

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

Poliana Silva Lima

**COMPÓSITOS PEAD/QUITOSANA PREPARADOS POR FUSÃO. INFLUÊNCIA
DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE E DE ANTIOXIDANTES**

Campina Grande – PB
2017

Poliana Silva Lima

**COMPÓSITOS PEAD/QUITOSANA PREPARADOS POR FUSÃO. INFLUÊNCIA
DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE E DE ANTIOXIDANTES**

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

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva.

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732c Lima, Poliana Silva.
Compósitos PEAD/quitosana preparados por fusão : influência do teor de compatibilizante e de antioxidantes / Poliana Silva Lima. – Campina Grande, 2017.
123 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo, Prof^ª. Dr^ª. Suédina Maria de Lima Silva".
Referências.

1. Compósito. 2. PEAD. 3. Quitosana. 4. Compatibilizante. 5. Antioxidante. I. Canedo, Eduardo Luis. II. Silva, Suédina Maria de Lima. III. Título.

CDU 678.742.2 (043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenharia de Materiais pela UFCG (2011)
- Licenciatura em Química pela UEPB (2015)
- Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013)

Poliana Silva Lima

**COMPÓSITOS PEAD/QUITOSANA PREPARADOS POR FUSÃO. INFLUÊNCIA
DO TEOR DE COMPATIBILIZANTE E DE ANTIOXIDANTES**

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

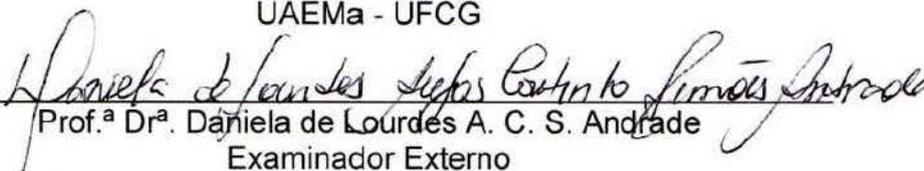
Aprovado em: 21 / 08 / 2017



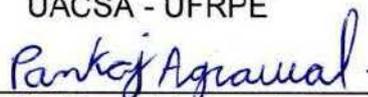
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo
Orientador
UAEMa - UFCG



Prof.^a Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Co-Orientadora
UAEMa - UFCG



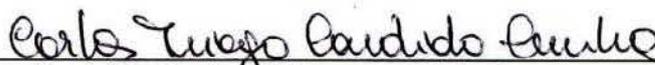
Prof.^a Dr.^a Daniela de Lourdes A. C. S. Andrade
Examinador Externo
UACSA - UFRPE



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
PPG-CEMat - UFCG



Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho
Examinador Interno
UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMa - UFCG

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de mencionar o meu orientador Eduardo Luis Canedo, pelos ensinamentos ministrados, e a minha co-orientadora Suédina Maria de Lima Silva, a quem agradeço sua disponibilidade para ajudar-me em tudo aquilo que necessitava do ponto de vista técnico-científico.

Aos meus pais, José Silva e Josefa Silva por me proporcionar o acesso aos estudos e aos meus familiares Severina Evangelista, Maria Hozanete Lima e João Lima pelo carinho e motivação.

Ao meu esposo Hélio Lima, pelo companheirismo em todos os momentos.

Ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes; a secretária Lúcia Márcia Donato Quirino e ao secretário José André da Costa, pelos serviços prestados.

Aos colegas Kaline Moraes, Daniela Andrade, Maria Vitorino, Vithória Duarte, João Emídio da Silva Neto, Pankaj Agrawal, Rômulo Charles e Emanuel Pereira pelo tempo disponibilizado para a realização de algumas análises e por ensinar-me a usar os equipamentos.

Aos amigos especiais, pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada: Maria, Juliana, Ruth e Francisco Nilson.

A professora Laura Hecker de Carvalho por disponibilizar os equipamentos para a condução da parte experimental da pesquisa.

Ao professor Marcus Vinicius Lia Fook por permitir o uso dos equipamentos do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais - CERTBIO para as caracterizações necessárias.

Ao professor Miguel Ángel López Manchado pela a oportunidade de realizar alguns ensaios complementares da pesquisa no Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC/Madri e ao seu grupo de pesquisa pelo apoio pessoal e acadêmico.

A BRASKEM pela doação do polímero empregado nesta pesquisa

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelas oportunidades acadêmicas adquiridas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro por meio da concessão da bolsa de pesquisa.

Finalmente, agradeço a Deus por ter me dado sabedoria de conduzir os estudos realizados.

