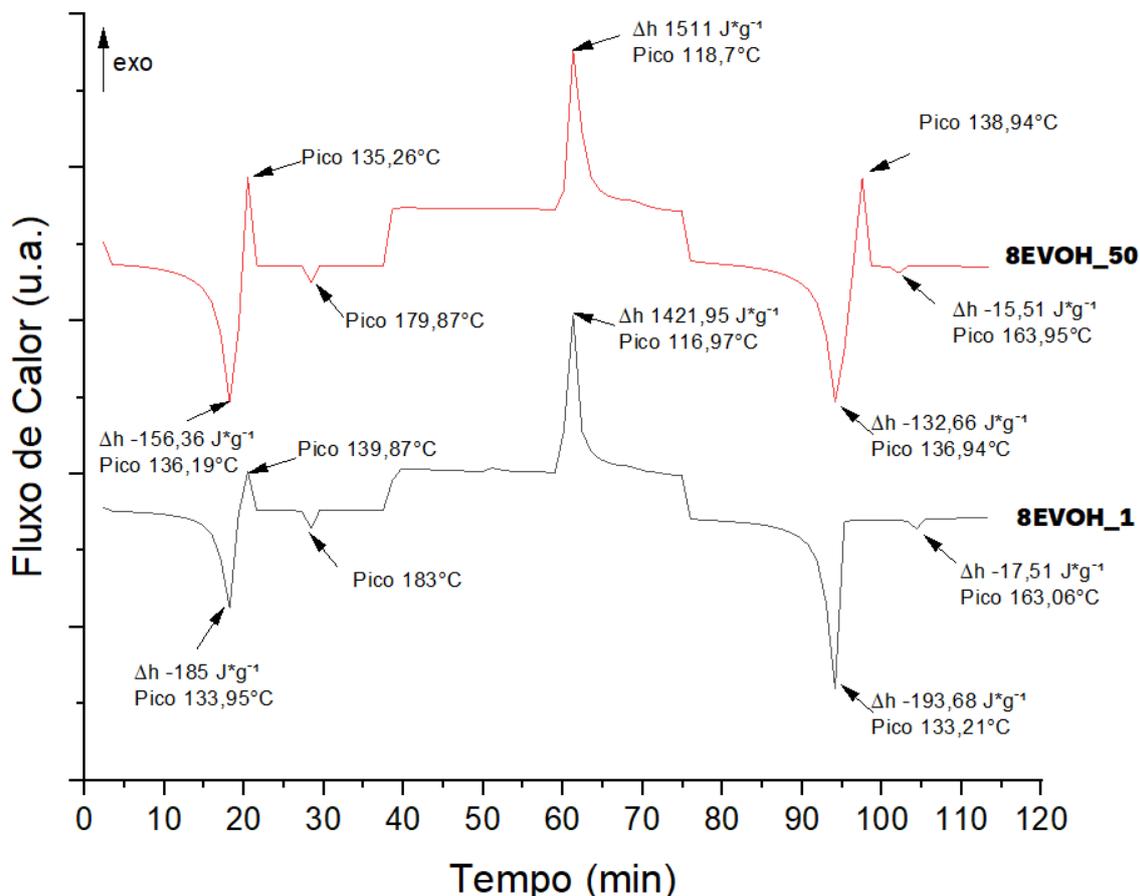
Figura 28 – Curvas de DSC para a amostra 4EVOH\_1 e 4EVOH\_50.



Fonte: Autor (2023)

A amostra 8EVOH\_1 (Figura 29) apresentou um comportamento diferente das demais, onde houve surgimento de um pico de cristalização no primeiro aquecimento logo após o pico de fusão, pico esse que não aparece no segundo aquecimento. Com comportamento similar, na amostra 8EVOH\_50 também há a presença do pico de cristalização após o pico de fusão, sendo que nesse caso o pico de cristalização se repete no segundo aquecimento. Também é possível verificar os picos de fusão em 183,06°C e 163,95°C para as amostras 8EVOH\_1 e 8EVOH\_50, respectivamente.

Figura 29 – Curvas de DSC para a amostra 8EVOH\_1 e 8EVOH\_50.



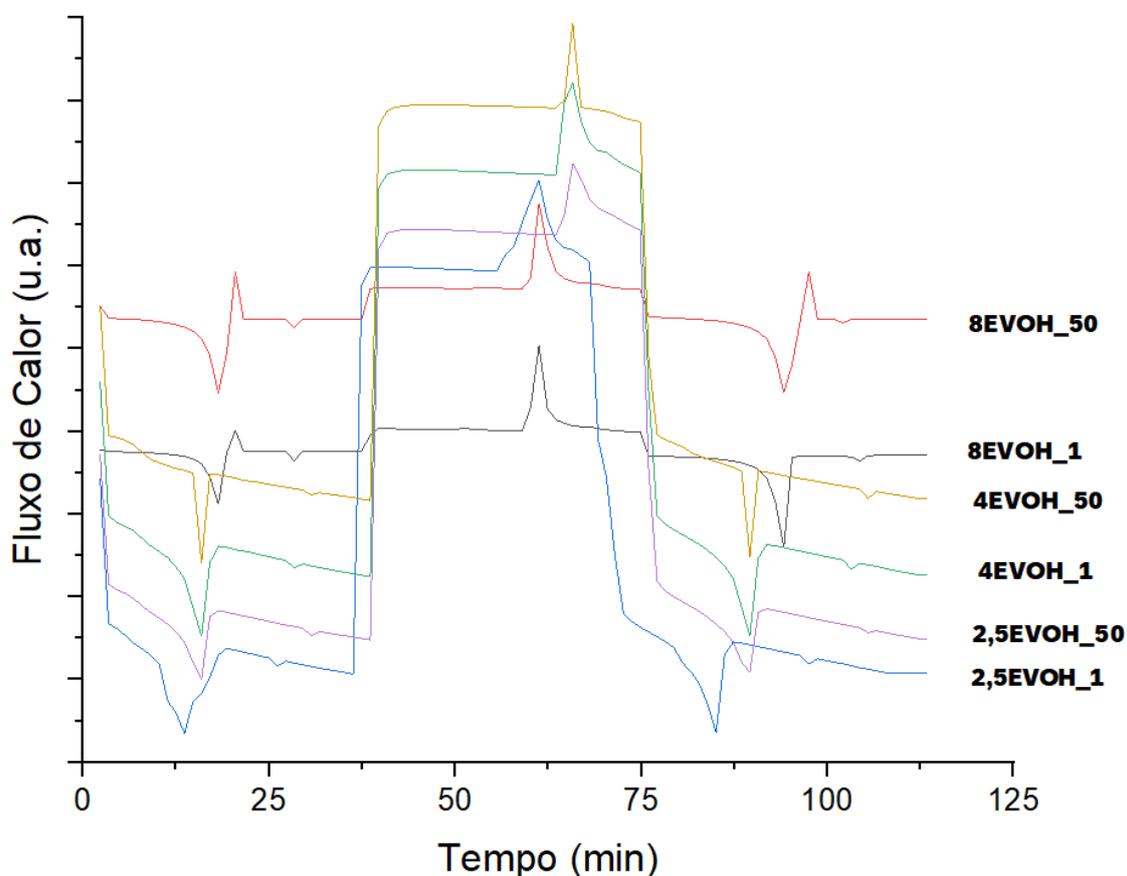
Fonte: Autor (2023)

Embora o foco deste trabalho não seja estudar a cinética de cristalização da blenda, o entendimento de alguns outros artigos pode ajudar a elucidar o comportamento ocorrido na blenda de 8EVOH. Na última década autores como; Jabarzadeh, 2009; Baig, 2010 Yi, 2011; Zerze, 2013; Yamamoto, 2013, Varrete, 2014, Mu, 2015, Giuntoli, 2016, Yunkota, 2017, Mcilroy, 2018, Shi, 2019, Ming, 2020, Sangroniz, 2021, Schawe, 2022, Palacios, Koyama, 2022 2023, dentre outros autores estudaram os mecanismos de cristalização dos polímeros de forma geral, do ponto de vista da teoria, é desafiador modelar o processo de cristalização, porque a relaxação do polímero fundido ocorre em várias escalas de tempo e comprimento, o que dificulta o uso de abordagens de quase-equilíbrio.

A dificuldade em compreender os mecanismos de cristalização de polímeros é ainda mais complexo para as blends, nesse sentido uma possível

explicação lógica para o fenômeno do pico de cristalização em 138,94°C logo após o pico de fusão apenas nas amostras 8EVOH (Figura 29 e 30) e consequentemente do aumento do índice de cristalização - considerando que o índice é calculado para a matriz de PEAD e o aumento ocorre apenas com menores tempos de residência - é que quando se tem um aumento na concentração de EVOH, o PE-g-AM possa favorecer a formação de ligações polares, ou seja, quanto maior o índice de hidroxilas disponíveis maior será a formação de ligações polares e consequentemente maior o índice de cristalização da blenda (WANG, 2015 & KHABBAZ, 1998).

Figura 30 – Sobreposição Curvas de DSC para a amostra 2,5EVOH\_1, 2,5EVOH\_50, 4EVOH\_1, 4EVOH\_50, 8EVOH\_1 e 8EVOH\_50.



Fonte: Autor (2023)

Uma outra possibilidade a qual podemos levantar é que com o aumento do percentual de EVOH há também um aumento da imiscibilidade do EVOH na

blenda, provocando então picos de cristalização em temperaturas distintas dos materiais puros e da blenda com percentuais menores de EVOH. Este fato indica que conforme a proporção de EVOH aumenta em relação ao teor de compatibilizante presente, fixado em 4%, há uma tendência de se obter mais EVOH livre, que não interage com o compatibilizante, ancorando as cadeias e restringindo a mobilidade das cadeias de PEAD, é possível verificar esse fenômeno através dos resultados do cálculo do índice de cristalinidade do primeiro pico. Também pode ser observado através das imagens de MEV que serão analisadas mais à frente neste trabalho. Durante o processamento por injeção, com altas taxas de resfriamento, a cristalização do EVOH livre não ocorreu, mas foi induzida em condições mais favoráveis durante o aquecimento DSC.

Em seu estudo de blendas de polietileno, com diversas concentrações de buteno, Rapp, 2022 atribui o segundo pico a modificação dos tamanhos dos cristais, o aumento da concentração do buteno provoca a formação de cristais menores o que conseqüentemente provoca um maior fator de empacotamento e aumento do índice de cristalização da blenda, embora não haja uma relação ou semelhança direta entre a estrutura química do buteno e do EVOH, uma hipótese é que com o aumento do EVOH haja também uma modificação na formação dos cristais de polietileno que é maior parte da composição da blenda estudada, provocando o segundo pico na curva para as amostras com maior concentração de EVOH e conseqüentemente um maior fator de empacotamento e índice de cristalização.

Ocorreu um efeito inverso para o tempo de residência, de modo que seu aumento levou a uma diminuição do grau de cristalinidade do PEAD nas blendas (Tabela 8). Um estudo desenvolvido por Oblak et al, 2015, também mostraram uma redução expressiva na cristalinidade do PEAD após repetidos ciclos de processamento de extrusão. Os autores relacionaram esse fato à dificuldade de empacotamento das cadeias poliméricas em decorrência do aparecimento de ramificações ou reticulações decorrentes da degradação.

Com relação ao grau de cristalinidade, foi possível observar que o aumento da concentração de EVOH nas blendas levou a um aumento da cristalinidade da blenda com menores tempo de residência (Tabela 8), calculada

a partir da entalpia do segundo pico de fusão das amostras, conforme para a Equação 1.

Saade-Caballero, Martínez-Colunga, 2007, citam que ao realizar a inserção de AM no PELBD há um aumento na estabilidade térmica do material, porém a depender do tempo da exposição, pode-se ocorrer a quebra das ligações C-O, formando moléculas de O<sub>2</sub>. Podendo o O<sub>2</sub> liberado a partir da reação atuar como agente oxidante da blenda, reduzindo ainda mais o índice de cristalização da blenda. Esse fato justifica também a redução em maior proporção para as blendas com maior tempo de residência, devido ao fato do PE-g-AM ter menor estabilidade térmica entre os componentes da blenda, o PE-g-AM degrada antes do PEAD e do EVOH, reduzindo a possibilidade de formação das ligações polares e conseqüentemente reduzindo o índice de cristalização.

Tabela 8 – Índice de Cristalinidade das amostras e dos materiais puros.

Amostra	Tm <sub>1</sub> (°C)	Tm <sub>2</sub> (°C)	Tc (°C)	Xcr <sub>1</sub> (%)	Xcr <sub>2</sub> (%)
PEAD Puro		128	115	-	55
EVOH Puro		177	152	-	74
PE-g-AM Puro		121	99,27	-	50
2.5EVOH_1	126	125,11	114	54	51
2.5EVOH_50	133	128,52	113	41	40
4EVOH_1	136	128,12	114,11	56	55
4EVOH_50	135,05	129,01	113	48	47
8EVOH_1	133,95	133,21	116,97	70	68
8EVOH_50	136,19	136,94	118,7	59	50

Também é possível que o índice de cristalização menor nas amostras com maior tempo de residência na extrusora seja consequência da reticulação de cadeias provocada pela degradação termo-oxidativa do PEAD.

O efeito da termo-oxidação no índice de cristalização tem completa relação com as propriedades mecânicas de resistência a tração, alongamento,

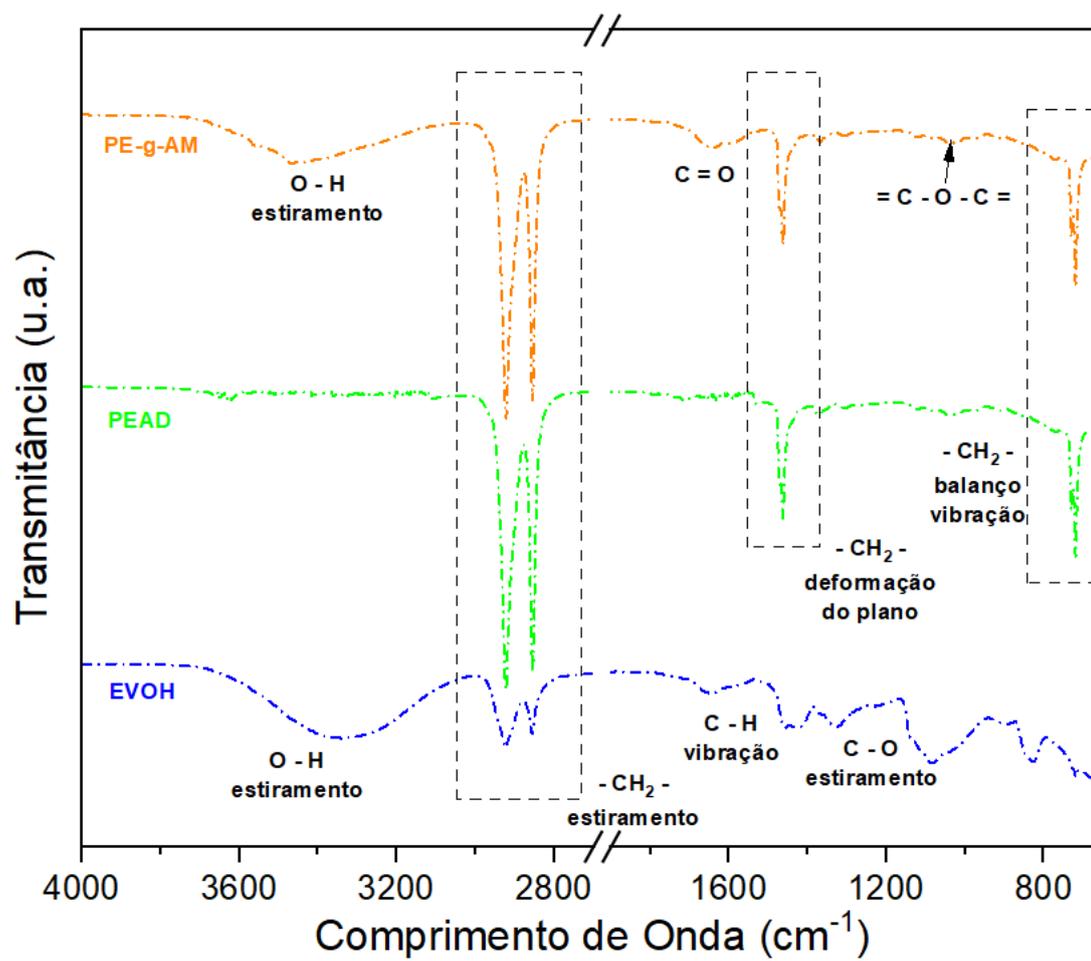
e modulo de elasticidade, assim como na característica reológica do índice de fluidez das blendas que serão discutidos em tópicos mais adiante.