RESUMO

Este trabalho envolve a preparação e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e quitosana compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maleico e aditivados com os antioxidantes butilhidroxianisol e butilhidroxitolueno. Os compósitos foram preparados em um misturador interno para avaliação das suas características reológica, morfológica, térmica e mecânica. De acordo com os resultados de reometria, com a incorporação da quitosana ao PEAD, mesmo nos teores mais elevados (25%), não se observou indícios de degradação durante o tempo (10 min) e temperatura (180°C) de processamento, indicando que os compósitos são termicamente estáveis. Porém, a viscosidade do PEAD aumentou com a presença da quitosana e este aumento foi mais significativo com a adição do agente compatibilizante, devido a maior interação entre as fases conforme morfologia observada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com os dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC), as transições térmicas e a cristalinidade do PEAD não foram alteradas significativamente com a incorporação da quitosana, do compatibilizante e dos antioxidantes. A análise termogravimétrica evidenciou que a estabilidade térmica do PEAD tende a diminuir com a incorporação da quitosana. Por outro lado, os compósitos preparados na presença dos antioxidantes apresentaram uma melhor estabilidade térmica. Quanto às propriedades mecânicas em tração observou-se uma tendência de aumento do módulo elástico e a não variação da resistência à tração quando comparadas ao PEAD puro. Por outro lado, houve uma redução considerável do alongamento na ruptura. Com relação à resistência ao impacto verificou-se uma tendência à diminuição com a incorporação da quitosana e compatibilizante. A incorporação dos antioxidantes não alterou o comportamento mecânico das amostras preparadas. Com base nestes resultados fica evidenciado que as características reológicas, estabilidade térmica e resistência mecânica do PEAD, praticamente, não foram afetadas pela presença da quitosana e que a incorporação dos antioxidantes resultou em um aumento da estabilidade térmica do PEAD. Portanto, a condução deste trabalho mostra que os compósitos preparados podem ser promissores para a preparação de embalagens ecologicamente corretas, empregando equipamentos e processos da indústria de embalagens de PEAD.

Palavras-chave: Compósito. PEAD. Quitosana. Compatibilizante. Antioxidante.

ABSTRACT

This work involves the preparation and characterization of high density polyethylene (HDPE) composites and chitosan, compatibilized with polyethylene grafted with maleic anhydride and additivated with the antioxidants butylhydroxyanisole and butylhydroxytoluene. The composites were prepared in an internal mixer to evaluate their rheological, morphological, thermal and mechanical characteristics. According to the results of rheometry, with the incorporation of chitosan to HDPE, even at the highest levels (25%), no evidence of degradation was observed during the processing time (10 min) and temperature (180°C), indicating that the composites are thermally stable. However, the viscosity increased with the presence of chitosan and this increase was more expressive with the addition of the compatibilizing agent, due to the greater interaction between the phases, as suggested by the morphology observed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Differential scanning calorimetry (DSC) showed that thermal transitions and crystallinity were not significantly altered with the incorporation of chitosan, compatibilizer and antioxidants. The thermogravimetric analysis (TGA) showed that the thermal stability of HDPE decreases slightly with the incorporation of chitosan. However, the composites prepared in the presence of the antioxidants showed a better thermal stability. As for the tensile mechanical properties, there was a slight increase of the elastic modulus and no change of tensile strength, when compared to neat HDPE. On the other hand, there was a considerable reduction of elongation at break. Regarding the impact resistance, a tendency to decrease with the incorporation of chitosan and compatibilizer was observed. The incorporation of the antioxidants did not alter the mechanical behavior of the samples tested. Based on these results it is evident that the rheological characteristics, thermal stability and mechanical resistance of HDPE were very slightly affected by the presence of chitosan, and that the incorporation of the antioxidants resulted in an increase in the thermal stability of HDPE. Therefore, this work shows that HDPE/chitosan composites may be appropriate to prepare eco-friendly films using conventional HDPE industrial equipment and processes.

Keywords: Composite. Chitosan. HDPE. Compatibilizer. Antioxidant.

PUBLICAÇÕES DA TESE

LIMA, P. S.; BRITO, R. S. F.; SANTOS, B. F.; TAVARES, A. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CANEDO, E. L.; LIMA, S. M. S. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, vol. 32, n^o 4, p. 775-787, 2017.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S. F.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CANEDO, E. L.; LIMA, S. M. S. **Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade e Quitosana Tratados com Polietileno Modificado**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21^o CBECiMat). Cuiabá-MT, 09 a 13 de novembro de 2014.