A análise de DSC dentre outras, contribui na elucidação e compreensão do percentual de cristalização que pode ser calculado através da entalpia. Entretanto é importante destacar que não existe um consenso científico com relação aos mecanismos e cinética da cristalização dos polímeros puros, e que cada trabalho e contribuição científica nesse sentido pode contribuir para que se chegue a respostas mais precisas com relação ao tema (ANWAR, 2015).

### 6.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLEXÃO TOTAL ATENUADA (FTIR)

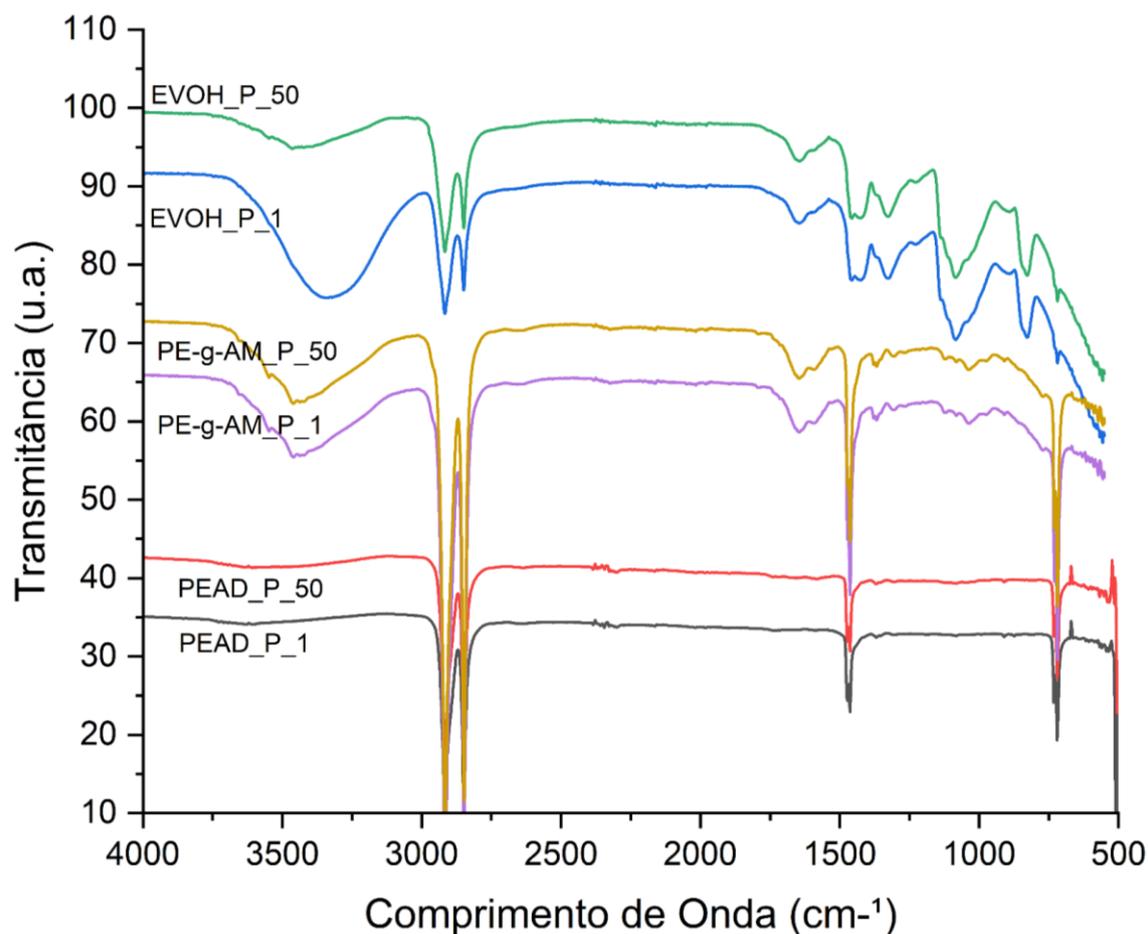
Os grupos funcionais dos materiais de referência foram identificados por FTIR-ATR, conforme mostrado na Figura 31. O PEAD e PE-g-AM apresentaram as bandas características de alongamento assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  (em  $2912$  e  $2846 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), a deformação no plano dos grupos  $\text{CH}_2$  (em  $1416 \text{ cm}^{-1}$ ) e a vibração dos grupos  $\text{CH}_2$  em  $718 \text{ cm}^{-1}$ . Além dessas bandas, o agente compatibilizante também apresentou a banda de estiramento da ligação C-O relacionada ao anidrido maleico a  $1039 \text{ cm}^{-1}$  e C=O em  $1654 \text{ cm}^{-1}$  (GASTON, 2023). Saade-Caballero, Martínez-Colunga (2007) caracterizam os grupos anidridos maleicos e anidridos maleicos enxertados em polietileno linear de baixa densidade e não enxertados, PELBD. Para os grupos anidridos enxertados as bandas são encontradas entre  $1065$  à  $920 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto os grupos anidridos não enxertados podem ser observados entre  $1872$  à  $1790 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas características de EVOH foram observadas em comprimentos de onda em torno de  $3340 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1458 \text{ cm}^{-1}$  e  $1328 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento dos grupos O-H e às vibrações de flexão C-H (GASTON, 2023), conforme apontado na Figura 31. Enquanto as bandas equivalentes a deformações assimétricas e ao alongamento simétrico dos grupos  $-\text{CH}_2-$  apareceu em  $2917$  e  $2851 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 31 – Bandas características para os materiais puros, PEAD, EVOH e PE-g-AM.



Fonte: Autor (2023)

Figura 32 – Comparação dos materiais de referência puros com 1 minuto e 50 minutos de tempo de residência.



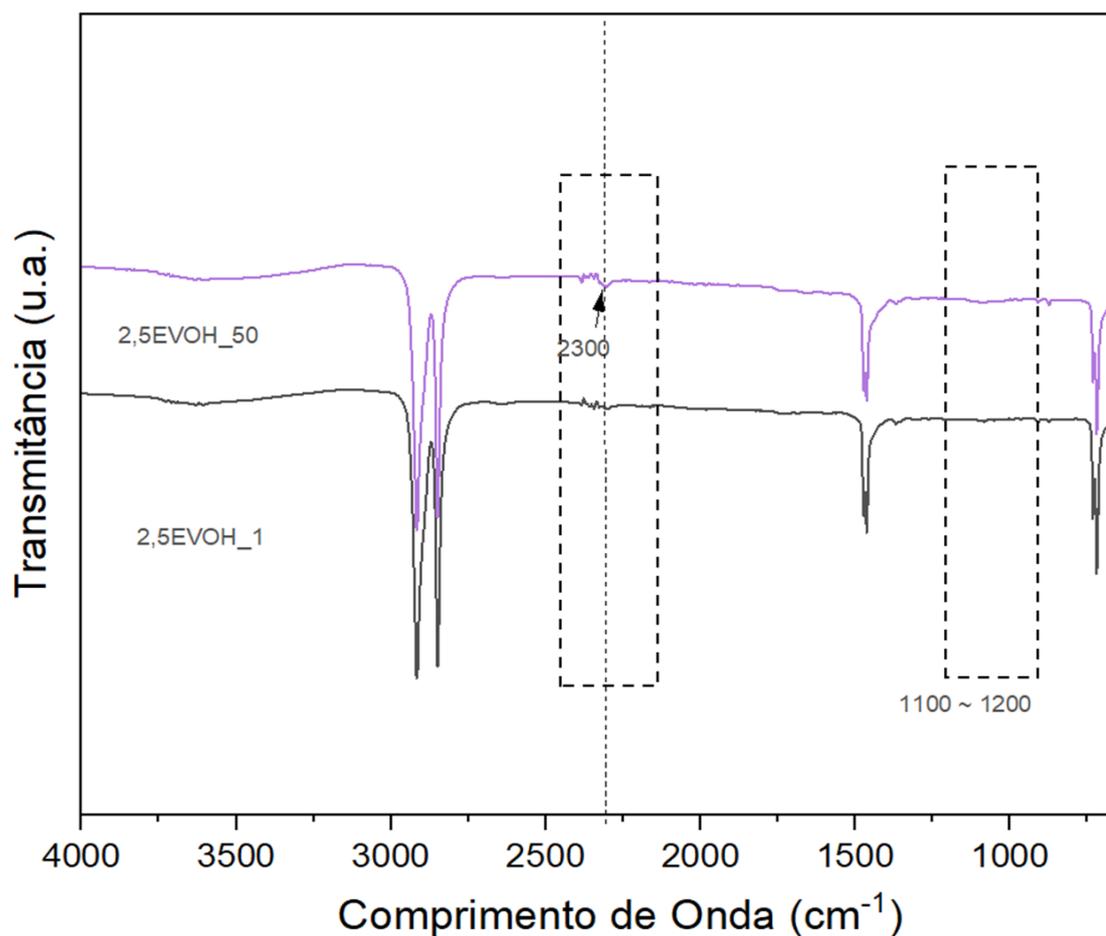
Fonte: Autor (2023)

Nas Figuras 33 e 34 é possível observar os espectros referentes às blendas com 2,5% de EVOH processadas com 1 e 50 min de extrusão.

A baixa concentração de EVOH nas misturas de 2,5EVOH, demonstram pequenas alterações específicas nos espectros de infravermelho em comparação com os espectros dos polímeros puros, assim como comparando as amostras com 1 minuto de processamento e as amostras com 50 minutos de processamento. As bandas com maiores alterações podem ser observadas nas regiões de 2300 a 2100 cm<sup>-1</sup> nas amostras de 2,5EVOH\_50 e que podem estar relacionadas à formação de ligações duplas de carbono. As ligações podem ser explicadas pelo fato da perda da estabilidade térmica do anidrido maleico, que

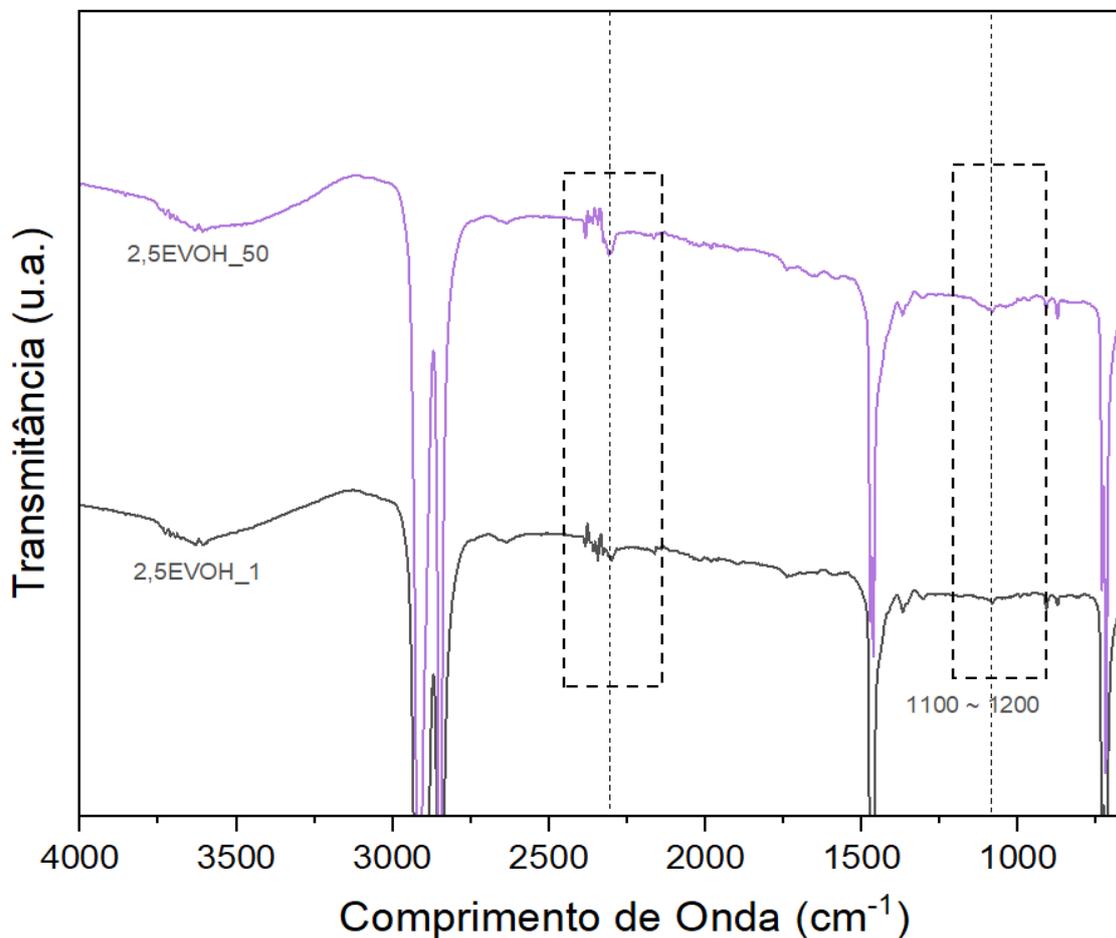
ao ter as ligações C–O quebradas liberam oxigênio e esse oxigênio livre tendem a formar moléculas de O<sub>2</sub>, esse aumento das ligações duplas pode contribuir com o fenômeno de escurecimento das amostras com maior tempo de processamento, demonstrados na figura 25. (SAADE-CABALLERO, 2007)

Figura 33 – Bandas para as amostras 2,5EVOH\_1 e 2,5EVOH\_50.



Fonte: Autor (2023)

Figura 34 – Bandas para as amostras 2,5EVOH\_1 e 2,5EVOH\_50 com redução do intervalo da escala do eixo de transmitância.

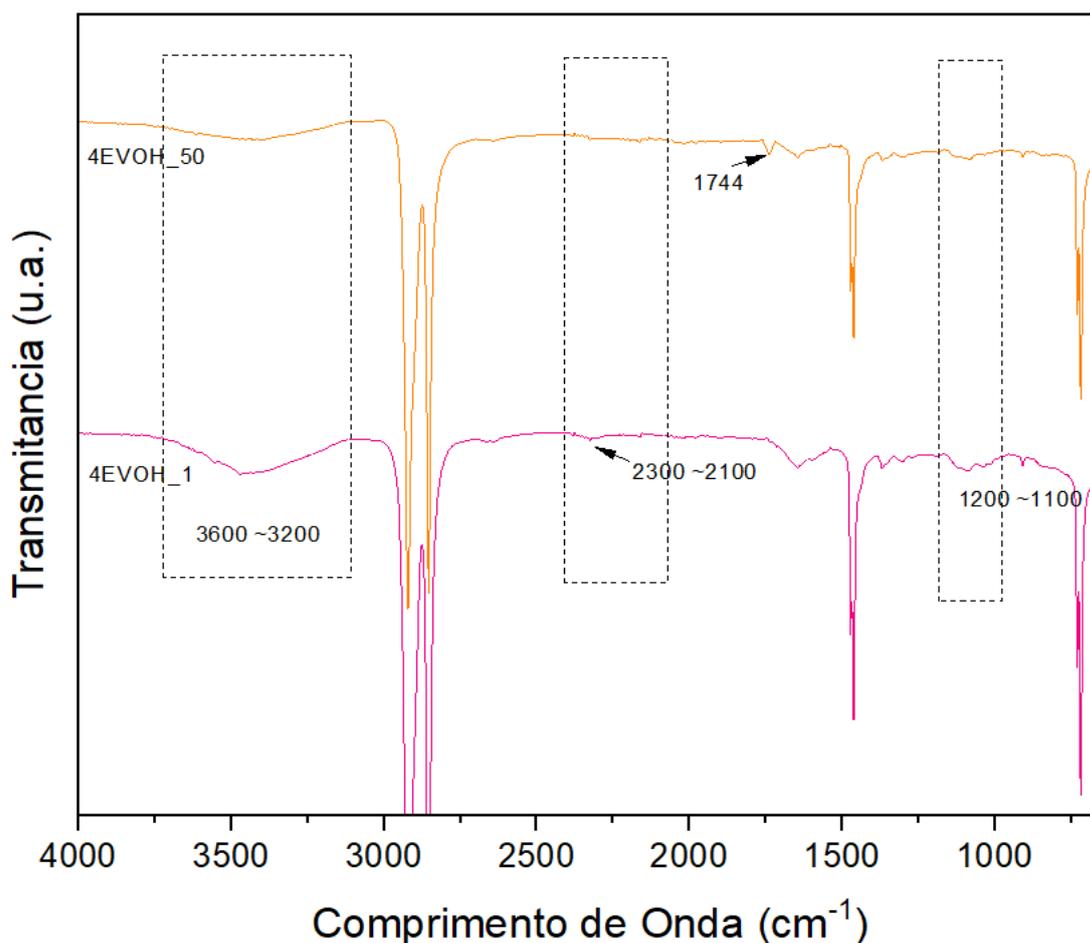


Fonte: Autor (2023)

Na figura 35 é possível observar as curvas características para as amostras com 4% de EVOH.

Nesse caso há uma redução na intensidade nas bandas 3600 cm<sup>-1</sup> a 3200 cm<sup>-1</sup>, assim como as amostras com 2,5% também há alterações nas regiões de 2300 a 2100 cm<sup>-1</sup>. Um fator importante a ser observado é a alteração nas regiões 1200 cm<sup>-1</sup> a 1100 cm<sup>-1</sup>, que podem estar relacionadas à formação de carbonilas, indicando processo de degradação termo-oxidativa da blenda.

Figura 35 - Bandas para as amostras 4EVOH\_1 e 4EVOH\_50.



Fonte: Autor (2023)

No entanto, para as demais blendas com 1 minuto de processamento, o aumento da concentração de EVOH levou a um aumento da banda entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído às hidroxilas ligadas intermolecularmente por pontes de hidrogênio. Com o aumento do teor de EVOH, também foi possível notar um aumento da banda em 1039  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à carbonila, devido à maior suscetibilidade à degradação do EVOH. (ARAGÓN-GUTIÉRREZ, 2022)

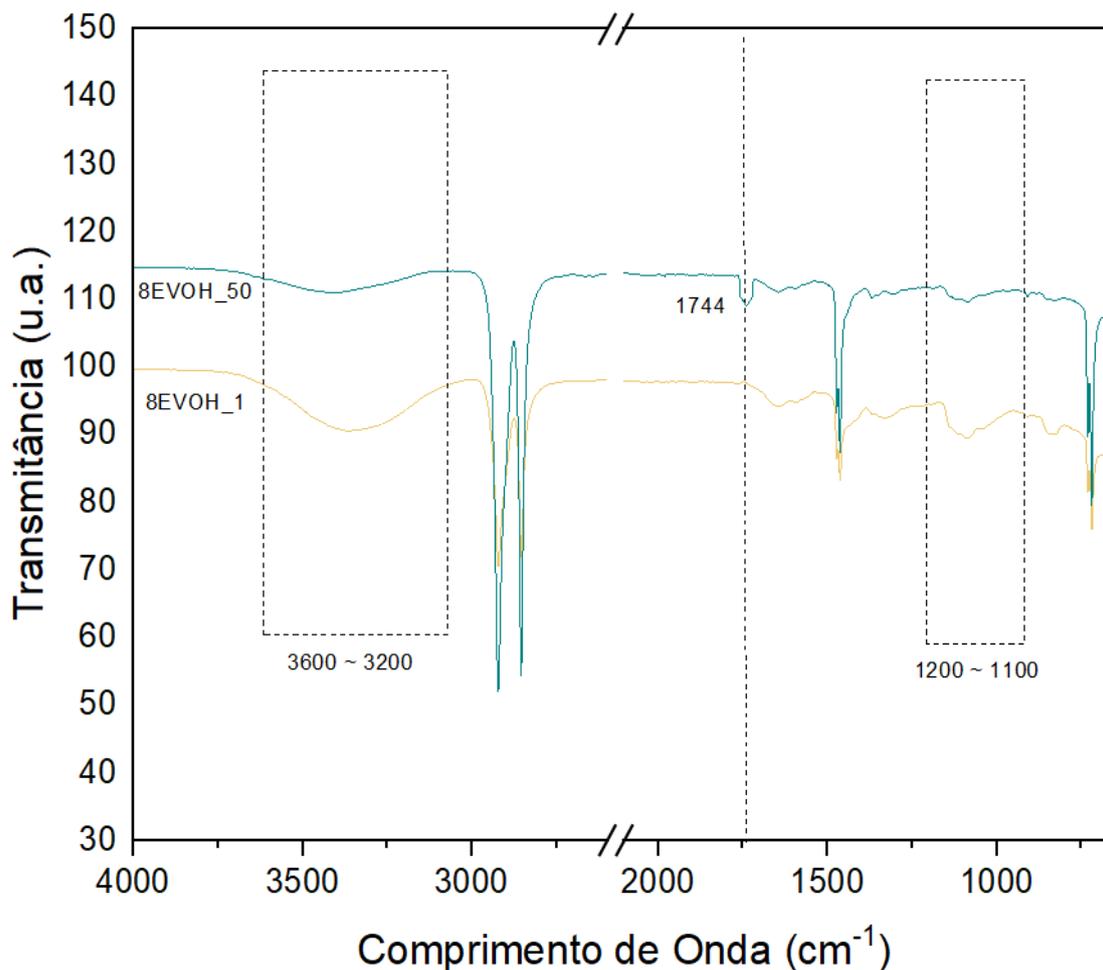
Essa indicação de degradação é condizente com o que foi observado na análise visual das amostras, que já apresentavam coloração amarronzada mesmo com apenas 1 minuto de processamento (Figura 25), conforme discutido anteriormente.

Com o aumento do tempo de residência, mantendo constante o teor de EVOH, foi possível perceber a diminuição da intensidade da banda entre 3600 e

3200  $\text{cm}^{-1}$ , devido à degradação das hidroxilas presentes no EVOH, a degradação das hidroxilas são grandes colaboradoras para a degradação termo-oxidativa da blenda, pois com a quebra da ligação OH passa a ser fonte de fornecimento de oxigênio para a blenda, isso também explica o fato do aumento do percentual do EVOH contribuir com a aceleração do processo termo-oxidativo, como também observado no trabalho de Lagaron e colegas (2001).

Também podemos afirmar que o aumento do tempo de processamento favoreceu a quebra das reações químicas entre o agente compatibilizante e o EVOH, formando novas carbonilas, cetonas e ácidos carboxílicos indicados por picos na região de 1790 a 1603  $\text{cm}^{-1}$ , nas amostras 4EVOH\_50 e 8EVOH\_50 além da insaturação C=C em 945  $\text{cm}^{-1}$  (CELINA, 2006). Estudos anteriores demonstram resultados similares (WUNDERLICH, 2015; JOHN S. ANDRE, 2021; AOYAGI, 1972; BHAGIYALAKSHMI, 2004; KULAWSKA, 2005; SIEGEL, 1948). Essas características da formação de ácido carboxílico também podem surgir da cisão de ligações fazendo com que o oxigênio tenha interação com as cadeias de polietileno ramificadas e/ou cisalhadas provocando a degradação termo-oxidativa (Aragón-Gutiérrez, 2022).

Figura 36 – FTIR de amostras sobrepostas, principais bandas e evolução com o aumento do percentual de EVOH e tempo de residência.



Fonte: Autor (2023)

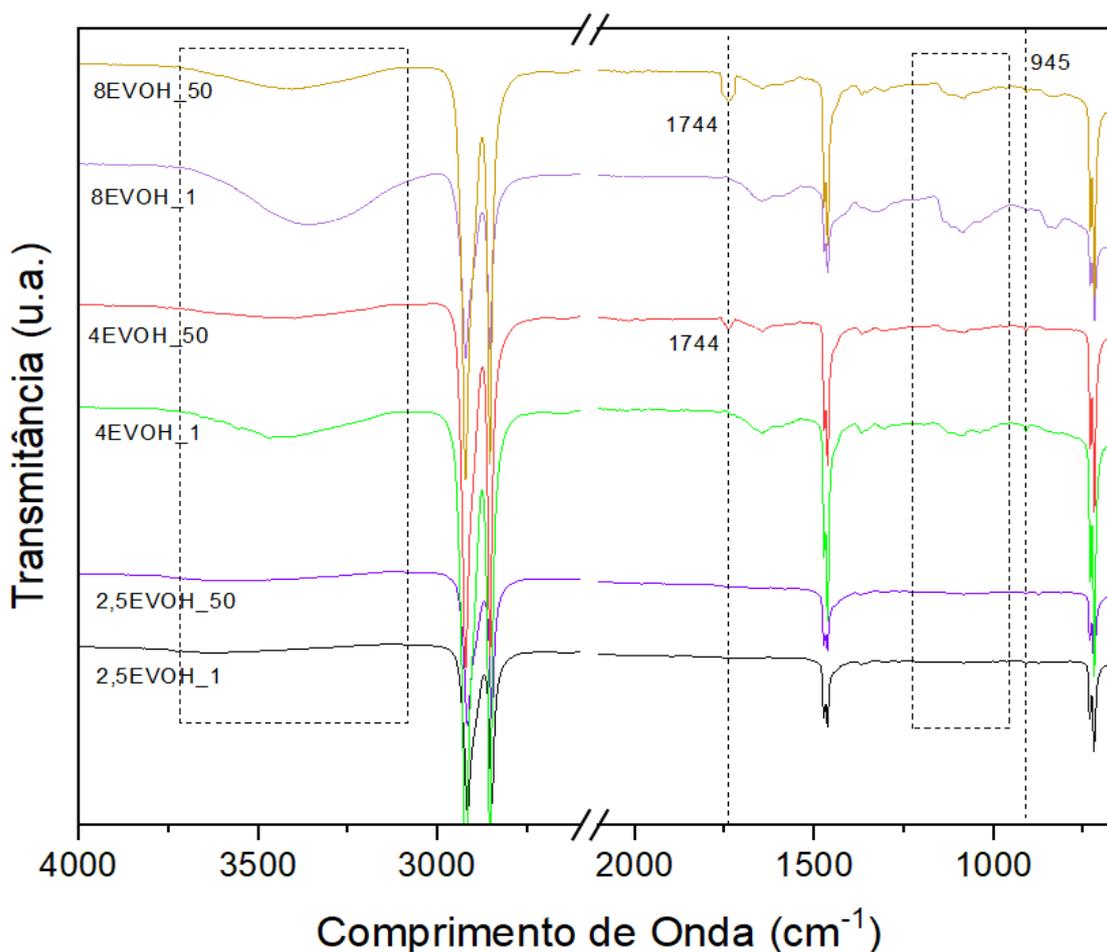
As bandas características dos materiais puros foram caracterizadas principalmente, como os alongamentos e deformações dos grupos CH<sub>2</sub>, estiramento da ligação C-O do anidrido maleico e estiramento dos grupos O-H do EVOH.

Ao analisar as blendas de PEAD/EVOH/PE-g-AM, observou-se que a concentração de EVOH influenciou as alterações nos espectros de infravermelho. As blendas com baixas concentrações de EVOH mostraram pequenas alterações específicas em comparação com o PEAD puro, enquanto as blendas com maiores concentrações de EVOH apresentaram redução na intensidade de algumas bandas, principalmente as bandas que estão

relacionadas a hidroxila, assim como um aumento de bandas relacionadas à formação de carbonilas, ácidos carboxílicos, cetonas e ligações duplas de carbono.

O tempo de processamento também desempenhou um papel importante nas alterações dos espectros de infravermelho. Com o aumento do tempo de residência, houve diminuição da intensidade das bandas relacionadas às hidroxilas intermoleculares do EVOH, indicando degradação desses grupos. Além disso, o tempo de processamento afetou as reações químicas entre o agente compatibilizante e o EVOH, resultando na formação de novas carbonilas, cetonas e ácidos carboxílicos.

Figura 37 – FTIR de amostras sobrepostas, principais bandas e evolução com o aumento do percentual de EVOH e tempo de residência.



Fonte: Autor (2023)

Essas alterações nos espectros de infravermelho são consistentes com os fenômenos observados nas amostras, como o escurecimento e a coloração amarronzada, indicando processos de degradação termo-oxidativa. A interação entre o agente compatibilizante, o EVOH e o PEAD, assim como a presença de grupos funcionais específicos, desempenharam um papel importante nas propriedades e comportamento das blendas.

Esses resultados destacam a importância da caracterização dos grupos funcionais por meio de espectroscopia de infravermelho na compreensão das interações e processos de degradação da blenda.

#### 6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias das blendas estão apresentadas na Figura 38 a 43. As imagens mostram a presença de duas fases distintas onde existe a presença de partículas de EVOH distribuídas na matriz de PEAD. Portanto, PEAD e EVOH formam uma mistura imiscível, devido às suas diferentes polaridades, como esperado. O PE-g-AM tem sido utilizado como um agente compatibilizante entre o PEAD e EVOH, melhorando as características de miscibilidade dos dois componentes na mistura e as propriedades da interface (AL-MALAIKA, 2006).

Comparando as amostras processadas com 1 min de tempo de residência (Figuras 38 e 39), o aumento do teor de EVOH levou a uma piora de sua dispersão na matriz de PEAD, com formação de aglomerados. Isso foi favorecido pela não variação do teor de PE-g-AM utilizado, que foi mantido em 4% para todas as amostras. Assim, a relação EVOH:PE-g-AM variou, sendo 0,6:1; 1:1 e 2:1 nas misturas 2,5EVOH, 4EVOH e 8EVOH, respectivamente. Portanto, houve maior tendência do EVOH de aglomerar em amostras com menor teor proporcional do agente compatibilizante.

A menor concentração em massa do agente compatibilizante na amostra 8EVOH\_1 também resultou em uma interface pior, de forma que foi possível visualizar os vazios interfaciais entre os clusters EVOH e a matriz PEAD,

conforme mostrado na Figura 49. WANG, 2019 atribui que esse fenômeno pode ser justificado pelo fato que a adesão interfacial entre o PEAD e o EVOH tem total relação com a quantidade de PE-g-AM para que seja possível haver a compatibilização da blenda, ou seja, quando aumentamos o percentual de EVOH na amostra a resposta imediata é uma piora na homogeneização das gotículas de EVOH na matriz de PEAD.

É importante notar que na amostra 4EVOH\_1 min (Figura 50) a interface das esferas EVOH ainda é facilmente visível, de modo que os domínios são formados por um conjunto de esferas separadas. Na amostra 8EVOH, porém, há a impressão da fusão dessas esferas para formar uma única partícula maior, sem interface individualizada, decorrente justamente da falta de agente compatibilizante suficiente.

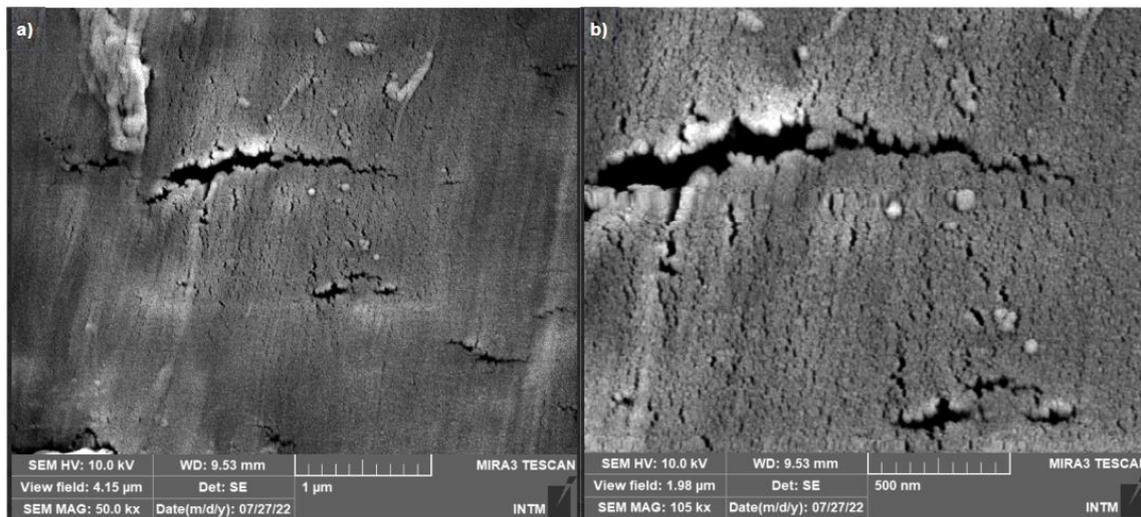
Uma outra característica importante que pode ser observada é quanto a morfologia das gotículas de EVOH. Nas amostras 2,5EVOH\_1 (Figura 38) é possível verificar gotículas com formatos bem arredondados e definidos com boa homogeneização na matriz de PEAD, demonstrando que há uma boa compatibilização entre as fases. Conforme há o aumento na concentração de EVOH nas amostras as gotículas além de mostrarem tamanhos maiores não tem boa homogeneidade na matriz e apresentam formas mais aglomeradas.

Diversos estudos têm demonstrado esse mesmo comportamento. Foram realizadas pesquisas com blendas de matriz de PEAD, e os efeitos dos compatibilizantes, de maneira geral, promovem essa alteração morfológica. Autores como Filippi et al. (2002), Jiang et al. (2003), Chiono et al. (2003), López-Quintana et al. (2003) e Wei et al. (2005) concluíram que os compatibilizantes atuam reduzindo o tamanho dos domínios e homogeneizando as blendas contendo PE, além de promoverem a interação entre as diferentes fases. Vallim et al. (2007) também realizou estudos nesse sentido.

ZHAO, 2021 estudou blendas de PEAD/PA6 compatibilizadas com PE-g-AM, nos quais os resultados encontrados para concentração de PA6 para proporções iguais ou maiores a de 1:1 em relação ao agente compatibilizante, observa-se uma menor dispersão e homogeneização do PA6 na matriz de PEAD.

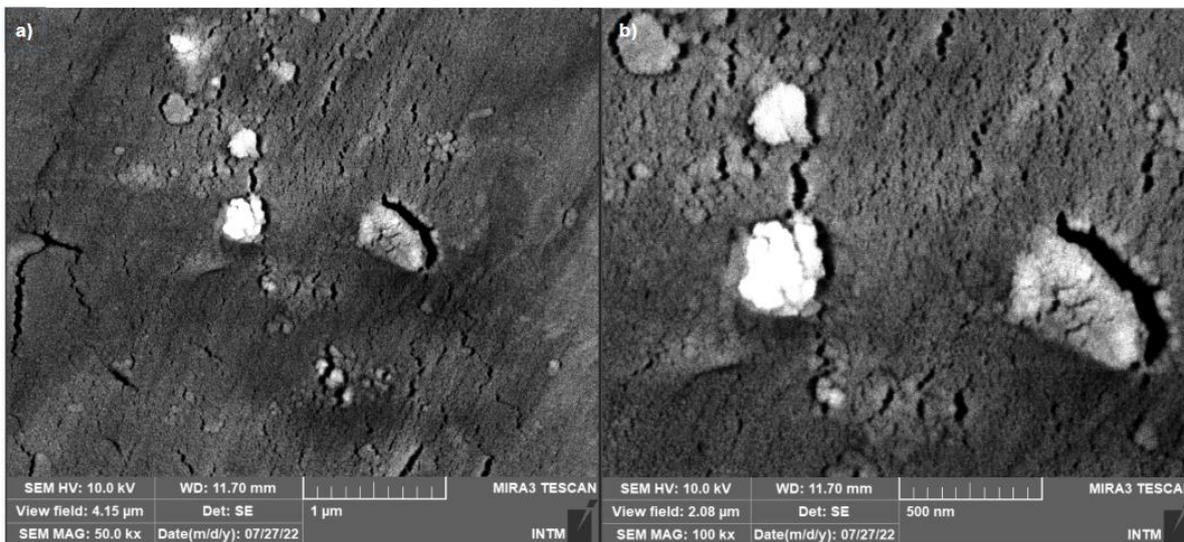
Embora o PA6 tenha grupos funcionais totalmente diferentes do EVOH podemos afirmar que o agente compatibilizante ação na melhoria da miscibilidade e homogeneidade das esferas de EVOH até a proporção de 1:1.

Figura 38 – Fotomicrografias da blenda 2,5EVOH\_1, tempo de residência de 1 min.  
Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



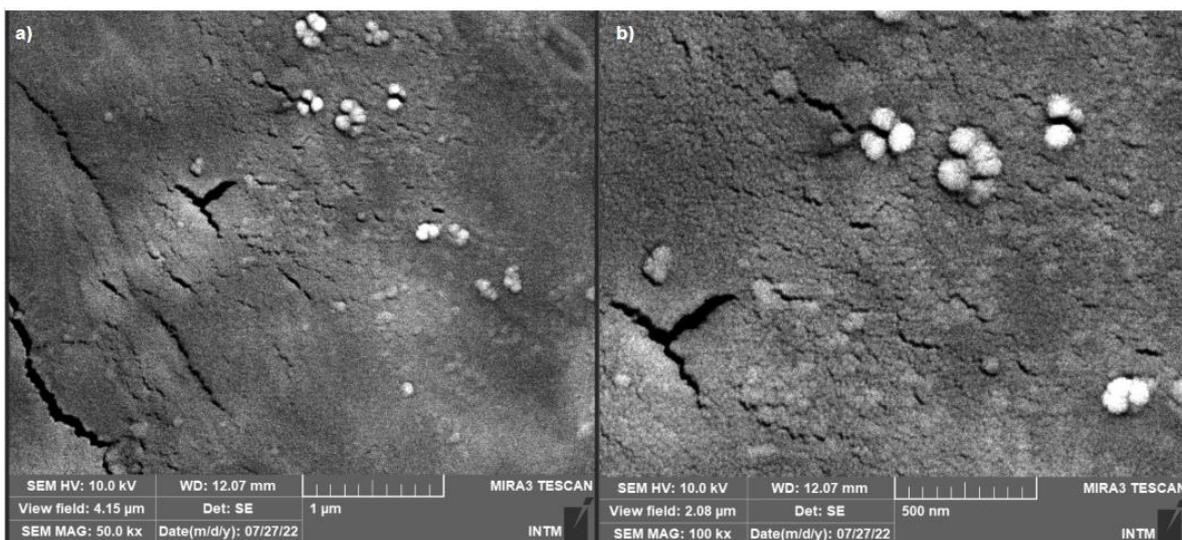
Fonte: Autor (2023)

Figura 39 – Fotomicrografias da blenda 2,5EVOH\_50, tempo de residência de 1 min.  
Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



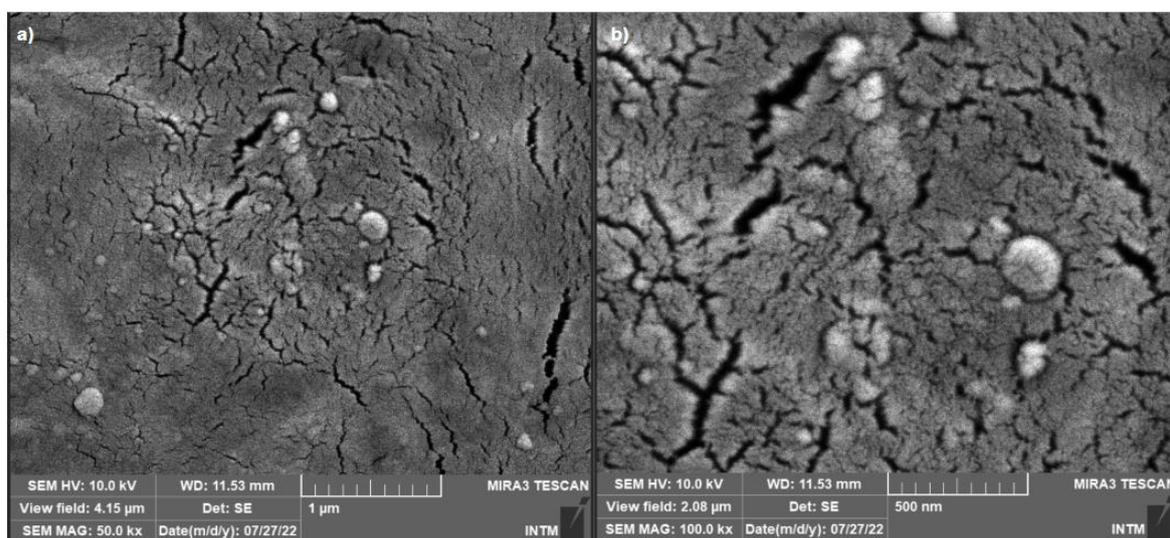
Fonte: Autor (2023)

Figura 40 – Fotomicrografias da blenda 4EVOH\_1, tempo de residência de 1 min.  
Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



Fonte: Autor (2023)

Figura 41 – Fotomicrografias da blenda 4EVOH\_50, tempo de residência de 1 min.  
Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



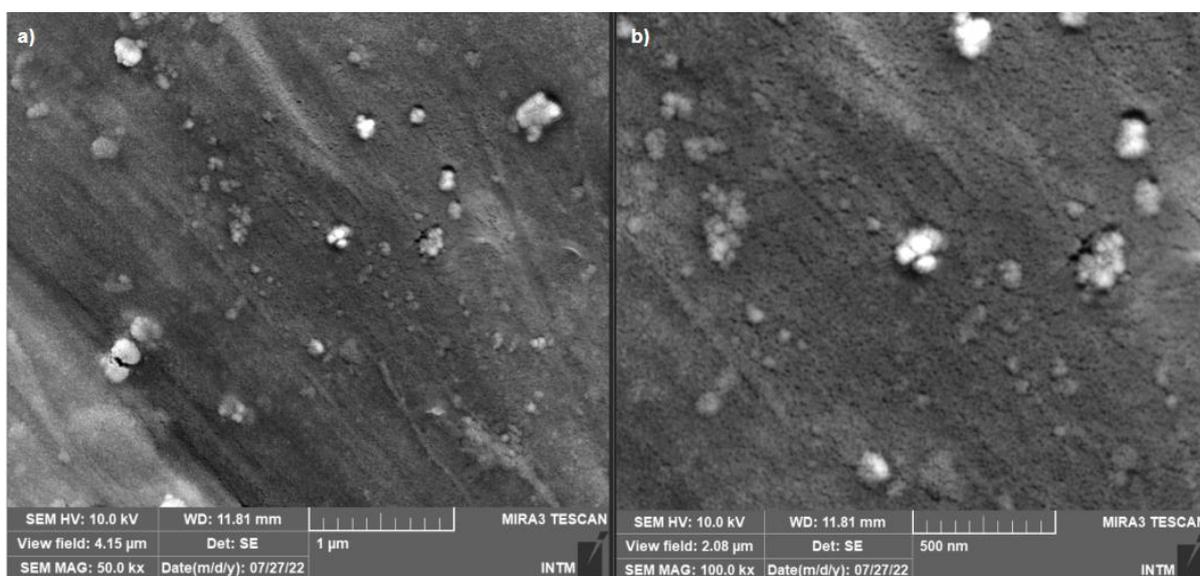
Fonte: Autor (2023)

Para as amostras em que o tempo de residência foi de 50 min, houve maior aglomeração das partículas de EVOH (Figuras 39, 41 e 43). Também foi

possível notar o descolamento interfacial entre EVOH e PEAD, mesmo para a amostra de 2,5EVOH (indicado por uma seta na Figura 59). Essas mudanças são indicativas de uma redução na compatibilidade, essa redução pode ser resultante da degradação dos componentes da blenda fazendo com que a interação interfacial entre o PEAD e o EVOH seja ainda mais difícil, conforme já descrito nos resultados de FTIR.

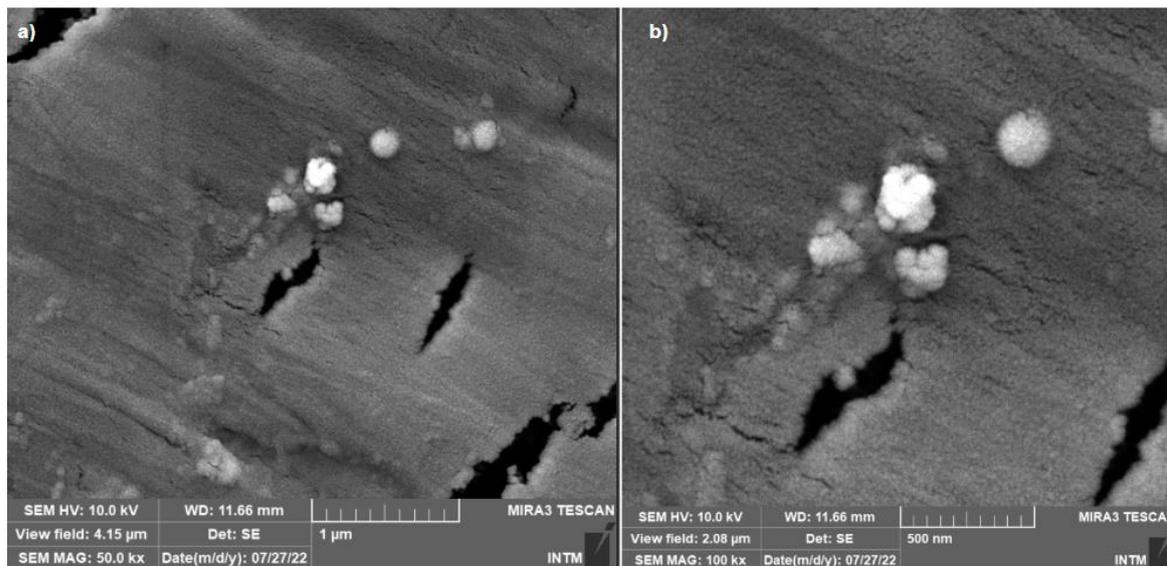
Figura 42 – Fotomicrografias da blenda 8EVOH\_1, tempo de residência de 1 min.

Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



Fonte: Autor (2023)

Figura 43 – Fotomicrografias da blenda 8EVOH\_50, tempo de residência de 1 min.  
Ampliações de: (a) 50.000X e (b) 100.000X.



Fonte: Autor (2023)

A morfologia da blenda de polímeros imiscíveis está intimamente relacionada com suas propriedades reológicas. Portanto, as características morfológicas podem ajudar a compreender melhor as propriedades reológicas e mecânicas da blenda estudada que será apresentada no próximo tópico.

### 6.5 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Os índices de fluidez medidos de PEAD e EVOH foram 4,9 g/10min e 1,6 g/10min, respectivamente e correspondem a especificação do fabricante conforme demonstrado na tabela 6. A presença de fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de EVOH é responsável pelo MFI consideravelmente menor quando comparado ao PEAD, cujas cadeias são unidas por fracas forças de dispersão (WANG, 2019).

A Figura 44 mostra os valores medidos de I.F MFI para as blendas com as diferentes concentrações de EVOH e processadas com tempos de 1 min e 50 min. É possível observar que não houve diferença significativa entre os valores encontrados para as blendas de diferentes composições processadas com tempo de residência de 1 min. O MFI encontrado foi de 5,5 g/10min, 5,8 g/10min

e 5,9 g/10min para blendas com concentrações de 2,5%, 4% e 8% de EVOH, respectivamente. Os valores encontrados foram muito próximos aos do PEAD puro, devido à maior concentração deste componente. Esse comportamento também indica que o processamento das blendas com 1 min, aparentemente não altera a fluidez e conseqüentemente a viscosidade das blendas.

É possível afirmar que a maior concentração de PEAD na blenda caracteriza o comportamento e a reologia do material, portanto o aumento da concentração de EVOH até 8% tem pouco ou quase nenhuma influência no comportamento reológico da blenda.

Quando submetidas a um tempo de residência na extrusora consideravelmente maior, de 50 min, o comportamento das blendas mudou completamente, com aumento significativo do MFI, atingindo valores de 13,5 g/10min, 15,0 g/10min e 17,0 g/10min para amostras com concentração de 2,5%, 4% e 8% de EVOH.

A alteração da reologia da blenda, característica observada na degradação termo-oxidativa de poliolefinas, tem sido objeto de estudo e pesquisa recentes. Saikrishinan (2020), em sua pesquisa sobre a reciclagem e reprocessamento de blendas de polipropileno e polietileno, analisou a mudança na viscosidade desses materiais, que passou de uma condição de maior viscosidade para uma menor viscosidade.

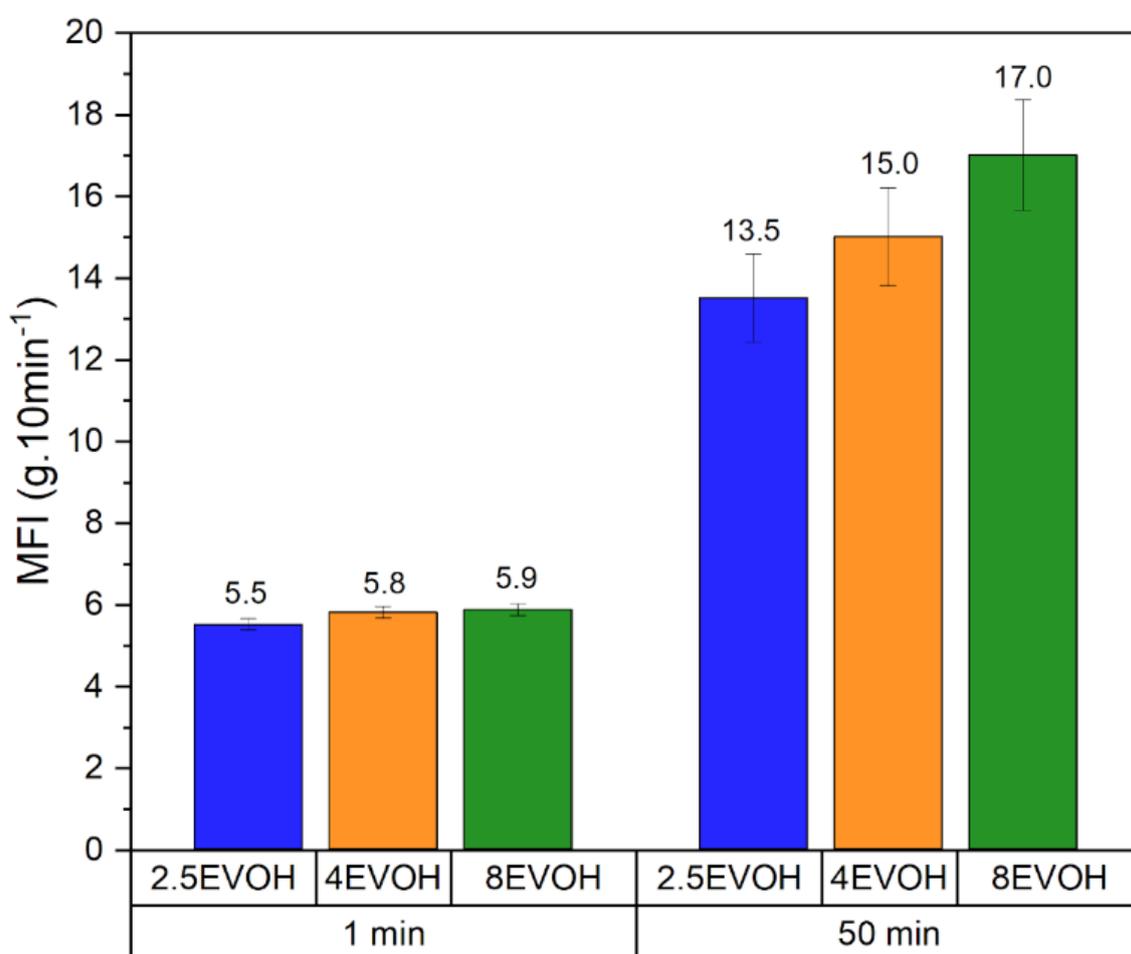
Uma das explicações plausíveis para essa mudança na viscosidade é a diminuição do peso molecular do polímero, resultante das condições de cisalhamento e exposição à temperatura durante o processo de reciclagem. O estudo sugere que a degradação termo-oxidativa promove a quebra das cadeias poliméricas, levando à diminuição da massa molar de cadeia. Esse fenômeno, por sua vez, resulta em um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, em uma redução da viscosidade do material.

Outros estudos também corroboram essas descobertas. Por exemplo, em um estudo conduzido por Chen et al. (2019), foi observado que a exposição prolongada à temperatura e ao oxigênio resulta na degradação de poliolefinas, levando à redução do peso molecular e à alteração da reologia da blenda. Além disso, Gomes et al. (2019) investigaram a influência da temperatura no comportamento reológico de blendas de polipropileno e polietileno, encontrando resultados semelhantes em relação à redução da viscosidade.

O aumento significativo do MFI é consequência da degradação termo-oxidativa que ocorre durante o processamento a 230°C por 50 minutos em atmosfera com presença de oxigênio, levando à cisão das cadeias poliméricas (GREG, 2019).

A cisão das ligações OH que ocorre devido à degradação do EVOH, e a consequente redução das pontes de hidrogênio intermoleculares, também contribui para maior liberdade de fluxo de materiais com aumento do MFI (TORRES-HUERTA, 2019).

Figura 44 – Gráfico comparativo com os índices de fluidez das amostras analisadas.



Fonte: Autor (2023)

O maior tempo de residência provoca degradação da matriz polimérica majoritariamente composta por PEAD no caso das amostras estudadas, que tem como principal mecanismo de degradação a ramificação e cisão das cadeias

principais, influenciando diretamente no comportamento da viscosidade do material, corroborando com os resultados encontrados das amostras. (OBLAK, 2015).

Além disso, outros estudos têm examinado a influência da degradação termo-oxidativa nos valores de Índice de Fluidez (MFI) para blendas de PEAD/EVOH. Smith et al. (2018) em sua pesquisa sobre blendas de PEAD e EVOH observaram que a degradação termo-oxidativa resulta na diminuição do peso molecular do polímero que normalmente compõem em maior peso de massa proporcional da blenda. Essa redução do peso molecular afeta diretamente os emaranhados de cadeia, levando a um aumento na mobilidade das cadeias de polímero. Conseqüentemente, isso resulta em uma diminuição da viscosidade das blendas e no aumento dos valores obtidos de MFI. Esses achados são consistentes com os resultados de estudos anteriores, como mencionado por Johnson et al. (2017) em seu trabalho sobre blendas de polímeros termoplásticos, onde também observaram uma redução significativa no peso molecular das blendas de PEAD/EVOH após a exposição à degradação termo-oxidativa.

Além disso, Brown et al. (1995) conduziram uma análise abrangente das propriedades reológicas de blendas de PEAD/EVOH submetidas à degradação termo-oxidativa. Eles observaram uma correlação inversa entre o aumento da temperatura de processamento e a viscosidade das blendas. A degradação termo-oxidativa resultou na quebra das ligações moleculares e na diminuição do peso molecular, o que, por sua vez, reduziu a viscosidade das blendas. Esses resultados são consistentes com os achados de estudos anteriores, como o trabalho de Chen et al. (2019) que investigou as propriedades mecânicas e reológicas de blendas de poliolefinas. Eles também observaram que a degradação termo-oxidativa leva a uma diminuição da viscosidade das blendas de PEAD/EVOH, indicando uma redução no peso molecular.

Com base nas evidências científicas apresentadas por Smith et al. (2018), Johnson et al. (2017), Brown et al. (1995) e Chen et al. (2019), a degradação termo-oxidativa pode afetar significativamente as propriedades reológicas das blendas poliméricas, resultando na diminuição da viscosidade devido à redução do peso molecular e aumento da mobilidade das cadeias de polímero.

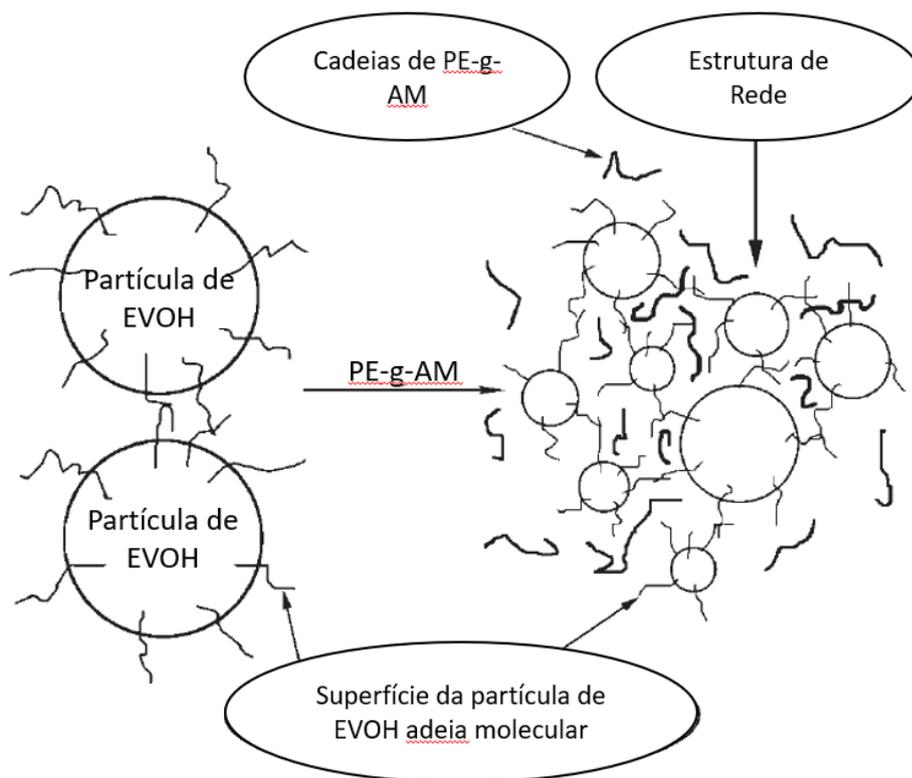
## 6.6 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 46 apresenta os resultados obtidos para o módulo de elasticidade ( $E$ ), tensão máxima de ruptura ( $\sigma_r$ ), deformação máximo ( $\mathcal{E}$ ) e a figura 47 a deformação na ruptura ( $\mathcal{E}_r$ ) das blendas. O EVOH é consideravelmente mais rígido que o PEAD, com resistência a tração de 34 MPa e 38 MPa, e alongamento na ruptura de 15% e 1550%, respectivamente (EVAL, 2023; BRASKEM, 2023).

Portanto, é esperado que a adição de EVOH na blenda leve a um aumento no módulo de elasticidade, conforme observado comparando as amostras de 2,5EVOH e 4EVOH processadas com 1 min na extrusora. No entanto, devido ao baixo teor de EVOH nas amostras, esse aumento foi sutil, da ordem de 5%. Resultados similares foram encontrados por Rahnama e colegas (2016) ao estudarem o comportamento de blendas compostas por PEBD/EVOH/Nanoclay, no qual os autores atribuem esse comportamento às características frágeis do EVOH.

Na amostra 8EVOH\_1 essa tendência de alta não se confirmou, de forma que o valor do módulo de elasticidade permaneceu praticamente o mesmo que na amostra 4EVOH\_1. Um dos fatores pode estar associado à menor proporção relativa de agente compatibilizante presente na blenda, o que compromete a adesão interfacial entre o EVOH e a matriz de PEAD (RAPP, 2022). O trabalho de Wang, 2007 também colabora no entendimento do ponto de vista que a interação formada entre o EVOH e o agente compatibilizante forma estruturas de redes durante o processo de fusão (Figura 45), melhorando a dispersão do EVOH na matriz de PEAD aumentando assim a resistência a tração do material, não havendo agente compatibilizando suficiente para compatibilizar o 8% de EVOH possivelmente as partículas maiores formadas pelo EVOH (conforme visto no MEV) podem comprometer a resistência a tração da blenda.

Figura 45 – Esquema da interação entre o EVOH e o PE-g-AM

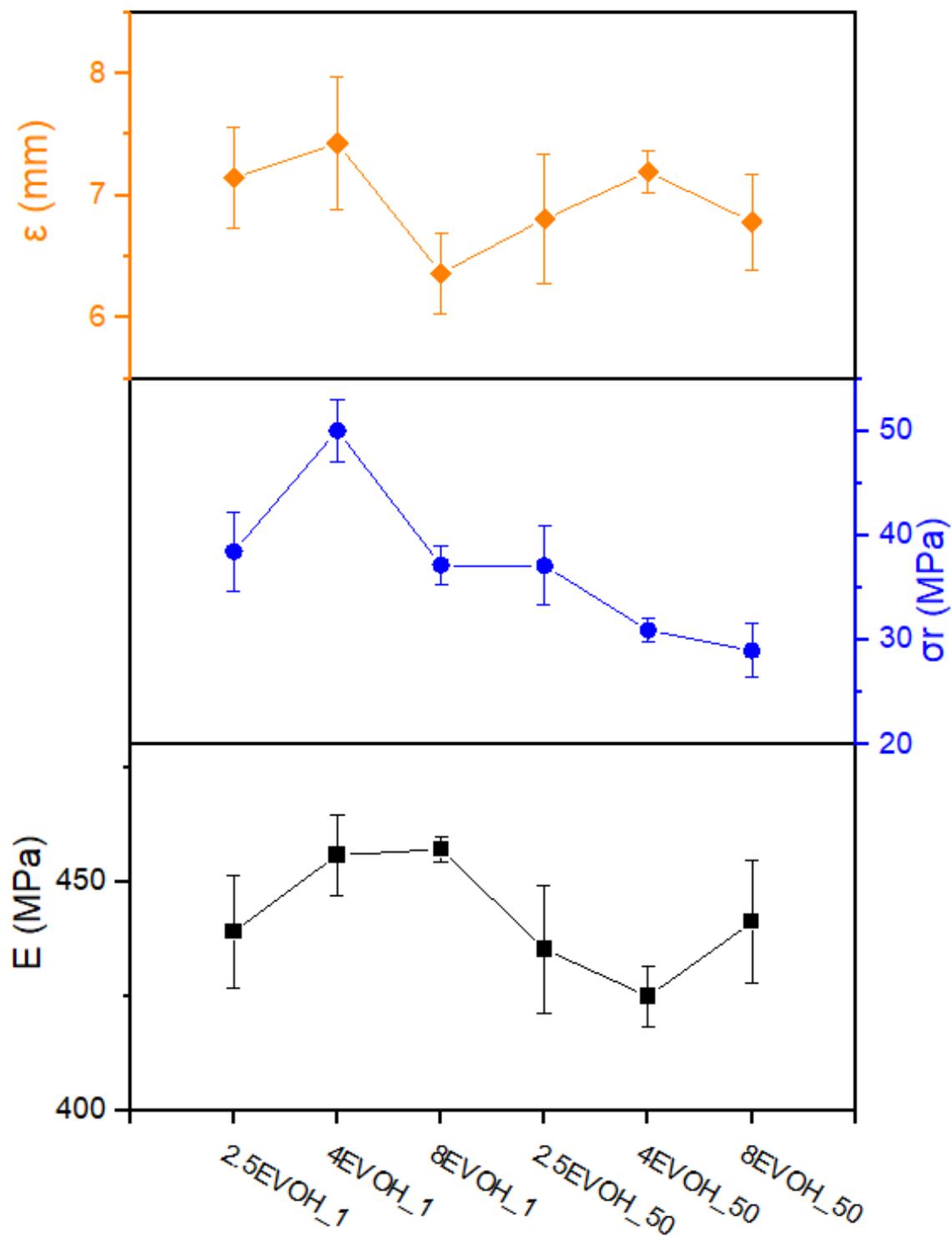


Fonte: Adaptado Wang, 2007

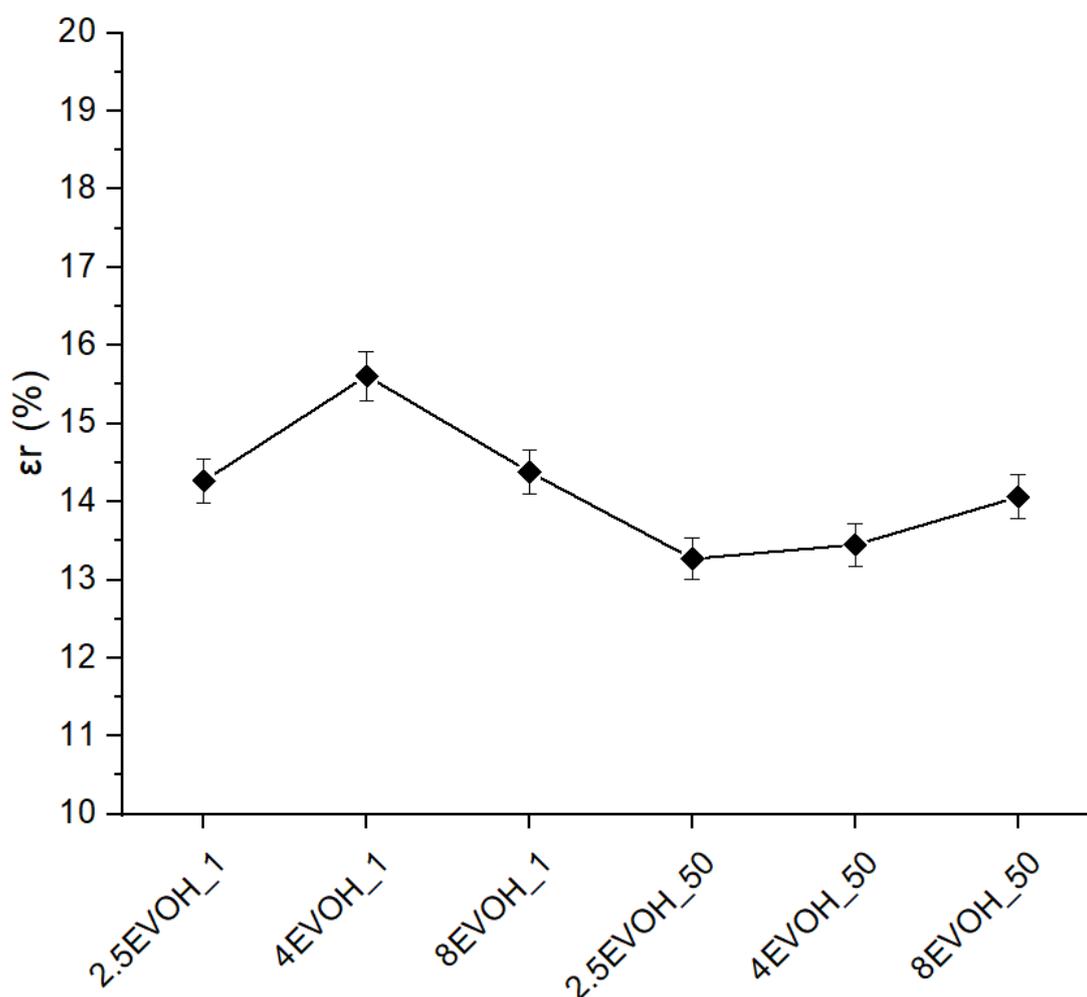
O grau de cristalinidade para as amostras com maior tempo de residência também contribui para uma pior propriedade mecânica da blenda, as amostras com maiores índice de cristalização, demonstraram um melhor resultado para o módulo de elasticidade ( $E$ ), tensão máxima de ruptura ( $\sigma_r$ ), sendo esses relacionados ao maior fator de empacotamento do material durante a cristalização da blenda (WEN, 2012). Para a aplicação desse tipo de blenda em tanques de combustível, as melhores condições é que permaneçam com as propriedades mecânicas próximas a matriz de PEAD, tendo em vista que não podem ser materiais muito rígidos em função da condição de uso onde podem expandir ou contrair em função dos gases e do bombeamento dos combustíveis, assim com precisam apresentar boa resistência a tração em caso de acidentes e boa resistência a impactos em caso de impacto com objetos externos.

Uma observação que pode ser feita é com relação a amostra 8EVOH que apesar de ter um maior grau de cristalinidade não foi o suficiente para influenciar no comportamento da tensão máxima de ruptura ( $\sigma_r$ ).

Figura 46 – Gráfico com ensaios de tração para as amostras



Fonte: Autor (2023)

Figura 47 – Gráfico com alongamento máximo até ruptura ( $\epsilon_r$ )

Fonte: Autor (2023)

Além disso, como mencionado anteriormente, o maior teor de EVOH também favoreceu a degradação termo-oxidativa, devido à disponibilidade de oxigênio resultante da quebra das ligações OH, e da formação de carbonilas, cetonas e ésteres.

O mesmo comportamento foi observado na resistência à tração à ruptura, cujos valores foram 43% maiores para a amostra 4EVOH, em relação à amostra 2,5EVOH, mas caíram novamente para a amostra 8EVOH, voltando ao patamar anterior.

Esse fenômeno para as amostras 8EVOH, onde com 1 minuto de processamento o valor manteve próximo do valor da matriz de PEAD, porém

com o aumento do tempo de residência para 50 minutos, houve uma redução de aproximadamente 22% na resistência a tração. Esse fenômeno pode ser atribuído a uma possível redução das insaturações da matriz de PEAD com reticulação, ou seja, há uma redução das ligações instáveis, que pode ser provocada justamente pelo aumento da quantidade de hidroxila (OH) livres disponíveis a partir do aumento do percentual de EVOH (SANTOS, 2002).

Considerando os desvios padrão presentes, não houve diferença significativa na deformação na ruptura das amostras 2,5EVOH e 4EVOH. No entanto, devido à falta de agente compatibilizante suficiente e à presença de vazios concentradores de tensão na interface - vazios esses comprovados pela análise de microscopia eletrônica de varredura - além de maior degradação, conforme apresentado e discutido anteriormente, os valores de  $\epsilon$  foram menores na amostra 8EVOH.

Uma observação realizada por QUILES-CARRILLO, 2019 em seu artigo é que com a proporção menor de agente compatibilizante a segunda fase da blenda que no caso é o PLA pode atuar como concentrador de tensão na matriz de Bio-PEAD, reduzindo assim as propriedades de ductilidade.

Um estudo realizado por JMAL (2018) analisou os efeitos do tempo de processamento em blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH. Foi observado que a degradação termo-oxidativa ocorre durante o processamento prolongado, levando à ramificação e cisão da cadeia principal da matriz de polietileno. Essa degradação resulta na diminuição da massa molar e das propriedades mecânicas da blenda.

Recentes estudos têm investigado a influência do tempo de processamento e do percentual de composição nas propriedades mecânicas de blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH. Observou-se que o aumento do tempo de processamento em blendas de mesma composição resulta na redução das propriedades mecânicas do material. Esse fenômeno pode ser explicado pelo processo de degradação termo-oxidativa decorrente do maior tempo de processamento.

Além disso, outros pesquisadores também investigaram a influência do tempo de processamento e do percentual de composição nas propriedades mecânicas das blendas. Por exemplo, um estudo realizado por Li et al. (2019) analisou blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH com diferentes composições.

Verificou-se que, à medida que o tempo de processamento aumentava, houve uma redução significativa nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento na ruptura. Além disso, a variação no percentual de composição das blendas também afetou suas propriedades mecânicas. Foi observado que aumentos no percentual de PE-g-MA e EVOH resultaram em melhorias nas propriedades mecânicas da blenda.

Outro estudo relevante foi conduzido por QUILE-CARRILLO, 2019, que investigou as propriedades mecânicas de blendas de Bio-PEAD/PLA sob diferentes condições de concentração de PLA e tipos de compatibilizantes com anidrido maleico. Verificou-se que o aumento da concentração de PLA levou a uma diminuição na resistência à tração e no módulo elástico das blendas. Além disso, a composição da blenda também desempenhou um papel importante nas propriedades mecânicas, onde a adição de PE-g-MA e PLA em diferentes proporções resultou em variações nas propriedades mecânicas do material.

Portanto, esses estudos evidenciam que tanto o tempo de processamento quanto o percentual de composição são fatores cruciais que afetam as propriedades mecânicas das blendas de PEAD/PE-g-MA/EVOH. O aumento do tempo de processamento promove a degradação termo-oxidativa, levando à redução das propriedades mecânicas, enquanto o ajuste da composição da blenda pode resultar em melhorias ou variações nas propriedades mecânicas do material.

Com base nos resultados apresentados é possível afirmar que a resistência a tração das amostras analisadas tem relação com o índice de cristalização das amostras além da interação interfacial da blenda que está ligada a capacidade de compatibilização e miscibilidade do EVOH na matriz de PEAD, quanto maior a compatibilização entre o PEAD e o EVOH há o aumento das propriedades mecânicas da blenda, o contrário acontece quando há uma menor interação interfacial, que no caso da blenda estudada foi provocado pelo aumento da proporção em massa do EVOH com relação ao PE-g-AM, ou pela degradação termo-oxidativa provocada pelo aumento do tempo de residência das amostras na extrusora.

## 7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados é possível concluir que o tanto a concentração de EVOH na blenda quanto o tempo de residência na extrusora tem impactos significativos nas propriedades físico-químicas da blenda, afetando assim as características principais dos polímeros. Esse trabalho contribui com o entendimento do processo de degradação termo-oxidativa de blendas compostas por polietileno e evoh e os resultados poderão ser utilizados por engenheiros e responsáveis de processos na indústria automotiva e de embalagens para poderem otimizar seus processos, reduzindo seus custos e reduzindo o descarte de resíduo sólido. Assim como a academia poderá utilizar para aprofundar alguns entendimentos com relação a determinados processos que ainda não estão bem elucidados pela ciência, como por exemplo os mecanismos de cristalização de polímeros e blendas poliméricas.

Dentre os principais resultados obtidos é possível destacar:

- A mudança de cor observada na análise do aspecto visual deixa claro que tanto o aumento do percentual de EVOH quanto o aumento do tempo de residência são responsáveis pelo tom mais escuro, caracterizando um processo de degradação termo-oxidativa do material;
- O aumento da quantidade de EVOH tem limitações de acordo com a porcentagem de PE-g-AM, este ponto é bem visível nas análises realizadas a partir do MEV, onde é nítida a formação de vazios interfaciais entre o EVOH e a matriz PEAD, além da aglomeração do EVOH, que também fica evidente pelo aumento do tamanho das esferas, que é potencializado pelo aumento do tempo de residência na extrusora.
- Através do FTIR foi possível observar uma linearização dos picos entre  $3600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com a degradação do EVOH, onde há uma cisão da ligação hidroxila. Essa hidroxila livre atua como um catalisador para a degradação termo-oxidativa da blenda, formando novas carbonilas, cetonas e ácidos carboxílicos, que ficam bem evidentes nos picos de  $1744\text{ cm}^{-1}$ .

- O tempo de residência é o fator mais influente para a redução da percentagem de cristalinidade, onde foram observadas variações muito significativas relacionadas à dificuldade de compactação devido a ramificações de cadeia e reticulações causadas pelo processo de termo-oxidação.
- O aumento do tempo de processamento em blendas de mesma composição levou a uma redução nas propriedades mecânicas. Este fenômeno é explicado pelo processo de degradação termo-oxidativa decorrente do maior tempo de processamento, levando à cisão da cadeia principal. Quando submetidas a um tempo de residência na extrusora consideravelmente maior, de 50 min, o comportamento das blendas mudou completamente, com aumento significativo do MFI, atingindo valores de  $13,5 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ ,  $15,0 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  e  $17,0 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  para amostras com concentração de 2,5%, 4% e 8% de EVOH.
- O aumento significativo do MFI é consequência da degradação termo-oxidativa que ocorre durante o processamento, a cisão das ligações OH que ocorre devido à degradação do EVOH e a consequente redução das ligações de hidrogênio intermoleculares, também contribui para maior liberdade de fluxo de materiais com aumento no MFI.
- Os resultados contribuem para um melhor entendimento das condições de processamento e da relação em peso/massa de EVOH e agente compatibilizante, o que ajudará as indústrias de tanque de combustível, embalagens e reservatórios a otimizarem seus processos produtivos, reduzindo descarte por degradação e consequentemente melhorar a vida útil e segurança dos produtos.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar o estudo dos mecanismos de cristalização em blendas de Polietileno e EVOH;
- Desenvolver modelo matemático do mecanismo de cristalização;
- Desenvolver modelo cinético do mecanismo de cristalização;
- Desenvolver modelo cinético do mecanismo de degradação;
- Estudar outros tipos de compatibilizantes para a blenda estudada com objetivo de aumentar a eficiência de sua aplicação em escala industrial;
- Estudar a blenda submetida a diversas condições de temperatura, tempo de exposição e solventes, como por exemplo os combustíveis utilizados comercialmente em tanques de combustíveis
- Avaliar a estabilidade térmica das blendas com uso de técnicas de Termogravimetria.
- Avaliar o comportamento das blendas que serão aplicadas comercialmente pela Temperatura de deflexão térmica (HDT);
- Estudar a influência das diferenças de sequência de mistura, tipos de rocas, elementos de mistura e parâmetros de injeção nas propriedades mecânicas, térmicas e na morfologia das blendas.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; GREINER, A. Review on the Thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. **E-polymers Eletronic Journal**, v. 8, p. 727-760, dez. 2008.

AMBRÓSIO, J.D., **Análise da Influência das Condições de Processamento sobre as Características da Blenda PBT/ABS preparada por Extrusão em Rosca Dupla**, Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2007.

ALAMRI, H. *et al.* Characterization and evaluation of newly developed polystyrene-graft-maleic anhydride compatibilizer for PVC/PS blends. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 27, n. 1, p. 3-12, 2021.

ALMEIDA, A. B. **Madeira Plástica: Estudo da Viabilidade Técnico e Econômica a Partir do Resíduo Sólido**. 2013. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

AL-MALAIKA, S.; PENG, X.; WATSON, H. **Polym. Degrad. Stab.** 2006, 91, 3131.

AL-SALEM, S.M; LETTIERI P. **Chem. Eng. Res. Des.** v. 88, p. 1599–1606, 2010.

AOYAGI, J.; SHINOHARA, I. **Esterification of styrene-maleic anhydride copolymer by mixed alcohols**, J. Appl. Polym. Sci. 16 (2) (1972) 449–460.

Aragón-Gutiérrez, A.; Heras-Mozos, R.; Montesinos, A.; Gallur, M.; López, D.; Gavara, R.; Hernández-Muñoz, P. **Pilot-Scale Processing and Functional Properties of Antifungal EVOH-Based Films Containing Methyl Anthranilate Intended for Food Packaging Applications**. *Polymers* 2022, 14, 3405. <https://doi.org/10.3390/polym14163405>

ARORA, D. *et al.* Polymer Blends. In: **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, v. 3, p. 447-482, 2019.

ARORA, S.; GUPTA, M.; KUMAR, V. Blends of polypropylene and polyamide: Effect of processing on the morphology and thermal stability. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, n. 2, p. 323-331, 2019.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais 2: uma introdução às propriedades, aplicações e projeto**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006.

Associação Brasileira de Engenharia de Materiais e Metalurgia (ABM). **Desenvolvimento da engenharia e ciência dos materiais na indústria automotiva em resposta ao endurecimento das regras de qualificação veicular**. ABM | Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração ([abmbrasil.com.br](http://abmbrasil.com.br)). Acessado em 1 de Julho de 2023

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v.34, n.5, p.551–573, 2008.

BARBUCCI, R. **Integrated Biomaterials Science**, Kluwer Academic / Plenum, New York, 2002.

BHAGIYALAKSHMI, M.; SHANMUGAPRIYA, K.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. **Esterification of maleic anhydride with methanol over solid acid catalysts: a novel route for the production of heteroesters**, *App Catal A-Gen.* 267 (1–2) (2004) 77–86.

BIRON, M.; PIJPERS, T. F. J. Polyolefins. In: KOBAYASHI, S.; MUELLER, M.; BERGER, M.; KOMBER, H.; MALLAPRAGADA, S. (Eds.). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier, p. 375-423. 2014.

Brasil. Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços. Brasília, DF: MDICS, 2020. Disponível em: **Inovar-Auto — Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços (www.gov.br)**. Acesso em: 15 jun. 2023.

BOLLAND J. L.; GEE, G.; **Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins**. *Transaction of the Faraday Society*. Volume 42, 1946.

BORAGNO, L. ; STAGNARO, P.; LOSIO, S.; SACCHI, M. C.; MENICHETTI, S.; VIGLIANISI, C.; PIERGIOVANNI, L.; LIMBO, S. **LDPE-based blends and films stabilized with nonreleasing polymeric antioxidants for safer food packaging**. *Journal Applied Polymer Science*. First published: 27 November 2011. <https://doi-org.ez16.periodicos.capes.gov.br/10.1002/app.35516>

BOTTA, L.; MISTRETTA, M.C.; PALERMO, S.; FRAGALA, M.; PAPPALARDO, F., **Characterization and processability of blends of polylactide acid with a new biodegradable medium-chain-length polyhydroxyalkanoate**, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 478e486, <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-015-0729-4>.

BROWN, N.; ZHOU, Z. **Relationship between the Structure and Slow Crack Growth in Blends of High-Density Polyethylene and Model Copolymers**. *American Chemical Properties. Macromolecules*, 1995, 28, 1807-1811.

CADORE, S. *et al.* Espectrometria Atômica e a determinação de Elementos Metálicos em Materiais Poliméricos. **Revista Química Nova**, n. 31, p. 1533-1542, 2008.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 10th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2018.

CANEVAROLLO, J. S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, 3 ed. Artliber, 2013.

CAO, Y. *et al.* Highly stretchable, tough and self-healing hydrogels based on polyethylene glycol and hydroxypropyl cellulose. **Polymer**, v. 145, p. 94-102, 2018.

CELINA, M.; CLOUGH, R.L.; JONES, G.D. **Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species**. *Polym. Degrad. Stab.* 2006. 91, 1036.

CHIONO, V.; FILIPPI, S.; YORDANOV, H.; MINKOVA, L.; MAGAGNI, P. **Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene-glycidylmethacrylate copolymer**. *Polymer*, v.44, p. 2423–2432, 2003.

CHEAH, K. Y. *et al.* Polyethylene-graft-maleic anhydride/microcrystalline cellulose reinforced biodegradable composites: Mechanical and thermal properties. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 8, p. 4397-4415, 2020.

CHEN, J.; LI, X.; LI, L.; LI, M.; HUANG, M.; ZHANG, J. Preparation and characterization of a biodegradable polymer blend based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and epoxidized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 11, p. 47445, 2019.

CHO, BEOM-GON; LEE, JUNG-EUN ; JEON, SEUNG-YEOL; CHAE, H. G., **A study on miscibility properties of polyacrylonitrile blending films with biodegradable polymer, shellac**. *Polymer Testing* 121 (2023) 107983

CHOI, H. S. *et al.* Surface modification of polycarbonate for improving the adhesion property in polymer blends. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 33, n. 15, p. 1638-1652, 2019.

COLIER, L., KAAL, E. R., HANKEMEIER, T. H. Degradation of polymer electrolyte membranes. **Polym. Degrad. Stab**, v. 91, n. 271, 2006.

CRUZ, C. V. M. **Estudo das Propriedades de Barreira em Filmes de Nanocompósitos obtidos de blendas de PEAD/PEBDL com Montmorilonita Organofílica**. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, na área de Concentração de Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

DIAS, F. F. G. *et al.* **Effect of polystyrene content on the barrier properties and morphology of blown films of EVOH/PS blends**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 18, p. 1-12, 2020.

DOROUDIANI, S.; FANG, J.; WU, W. Poly (vinyl chloride) degradation and stabilization: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1503-1518, 2018.

E.A. WILLIAMS, P.T. WILLIAMS, J. **CHEM. Technol. Biotechnol.** v. 70, p. 9–20, 1997.

EPACHER, E.; TOLVÉTH, J.; KRÖHNKE C.; PUKÁNSZKY, B.; **Polymer**, v. 41, n. 8401, 2000.

FARZI, G.; NOURI, M. Interfacial properties and morphology of high-density polyethylene/polyamide-6 blend with polyethylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 27, n. 3, p. 172-183, 2021.

FERRY, J. D., **Viscoelastic Properties of Polymers**, New York, Wiley & Sons, Inc, 1960.

FILIPPI, S.; CHIONO, V.; POLACCO, G.; PACI, M.; LILIYA MINKOVA, I.; MAGAGNINI, P. **Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, Ethylene/Acrylic Acid Copolymers**. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, p. 1512–1525, 2002.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.

FRISCHMANN, P. D. S. et al. Effect of residual bisphenol-A on the thermo-oxidative degradation of ethylene glycidyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, 157, 71-77, 2018.

ANDRE N. GADUAN; JOANNE LI; GAVIN HILL; CHRISTOPHER WALLIS; CHRISTOPH BURGSTALL; KOON-YANG LEE. **Simulating the recycling of milk bottles in the UK: Influence of blending virgin and repeatedly melt-extruded high-density polyethylene**. *Resources, Conservation and Recycling* Volume 189, February 2023, 106734

GASTON, F.; DUPUY, N.; GIRARD-PERIER, N.; MARQUE, S. R. A.; DOREY, S.; **Comprehensive investigation on physical and chemical properties of  $\gamma$ -irradiated multilayer PE/EVOH/PE film: A multiscale approach**. *Applied Research*. 2023;2:e202200065. <https://doi.org/10.1002/appl.202200065>

GEORGE, J.; GRACIA, F.C.; NEILSON, M.; SOMASHEKAR, A.A., **Three-dimensional printing of a high-impact resistant polylactic acid-based ternary polymer blend**. *Materials Today: ProceedingsX*, 2023.

GIJSMAN, P.; KROON, M.; VAN OORSCHOT, M. The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene, *Polym. Degrad. Stab*, v. 51, p. 3-13, 1996.

GLOBALDATA. **Global Petrochemicals Capacity and Capital Expenditure Outlook**. 2020.

GRASSIE, N.; SCOTT, G. *Polymer Degradation and Stabilization*. **Cambridge University Press**, p. 34. 1985.

GONG, X. *et al*. Biodegradable blends based on cellulose acetate and poly (lactic acid): the effect of blend ratio and compatibilizer. **RSC Advances**, v. 11, n. 13, p. 7211-7219, 2021.

GOLOVOY, A. et al. Thermo-oxidative Degradation of Polyethylene Pipes: A Review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 157, p. 276-291, 2018.

GRAND VIEW RESEARCH. **Automotive Plastics Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Polyurethane, PP, ABS, PVC, PE), By Application (Powertrain, Interior Furnishings, Exterior Furnishings, Under the Hood), And Segment Forecasts, 2020 – 2027, 2020.**

GREG W. CURTZWILER; MATTHEW SCHWEITZER; YIFAN LI; SHAN JIANG; KEITH L. VORST. **Mixed post-consumer recycled polyolefins as a property tuning material for virgin polypropylene.** *Journal of Cleaner Production* Volume 239, 1 December 2019, 117978

GUGUMUS, F., **Antioxidants, in Plastics Additives Handbook, 3<sup>rd</sup> Edition,** Munich, Hanser Publishers, 1990.

GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. **Polyethylene characterization by FTIR.** *Polymer Testing*, vol. 21, p. 557 563, 2002

GUO, Q.; ZHOU, Y. Recent advances in elastomer crosslinking: From conventional to sustainable methods. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 1-36, 2019.

GUPTA, V. B. **Polyolefins: Processing, Structure Development, and Properties.** 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.

HAGE JUNIOR, E.; PESSAN L. A. **Blendas Poliméricas, apostilha do curso de aperfeiçoamento em plástico, módulo 8.** São Carlos, 2002.

HAN, X. *et al* Properties of polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-AM) and its effect on the properties of poly (lactic acid)/low-density polyethylene (PLA/LDPE) blend. *Journal of Polymer Research*, 27(7), 153, 2020.

HEJNA, A.; LENŽA, J.; FORMELA, K.; KOROL, J.; **Studies on the Combined Impact of Starch Source and Multiple Processing on Selected Properties of Thermoplastic Starch/EthyleneVinyl Acetate Blends.** *Journal of Polymers and the Environment* (2019) 27:1112–1126 <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01406-1>

HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*. v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

HUA, G. *et al*. Preparation and characterization of polyethylene-graft-maleic anhydride and its hydrolysis products. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 9, p. 2399-2412, 2016.

HUA, G. *et al*. Toughness and Thermal Stability of PA6/PPO/SEBS-g-MAH Blends with Various Processing Aids. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2408, 2020.

IBRAHIM, H. M. *et al*. The effects of stabilizers on the thermal and mechanical properties of LDPE/EVA blends. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 4, p. 2085-2099, 2019.

JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. **Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes.** *Polymer*, v. 44, p. 2411 – 2422, 2003.

JMAL, H., BAHLOULI, N., WAGNER-KOCHER, C., LERAY, D., RUCH, F., MUNSCH, J.-N., NARDIN, M., 2018. **Influence of the grade on the variability of the mechanical properties of polypropylene waste.** *Waste Manag.* 75, 160e173.

JOHN S. ANDRE, BOLIN LIA, XIAOYUN CHEN, RAJESH PARADKAR, BRIAN WALTHER, CHUANG FENG, CHRIS TUCKER, CAROL MOHLER, ZHAN CHEN. **Interfacial reaction of a maleic anhydride grafted polyolefin with ethylene vinyl alcohol copolymer at the buried solid/solid interface.** *Polymer*. Volume 212, 6 January 2021, 123141

JOHNSON, K. A.; BERKO-BOATENG, V. N.; TAGBOR, T. A. **Use of waste plastic materials for road construction in Ghana.** *Case Studies in Construction Materials* 6, 2017, 1-7.

JOHNSTON, R.T.; MORRISON, E.J. **Thermal Scission and Cross-Linking during polyethylene melt processing.** *Polymer Durability*. American Chemical Society. 39, p. 651-682, 1996.

JÖNKKÄRI, I.; POLIAKOVA, V.; MYLLÄRI, V.; ANDERSON, R.3; ANDERSSON, M.; VUORINEN, J., **Compounding and characterization of recycled multilayer plastic films**, *Journal Applied polymer Science*. February, 2020. DOI: 10.1002/app.49101

KARGER-KOCSIS, J. **Polymer blends and composites: Chemistry and technology.** Springer Science & Business Media. 2009.

KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene: An A-Z Reference.** 2nd ed. Berlin: Springer, 2013.

KAWAMURA, Y. **Oxidation of Polymers: Degradation and Stabilization.** Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2018.

KHABBAZ, F. ; ALBERTSSON, A.-C.; KARLSSON, S. **Trapping of volatile low molecular weight photoproducts in inert and enhanced degradable LDPE**, *Polym. Degrad. Stab.* 61 (1998) 329–342.

KRICHELDORF, H. R. **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing.** Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

KEALY, T., **Rheological Analysis of the Degradation of HDPE During Consecutive Processing Steps and for Different Processing Conditions**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, 639 - 648, 2009.

KROSCHWITZ, J. I., CARLSSON, D. J., WILES, D. M., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. **Jonh Wiley & Sons**, vol. 4, p. 632, 1986.

KRUPA, I.; LUYT, A. S. Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation. **Polym. Degrad. Stab**, v. 72, n. 505, 2001.

KULAWSKA, M.; SADLOWSKI, J.Z. ; SKRZYPEK, J. **Kinetics of the esterification of maleic anhydride with octyl, decyl or dodecyl alcohol over dowex catalyst**, *React. Kinet. Catal. Lett.* 85 (1) (2005) 51–56.

HAMDİ KULEYİN, RECEP GÜMRÜK, SAMET ÇALIS\_KAN, **The effect of ABS fraction on the fatigue behavior of PMMA/ABS polymer blends**. *Materials Today Communications* 33 (2022) 104139

LAGARON, J. M.; GIMÉNEZ, E; SAURA, J. J.. **Degradation of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy**. *Society of Chemical Industry. Polym Int* 0959-8103/2001

LAI, S. M.; ZHU, S. **Handbook of Polyolefins**. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.

LAKSHMI, P. P. et al. Studies on the degradation of high-density polyethylene in automotive applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 79-89, 2015.

F.P. LA MANTIA ANGEW. *Makromol. Chem.*, **216 (1994)**, pp. 45-66

LA MANTIA, F.P. In: Halim Hamid S, Amin MB, Maadhah AG, editors. **Handbook of polymer degradation**. New York: M. Dekker, 1992. p. 95–126.

LARSEN, A. G.; OLAFSEN, B.; ALCOCK, B. **Determining the PE fraction in recycled PP**. *Polymer Testing* 96 (2021) 107058

LECONTE, H. A., LIGGAT, J. L. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines **Polym. Degrad. Stab**, v. 91, n. 681, 2006.

LI, C. *et al.* Synthesis and characterization of polyethylene-graft-maleic anhydride compatibilizer for polyethylene/polyamide 6 blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. 2, n. 198-205, 2018.

LI, J.; LI, H.; LI, Y.; LI, Y. Thermal degradation behavior of a compatibilizer in PEAD/EVOH blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 86-92, 2015.

LIMA, J. A.; FELISBERTI. M. I. Poly (ethylene-co-vinyl alcohol) and poly (methylmethacrylate) blends: Phase behavior and morphology. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1140, 2008.

LINDE, D. R., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Boca Raton, Section 9, p. 65-75, 2005.

LIU, B.; DU, Q.; YANG, Y. The phase diagrams of mixtures of EVAL and PEG in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v.180, n. 81, 2000.

LOPES, L. C., & FERREIRA, J. A. (2021). **Polímeros e sua degradação**. *Revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 18(1), 1-8.

LÓPEZ-QUINTANA, S.; ROSALES, C.; GOBERNADO-MITRE, I.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. **Effect of b-irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends**. *Polymer*, v.45 p.8041–8050, 2004

AL-MALAIKA, S.; PENG, X.; WATSON, H. **Polym. Degrad. Stab.** 2006, 91, 3131.

MALPASS, D. B., *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*, Scrivener, Wiley, Salem, Mass. Hoboken, NJ, 2010.

MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

MARCONCINI, M. M. *et al.* **Caracterização de Compósitos de Poliolefinas Recicladas com Fibras de Açai**. Embrapa, 2008.

MARKETSANDMARKETS. **Plastic Compounding Market by Type (PP, PE, PVC, Engineering Plastics, and Others), Application (Automotive, Electrical & Electronics, Building & Construction, Packaging, Wire & Cable, and Others), and Region - Global Forecast to 2024**. 2019. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/plastic-compounding-market-27029656.html>>. Acesso 30 mar. 2023.

MARTELLI, **Twin-screw Extrudes**”, Van Nostrand, New York, 1983.

MARTIN, P.; KEIZER, P., Plastic fuel tank, patente de registro WO2012045762A1. Disponível em: [WO2012045762A1 - Plastic fuel tank - Google Patents](#), acessado em: Junho, 2023

MATYJASZEWSKI, K.; TSAREVSKY, N. V. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Macromolecules**, v. 47, n. 23, p. 8191-8194, 2014.

MCKEEN, L. W. **The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers**. Amsterdam: William Andrew, 2012.

MCKINSEY & COMPANY. **Plastic in the automotive industry**. 2020.

MILLER, L. *et al.* **Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector**. *Journal Materials*, v7, n. 8, p. 5883-5902, 2014.

MITROKA, S.M.; SMILEY T.D.; TANKO, J.M.; DIETRICH, A.M., **Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water**. *Polymer Degradation and Stability*. v. 98 (2013). 1369e1377.

MITTAL, V. **Performance of bio-based materials in fuel storage applications**. In V. Mittal (Ed.), *Performance of bio-based building materials* (pp. 215-228). Springer, 2008.

- MONARO, R. L. G.; LIMA, M. C. Plásticos de Engenharia Como Agentes Competitivos na Indústria Automobilística. **Revista Intellectus**, v. 1, n. 26, p. 31-45, jan. 2014.
- MOSS, S.; ZWEIFEL, H.; **Degradation and Stabilization of High Density Polyethylene during Multiple Extrusions**, *Polymer Degradation and Stability*, v. 25, 217 - 245, 1989.
- MOUSAVI, S. M., Li, H.; KARBASI, A. Plastic waste recycling in the automotive industry: a circular economy perspective. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 23, n. 5, p. 1165–1180, 2021.
- NAZIR, M. et al. Thermal and Thermooxidative Degradation of Polymers. **Polymer Science Series A**, v. 63, p. 185-211, 2021.
- NIELSEN, L. E., LANDEL R. F., **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, Marcel dekker, 2a ed., 1994.
- NETO, R. B. *et al.* Modeling of end-use properties of poly (propylene/ethylene) resins. *Poliolefinas*, v. 20, n. 4, p. 419-439, 2001.
- NIELSEN, L. E. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1994.
- OKIEIMEN, F. E.; OKIEIMEN, C. O. **Polyolefins: Structure and Properties**. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2016.
- OSBORN, P.D., **Handbook of Energy Data and Calculations Including Directory of Products and Services**, Butter worths, London, 1985.
- PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. **Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing**. *Materials Research*, v. 12, n. 2, 159-164, 2009.
- PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; ROSA, D. S. **Blendas de Poli-hidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP)**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência Dos Materiais, 14., 2000, São Pedro - SP.
- PAN, Z. *et al.* Recent development in automotive polymer materials. **Polymer**, v. 204, p. 122783, 2020.
- PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Art Liber, 2009.
- PAPADOPOULOS, S. **Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology**. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- PARK, C.; KIM, M.; LEE, D. Synergistic effect of different types of compatibilizers on the mechanical properties and rheological behavior of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Polymer Testing**, v. 87, p. 106558, 2020.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Compatibilization of Polymer Blends**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013.

PAVIA, D. *et al.* Understanding the Mechanisms of Polyethylene Degradation in the Presence of Antioxidants: A Review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2395-2402, 2013.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures Properties and applications**. New York, jan. 2000.

PEREIRA, E.R. **Viabilidade Técnica do Reaproveitamento e Valorização das Borrás de PEAD Provenientes do Processo de Injeção de Termoplásticos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

PESSAN, L. A., HAGE JR, E. Curso UFSCar: **Correlação entre processamento, estrutura e propriedades dos polímeros, aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. 2002.

PESSAN, L. A. **Materiais poliméricos: conceitos, propriedades e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2002.

PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, CHARLES A. Polyethylene and Poly(propylene)Macromol. **Chem. Phys.** 202, 775, 2001.

PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V.; **The Role of Chain Scission and Chain Branching in high density polyethylene Thermo-mechanical Degradation**, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, 445 - 453, 2004.

PRIETO, M. E. (2018). **Thermal Degradation of Polymers: Blends, Composites and Nanocomposites**. Springer International Publishing.

POSPISIL, J. in **Oxidation Inhibition In Organic Materials, Vol.I**, eds. J. Pospisil & P.P. Klemchuk, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1990.

PRAMODA, K. P. *et al.* Polyamide/Polystyrene Blends with Enhanced Water Absorption and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 28, p. 48613, 2020.

PRAMODA, K. P.; GEORGE, S.; JOY, J. **Biodegradable blends of polyvinyl alcohol and starch: Effect of blending ratio on mechanical and thermal properties**. *Polymer Bulletin*, v. 77, p. 10, p. 5209-5229, 2020.

QUILLES-CARRILLO, L.; MONTANES, N.; JORDA-VILAPLANA, A.; BALART, R.; TORRES-GINER, S. **A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/ polylactide blends**. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2019, DOI: 10.1002/APP.47396

RABELLO, M. **“Aditivação de Polímeros”**, 2ª. Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2006.

RAHNAMA, M.; OROMIEHIE, A.; AHMADI, S.; GHASEMI, I. **Investigation of polyethylene-grafted-maleicanhydride presence as a compatibilizer on various properties of nanocomposite films based on polyethylene/ethylene vinyl alcohol/nanoclay**. *Polym. Adv. Technol.* 2017, 28 449–462

RAPP, P.; JONATHAN TIREAU, PIERRE-OLIVIER BUSSIERE, JEAN-MARC CHENAL, JEAN-LUC GARDETTE, SANDRINE THERIAS, LAURENT CHAZEAU. **Consequences of thermo-oxidative ageing on the microstructure and mechanical properties of blends of polyethylenes with different butene contents**. *Polymer Degradation and Stability*, 204, 2022, 110121

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; IQBAL, H. M. N.; HU, H. Synthesis and characterization of sustainable thermoplastic elastomers using epoxidized soybean oil and polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 45, p. 45407, 2017.

RATANAKAMNUAN, U., AHT-ONG, D.; **Photobiodegradation of Low-Density Polyethylene/Banana Starch Films**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2725–2736 (2006) © 2006 Wiley Periodicals, Inc.

ROCHA, J. L. et al. Use of EVOH in food packaging: a review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 12, p. 1-10, 2017.

RUDIN, A. **Polyethylene and Polypropylene**. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2014.

SAADE-CABALLERO, H.; MARTÍNEZ-COLUNGA, J. G. **Reactive extrusion process for the grafting of maleic anhydride onto linear low-density polyethylene with ultraviolet radiation**, Volume 113, Issue 5, Pages 3125-3129, 2009.

DUA, S.; KHATRI, H.; NAVEEN, J.; JAWAID, M.; JAYAKRISHNA, K.; NORRAHIM, M.N.F.; RASHEDI, A.; **Potential of natural fiber based polymeric composites for cleaner automotive component production -a comprehensive review**. *Journal of materials research and technology* 2023;25:1086 e1104

SALEHIYAN, R., BANDYOPADHYAY, J., RAY, S. S. **Mechanism of Thermal Degradation-Induced Gel Formation in Polyamide 6/Ethylene Vinyl Alcohol Blend Nanocomposites Studied by Time-Resolved Rheology and Hyphenated Thermogravimetric Analyzer Fourier Transform Infrared Spectroscopy Mass Spectroscopy: Synergistic Role of Nanoparticles and Maleic-anhydride-Grafted Polypropylene**. *ACS Omega* 2019, 4, 9569–9582

SANT'ANA, P.L., **Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, 2014. Sorocaba, 2014.

SAZALI, N.; IBRAHIM, H.; JAMALUDIN, A. S.; MOHAMED, M. A.; SALLEH, W. N. W.; ABIDIN, M. N. Z., **Degradation and stability of polymer: A mini review**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 788, 5th International Conference on Mechanical Engineering Research 2019 (ICMER 2019) 30 - 31 July 2019, Kuantan, Malaysia

SCHADE, H. **Polyethylene and Polypropylene Handbook: Polymers Properties and Applications**. 2nd ed. Munich: Hanser Publishers, 2015.

SILVA, A. B.; VIEIRA, A. C. M. **Polímeros e compósitos: Ciência e tecnologia**. São Carlos: EESC-USP, 2017.

SILVA, C. A. S., FIORELLI, J., NETO, B. B. F., & OLIVEIRA, R. V. UV degradation of low density polyethylene (LDPE) films used in greenhouses. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 77, p. 2, n. 132-139, 2020.

SILVA, J. R.; SANTOS, A. B.; MENDES, L. M.; ET AL. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Degraded PE-g-MA**. *Polymer Degradation and Stability*, 2018. v. 156, p. 198-205, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.08.023

SHANG, M. *et al.* **Hydrodynamics and dynamic capacity of cryogels produced with different monomer compositions**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 853, 2003.

SOEDA, Y.; MOROOKA, N.; HARA, Y.; TSOU, A. H.; **Laminate or thermoplastic polymer composition having low air permeability and pneumatic tire using same as inner liner, Patente: US8691373B2**, Disponível em: US8691373B2 - Laminate or thermoplastic polymer composition having low air permeability and pneumatic tire using same as inner liner - Google Patents, acessado em: Junho, 2023.

SMITH, J. M.; VERBEEK, J. R. C. **The relationship between morphology development and mechanical properties in thermoplastic protein blends**. *Advanced Polymer Technology*, 2018; 37: 1886-1896

SOMMER, J. U. **Handbook of Plastic Processes**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

SORRENTINO, A. *et al.* Production of plastic blends for food packaging with enhanced biodegradability properties. **Waste Management**, v. 80, p. 112-120, 2018.

SORRENTINO, A. Biodegradable polymeric blends based on poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) with enhanced hydrolytic degradation. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 616, 2018.

SHI, X. *et al.* Organic–inorganic hybrid materials based on SWCNTs functionalized with PE-g-AM and PLA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 26, p. 48652, 2020.

Technical **Data Sheet EVALTM F101A 32 mol% Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer**. <https://www.evalevoh.com>

Technical **Data Sheet Polietileno de Alta Densidade HS4506**. <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=26>

TOKORO, R. *et al.* Investigation of degradation mechanisms of EVOH in the presence of oxygen by ATR-IR and FT-IR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1469-1477, 2012.

TOKORO, R.; KATSURA, K.; NAKAGAWA, H. Oxidative degradation of ethylene-vinyl alcohol copolymer films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1799-1806, 2012.

TOKORO, A.; FURUKAWA, T.; FUJIMOTO, T.; OHSHIMA, M.; MIYOSHI, T. Hydrolysis behavior of ethylene-vinyl alcohol copolymers with different vinyl alcohol contents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 12, p. 2392-2397, 2012.

TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregados em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007, 19f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós Graduação em Ciências dos materiais e metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

TORRES-HUERTA, A.M.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M.A.; PALMA-RAMÍREZ, D.; FLORES-VELA, A.I.; CASTELLANOS-ALVAREZ, E.; DEL ANGEL-LÓPEZ, D.; **PREPARATION AND DEGRADATION STUDY OF HDPE/PLA POLYMER BLENDS FOR PACKAGING APPLICATIONS**. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 18, No. 1 (2019) 251-271

VALLIM, M. R., **Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pósconsumo em blendas com poliamida-6**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Tese (Doutorado).

VAN DER SCHUEREN, L. *et al.* EVOH-based multilayer films for food packaging. In: *Multilayer Flexible Packaging*. **Woodhead Publishing**, p. 185-219, 2016

VILLAR, M.A.; THOMAS, E.L.; ARMSTRONG, R.C. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. **Polymer**, v. 36, p. 1869, 1995.

WANG, H.; LI, L.; LI, J.; LI, H.; LI, J.; LI, Y. Effects of antioxidants on the oxidation degradation of high density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 74, p. 97-104, 2019.

WANG, H.; ZHAO, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, R.; SONG, L. Compatibility and thermal properties of high-density polyethylene/polyethylene glycol–glycidyl methacrylate blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 27, p. 47721, 2019.

WANG, J., LI, X., & LIU, S. **Influence of silica nanoparticles on thermal degradation behavior of polyethylene terephthalate.** *Journal of Applied.* (2019).

WANG, Q.; Qi, R.; Shen, Y.; Liu, Q.; Zhou, C. **Effect of High-Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride on the Morphology and Properties of (High-Density Polyethylene)/(Ethylene-Vinyl Alcohol) Copolymer Alloys.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 3220–3226 (2007) VC 2007 Wiley Periodicals, Inc.

WANG, Q.; ZHANG, Y.; HAN, X.; ZHOU, Y.; XUE, L. **Enhancing the compatibility and mechanical properties of PEAD/EVOH blends by utilizing reactive compatibilizers based on PEAD-g-MAH and EVOH-g-GMA.** *Polymer Engineering & Science*, v. 56, n. 9, p. 1036-1044, 2016.

WANG, S.; ZHANG, J.; LIU, L.; YANG, F.; ZHANG, Y. **Evaluation of cooling property of high density polyethylene (HDPE)/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143 (2015) 120–127

WANG, Y. *et al.* Degradation behavior and mechanism of ethylene-glycidyl methacrylate copolymer in water at different temperatures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 9, p. 47229, 2019.

WANG, Y. *et al.* Morphology and properties of blends of poly(lactic acid) and polybutene-1 with the same melting point. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 3, p. 49744, 2021.

WEI, Q.; CHIONNA, D.; PRACELLA, M. **Reactive Compatibilization of PA6/LDPE Blends with Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, p. 777–786, 2005.

H. WEN, H. LI, S. XU, S. XIAO, H. LI, S. JIANG, L. AN, Z. WU, **Shear effects on crystallization behavior of poly(ethylene-co-octene) copolymers,** *J. Polym. Res.* 19 (2012).

WENG, Y. X. *et al.* Interface design of immiscible poly (lactic acid) /low-density polyethylene blend: Effect of polyethylene-graft-maleic anhydride. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 17, p. 44634, 2017.

WILSON A.; LOPES E.; FASCIO, M.. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

WHITE, J. L.; CHOI, D.; **Polyolefins Processing, Structure Development and Properties**. Munich: Hanser Publishers, 2005.

WU, G. *et al.* Polyethylene-graft-maleic anhydride modified polypropylene/hydroxyapatite composite with improved properties for bone repair. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 32, n. 3, p. 30, 2021.

WU, Y. *et al.* Preparation of maleic anhydride-grafted low-density polyethylene and its effect on the properties of poly (lactic acid)/low-density polyethylene blend. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 58, n. 7, p. 697-706, 2019.

WUNDERLICH B, BAUR H. **Heat capacities of linear high polymers**. **Adv Polym Sci** 1970;7:151. 50 N. Alipour *et al.* / *European Polymer Journal* 64 (2015) 36–51

XIONG, C. *et al.* Synthesis and characterization of polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA) for use as a compatibilizer in polypropylene/polyamide 6 blends. **RSC Advances**, v. 7, n. 56, p. 35331-35338, 2017.

YANG, Q. *et al.* Enhanced interfacial interaction and mechanical properties of polystyrene/poly (lactic acid) blends via in situ forming of polyethylene-graft-maleic anhydride. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 35, p. 49086, 2020.

YAN, D.; WANG, R. A compatibilizer of high-performance polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-AMH) for PBT/PE blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 56, n. 5, p. 441-452, 2017.

Yildirim, M., & Kaynak, C. (2019). **Thermal degradation and color stability of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomers**. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(7), 47163.

ZHANG, J. *et al.* A Review on Application of Plastics in Automobile. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1134, 2021.

ZHAO, Y.; LU, Z.; YAO, H.; ZHANG, J.; YUAN, X.; CUI, Y.; NIE, Y. **Development and mechanical properties of HDPE/PA6 blends: Polymer-blend geocells**. *Geotextiles and Geomembranes* Volume 49, Issue 6, December 2021, Pages 1600-1612

ZHU, J. *et al.* Preparation and characterization of biodegradable composites based on polybutylene adipate-co-terephthalate, polylactide, and cellulose nanocrystals with polyethylene-graft-maleic anhydride as a coupling agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 22, p. 47412, 2019.

ZHU, X. *et al.* Toughened Polycarbonate/Polyamide Blends Using Reactive Core-Shell Particles. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 958, 2021.

XU, Y.; CAO, H.; CHEN, H.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Y. Effect of blending ratio on the structure and properties of PEAD/EVOH blends. **Polymer Testing**, v. 74, p. 332-337, 2019.

## APÊNDICE A – CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES

### - Publicação em revista A4 de abrangência internacional



**Degradação termo-oxidativa em blendas poliméricas de PEAD/EVOH/PE-g-AM aplicadas na indústria automotiva**

**Thermo-oxidative degradation in polymer blends of HDPE/EVOH/PE-g-AM applied in the automotive industry**

DOI: 10.55905/oeiv21n8-011

Recebimento dos originais: 10/07/2023  
Aceitação para publicação: 07/08/2023

**Jardel Jackson de Oliveira Silva**  
Doutorando em Engenharia Mecânica  
Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)  
Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife - PE,  
CEP: 50670-901  
E-mail: jardel.silva@ufpe.br

**Grazielle Rozendo Cerqueira**  
Doutoranda em Ciências de Materiais  
Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)  
Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife - PE,  
CEP: 50670-901  
E-mail: grazielle.rozendo@ufpe.br

**Carolina Liparelli Morelli**  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)  
Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)  
Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife - PE,  
CEP: 50670-901  
E-mail: carolina.morelli@ufpe.br

**Kleber Gonçalves Bezerra Alves**  
Doutor em Ciência de Materiais  
Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)  
Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife - PE,  
CEP: 50670-901  
E-mail: kleber.gbalves@ufpe.br

Page 7943

REVISTA OBSERVATORIO DE LA ECONOMIA LATINOAMERICANA, Curitiba, v.21, n.8, p. 7943-7964, 2023.

### - Trabalho apresentado no 24° CBECIMAT



**24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**  
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia - SP - Brasil

**MD011**

Certificamos que o trabalho **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE UMA BLENDA POLIMÉRICA DE PEAD E CO-POLÍMERO DE ETILENO-ÁLCOOL (EVOH)** do autor(a) Oliveira Silva, J.J.; Alves, K.G.B.; Morelli, C.L. foi apresentado na forma de poster por Jardel Jackson de Oliveira Silva no 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2022, em Águas de Lindóia - SP - Brasil.

[OLATIN] Decisão editorial Exibir Calcular entrada

Editor - revista@observatorioeolatinamericano.com  
para mim, Grazielle, Carolina, Kleber

11:26 (há 8 horas)

Oi,

Após seu trabalho ser analisado pelos nossos revisores externos, tivemos um parecer **POSITIVO** para publicação do artigo. Mesmo que o artigo já tenha sido submetido na plataforma, pedimos que espere um e-mail fique responsável pelo envio do arquivo final por e-mail, para que possamos dar continuidade ao processo de publicação.

- O artigo deve conter no máximo 20 laudas e 8 autores. Caso estes limites sejam ultrapassados, colaremos uma base extra.
- Idiomas permitidos: Português, Inglês e Espanhol;
- Fonte Arial, tamanho 12, espaçamento entre linhas 1.5;
- As Figuras e Tabelas devem corresponder ao texto, editável, em fonte 10, tanto pelo conteúdo quanto pelo título (que deve aparecer logo acima dos elementos gráficos) e fonte (que deve aparecer logo abaixo do elemento gráfico);
- Título em português, inglês ou espanhol, no início do arquivo, com fonte 14;
- Resumo acompanhado de palavras chave, com espaçamento simples, logo abaixo do título;

- Artigo publicado em revista A2 de abrangência internacional

Materials Research 2023, 26(suppl 1):e20220524  
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0524>



#### Substrate Coating Produced via Additive Manufacturing with Conducting Polymers: Assessment in The Development of Electrodes

José Victor B. D. Silveira<sup>a</sup>, Maurício F. de Aguiar<sup>a</sup>, Jardej J. O. Silva<sup>a</sup>, Celso P. de Melo<sup>a</sup>,

César A. S. Andrade<sup>a</sup>, Alberto G. Silva-Junior<sup>a</sup>, Helinando P. de Oliveira<sup>a</sup>, Kleber G. B. Alves<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

<sup>b</sup>Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

<sup>c</sup>Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Bioquímica e Biofísica, 50670-420, Recife, PE, Brasil.

<sup>d</sup>Universidade Federal do Vale do São Francisco, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, 48902-300, Juazeiro, BA, Brasil.

Received: December 06, 2022; Revised: May 17, 2023; Accepted: June 19, 2023

The production of conductive and organic devices from a 3D printer represents a promising strategy for several areas. In particular, the synthesis of polypyrrole-coated acrylonitrile butadiene styrene (ABS) composites can be considered an important step to produce conductive supports for 3D printing. Herein, it is reported the production of ABS samples through the additive manufacturing process (3D printing) accordingly to the Fused Deposition Modeling (FDM) method. The hydrophilic behavior was controlled by the surface treatment using air plasma for the following step of coating with polypyrrole (PPy) via an *in situ* polymerization, using two different oxidants: ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) and ammonium persulfate (APS). The chemical, optical, surface, and electrical properties of these materials were characterized through Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurements, cyclic voltammetry, Scanning Electron Microscopy (SEM), 4-probe electrical measurement, and mechanical tensile testing. The ABS/PPy (FeCl<sub>3</sub>) composite exhibited a low electrical contact resistance and better performance for applications that require electrodes with a good conductance level.

- Artigo publicado em revista A2 e apresentado em congresso internacional



DOI:10.26678/abcm.cobem2019.cob2019-2368Corpus ID: 214402380

### Influence of the Shot Peening Process on the Residual Tension and Microhardness Profiles in Automotive Gears

- Livro publicado em editora de abrangência internacional



**Título:** Shot peening: Breve explanação entre tensão residual e microdureza

**Editora :** Novas Edicoes Academicas (27 julho 2018)

**Idioma :** Português

**Capa comum :** 100 páginas

**ISBN-10 :** 6139645972

**ISBN-13 :** 978-6139645978

**Dimensões :** 15.01 x 0.58 x 22 cm