BRITO, R. S. F.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CANEDO, E. L.; LIMA, S. M. S. **Influência do Teor de Quitosana na Processabilidade e Cristalinidade do Polietileno De Alta Densidade**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21^o CBECiMat). Cuiabá-MT, 09 a 13 de novembro de 2014.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S. F.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CANEDO, E. L.; LIMA, S. M. S. **Processabilidade de Compósitos Pead/Quitosana. Efeito do Polietileno Enxertado com Anidrido Maleico**. In: XIV Latin American Symposium on Polymers (XIV SLAP). Porto de Galinhas-PE, 12 a 16 de outubro de 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de um compósito polimérico.	20
Figura 2 - Tipos de materiais compósitos: (a) reforçado com partículas dispersas, (b) reforçado com fibras descontinuas (alinhadas), (c) reforçado com fibras descontinuas (aleatórias), (d) reforçado com fibras contínuas (alinhadas), (e) reforçado com fibras contínuas (alinhados com ângulo de orientação de 0°-90°) e (f) reforçados com fibras contínuas (orientação angular multidirecional).	21
Figura 3 - Representação esquemática da polimerização PEAD.	24
Figura 4 - Estrutura da quitina e da quitosana.	27
Figura 5 - Regiões interfaciais em compósitos com fibra de vidro.	30
Figura 6 - Estrutura molecular do anidrido maleico.	31
Figura 7 - Estrutura do polietileno funcionalizada com anidrido maleico.	32
Figura 8 - Modelo da reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-g-MA.	33
Figura 9 - Atuação genérica de antioxidante primário onde: $POO\bullet$ e $P\bullet$ radicais livres, AH antioxidantes com átomo de hidrogênio ativo e $X\bullet$ radical inerte.	34
Figura 10 - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.	34
Figura 11 - Mecanismos de dispersão e distribuição em mistura.	35
Figura 12 - Parâmetros de processos e dos materiais que influenciam na dispersão de partículas em polímeros.	36
Figura 13 - Seção transversal de um misturador interno de laboratório.	37
Figura 14 - Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório.	38
Figura 15 - Rotores tipo roller para misturadores internos de laboratórios.	38
Figura 16 - Típico gráfico do torque-tempo no misturador interno, referente às quatro etapas de processamento.	39
Figura 17 - PEAD na forma de grânulo.	47
Figura 18 - Quitosana na forma de pó.	47
Figura 19 - Estrutura química do compatibilizante.	48
Figura 20 - Representação dos dados gerados a partir do programa INTEGRAL.	54
Figura 21 - Fluxograma esquemático: desenvolvimento dos compósitos.	56

Figura 22 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).....	58
Figura 23 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos PEAD/Q no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 2-10 min (c).....	59
Figura 24 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento de PEAD e os compósitos PEAD/C/Q no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 2-10 min (c).....	60
Figura 25 - Torque a 180°C (Z^*) como função do tempo no intervalo 9-10 min para as blendas PEAD/PE-g-MA (a) e os compósitos PEAD/quitosana sem (b) e com (c) compatibilizante. Símbolos: valores calculados com a Eq. 15 – um ponto de cada dois; linhas retas horizontais valores médios (Tabela 5).....	63
Figura 26 - Comparação do torque corrigido terminal mostrando o efeito da adição de compatibilizante, carga, e carga + compatibilizante.....	66
Figura 27 - Razão compósito/matriz do torque corrigido terminal versus fração volumétrica de carga para os compósitos PEAD/quitosana compatibilizados com PE-g-MA. A linha corresponde ao modelo Krieger-Dougherty.....	68
Figura 28 - Módulos de armazenamento (G') e de perdas (G'') em cisalhamento como funções da frequência às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.....	69
Figura 29 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.....	71
Figura 30 - Viscosidade reduzida ($y = \eta/a_T$) como função da taxa de cisalhamento reduzida ($x = \dot{\gamma} \cdot a_T$) para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.....	74
Figura 31 - Primeiro coeficiente das tensões normais (ψ_1) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/ 25%	

PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.....	76
Figura 32 - Razão de tensões normais/cisalhamento (S) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/ 25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.....	77
Figura 33 - Fluxo de energia (acima) e temperatura (abaixo) versus tempo para amostras: PEAD, PE-g-MA e quitosana.....	79
Figura 34 - Curvas de DSC da Taxa de Cristalização: PEAD, PE-g-MA, dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, no resfriamento.....	80
Figura 35 - Curvas de DSC da taxa de fusão: PEAD, PE-g-MA, PEAD/C e dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, no segundo aquecimento.	82
Figura 36 - Curva termogravimétrica da quitosana.	85
Figura 37 - Curva termogravimétrica para o PEAD.....	86
Figura 38 - Curvas termogravimétricas para o PEAD, PE-g-MA e PEAD/C.....	86
Figura 39 - Curvas termogravimétricas para as composições PEAD/Q e PEAD/C/Q.....	87
Figura 40 - Curva termogravimétrica para o: PEAD/C25/Q25.....	89
Figura 41 - Microscopias ópticas dos filmes de: PEAD, PEAD/Q e PEAD/C/Q.....	92
Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV: PEAD e PEAD/Q e PEAD/C/Q, fraturado com nitrogênio, ampliação 200x.....	94
Figura 43 – Representação esquemática da interação entre a quitosana e o PE-g-MA.....	95
Figura 44 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C, PEAD/C/BHA no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).	97
Figura 45 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C, PEAD/C/BHT no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).	97
Figura 46 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos de PEAD/C/Q e PEAD/C/Q/BHA no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c). ...	98

Figura 47 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos de PEAD/C/Q e PEAD/C/Q/BHT no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c). ...	99
Figura 48 - Torque a 180°C (Z*) como função do tempo no intervalo 9-10 min: (a) para o PEAD e as blendas PEAD/C sem o com BHA (b) e os compósitos PEAD/C/Q sem e com BHA (c) e com (c) o PEAD e as blendas PEAD/C sem e com BHT e (d) compósitos PEAD/C/Q sem e com BHT.	100
Figura 49 - Curvas de DSC da Taxa de Cristalização: PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante, no resfriamento.	102
Figura 50 - Curvas de DSC da taxa de fusão: PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante, no segundo aquecimento.	103
Figura 51 - Curvas termogravimétricas: PEAD/C sem e com antioxidante.	105
Figura 52 - Curvas termogravimétricas: a) do PEAD/C/Q sem e com antioxidante e b) ampliação.	105
Figura 53 - Curva tensão versus deformação: do PEAD, PEAD/Q e PEAD/Q/C sem e com antioxidante.	107
Figura 54 - Propriedades mecânicas: a) Módulo Elástico, b) Resistência a Tração e c) Alongamento na ruptura das blendas PEAD/C, dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q sem e com antioxidantes.	110
Figura 55 - Resistência ao impacto das blendas PEAD/C, dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q sem e com antioxidantes.	112
Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV: PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10, fratura de impacto, ampliação 200x.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAD.....	25
Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do BHA e do BHT.....	48
Tabela 3 - Composição e codificação das amostras.....	49
Tabela 4 - Valor da densidade dos materiais na temperatura de processamento de 180 °C.....	49
Tabela 5 - Temperatura e torque médio no intervalo 9-10 min.....	64
Tabela 6 - Diferenças de torque médio corrigido no intervalo 9-10 min.....	65
Tabela 7 - Dados usados na correlação do torque reduzido.....	67
Tabela 8 - Parâmetros da correlação da viscosidade ($T_0 = 180^{\circ}\text{C}$).....	74
Tabela 9 - Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PEAD, PE-g-MA, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q, no resfriamento.....	81
Tabela 10 - Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PEAD, PE-g-MA, PEAD/C e os compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, segundo aquecimento.....	83
Tabela 11 - Dados da curva termogravimétrica da quitosana.....	85
Tabela 12 - Dados das curvas termogravimétricas: PEAD, PE-g-MA e PEAD/C.....	87
Tabela 13 - Porcentagem das perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q.....	88
Tabela 14 - Porcentagem das perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q/C.....	89
Tabela 15 - Temperatura e torque médio no intervalo 9-10 min das composições com e sem antioxidantes.....	101
Tabela 16 - Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PEAD, PEAD/C sem e com antioxidante, no resfriamento.....	103
Tabela 17 - Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem com antioxidante, segundo aquecimento.....	104
Tabela 18 - Porcentagem das perdas de massa obtidas das curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q/C.....	106
Tabela 19 - Propriedades mecânicas do PEAD, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas:

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATG - Análise Termogravimétrica
BHA - Butil Hidroxi Anisol
BHT - Butil Hidroxi Tolueno
C - Compatibilizante PE-g-MA
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MO - Microscopia Óptica
P - PEAD
PC - PEAD/C
PCQ - PEAD/C/Q
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PE-g-MA - Polietileno Enxertado com Anidrido Maleico
Q - Quitosana
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

Símbolos:

ρ_c - Densidade da fase cristalina
 ρ_a - Densidade da fase amorfa
 X_c - Grau de cristalinidade
 f - Fator de enchimento
 m - Massa da batelada
 ρ - Densidade do material na temperatura de processamento
 f - Fator de preenchimento
 V_f - Volume livre da câmara de processamento

ϕ - Fração volumétrica
 w - Fração mássica de quitosana
 Z^* - Torque corrigido
 Z - Torque real
 T - Temperatura real
 T^* - Temperatura de referência
 \bar{T} - Temperatura real média
 \bar{Z} - Torque real médio
 $\overline{Z^*}$ - Torque corrigido médio
 $\overline{Z^*_{PEAD/C/Q}}$ - Torque corrigido médio PEAD/C/Q
 $\overline{Z^*_{PEAD/C}}$ - Torque corrigido médio PEAD/C
 G' - Módulo de armazenamento
 G'' - Módulo de perda
 η_0 - Viscosidade
 ΔT_c - Intervalo da temperatura de cristalização
 T_c - Temperatura pico de cristalização
 ΔH_c - Entalpia de cristalização
 $c_{m\acute{a}x.}$ - Taxa máxima de cristalização ou fusão
 $\Delta T_{1/2}$ - Largura do pico de cristalização ou fusão a metade da altura
 $\tau_{1/2}$ - Tempo para 50% cristalização ou fusão
 ΔT_m - Intervalo da temperatura de fusão
 T_m - Temperatura pico de fusão
 ΔH_m - Entalpia de fusão;
 T_i - Temperatura inicial
 T_f - Temperatura final
 $T_{1/2}$ - Temperatura média de pico
 ΔM - Perda de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Compósitos Poliméricos	20
2.2	Polietileno	22
2.2.1	Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	24
2.2.1.1	Aplicação do PEAD	26
2.3	Quitosana	26
2.3.1	Estrutura da Quitosana	27
2.3.2	Aplicação da Quitosana	29
2.4	Adesão Interfacial	30
2.4.1	Compatibilizantes	31
2.5	Antioxidantes	33
2.6	Processamento	35
2.7	Misturador Interno	37
2.8	Revisão Bibliográfica Específica	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Materiais	47
3.2	Metodologia	48
3.2.1	Cálculo de Massa da Batelada	48
3.2.2	Preparação dos Compósitos	50
3.2.3	Moldagem das Amostras	51
3.2.4	Caracterização das amostras	51
3.2.4.1	Reometria de Torque	51
3.2.4.2	Reometria de Placas Paralelas	51
3.2.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	52
3.2.4.4	Análise Termogravimétrica	54
3.2.4.5	Microscopia Óptica	54
3.2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
3.2.4.7	Propriedades Mecânicas	55
3.2.5	Fluxograma	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Compósitos PEAD/Quitosana	57

4.1.1	Caracterização Reológica	57
4.1.1.1	Reometria de Torque	57
4.1.1.2	Reometria de Placas Paralelas	68
4.1.2	Caracterização Térmica	78
4.1.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial	78
4.1.2.2	Análise Termogravimétrica	84
4.1.3	Caracterização Morfológica	90
4.1.3.1	Microscopia Óptica	90
4.1.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	92
4.2	Compósitos PEAD/Quitosana/Antioxidantes	96
4.2.1	Caracterização Reológica	96
4.2.1.1	Reometria de Torque	96
4.2.2	Caracterização Térmica	101
4.2.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial	101
4.2.2.2	Análise Termogravimétrica	105
4.2.3	Caracterização Mecânica	107
4.2.3.1	Propriedades Mecânicas Sob tração	107
4.2.3.2	Resistência ao Impacto	111
5	CONCLUSÃO	114
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
	ANEXOS	123

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um material versátil que oferece uma alta relação custo/benefício em comparação com outros polímeros e materiais alternativos, como vidro, metal ou papel. Amplamente utilizado para aplicações de curto prazo, como filmes orientados biaxialmente para embalagens, garrafas moldadas por sopro, sacos de transporte, material de embalagem de alimentos e assim por diante (Peacock, 2000; Vasile, Cornelia e Pascu, 2005; Malpass, 2010). Embora o PEAD possa oferecer uma combinação de características adequadas para várias aplicações, como bom fluxo, boa estabilidade térmica e excelente resistência química, este polímero se decompõe muito lentamente em ambientes naturais. Por isso, é uma fonte de poluição e preocupação social quando disposto como resíduos sólidos, além disso, as embalagens PEAD têm baixas atividades antimicrobianas e antifúngicas (Lima *et al.*, 2017).

A incorporação de enchimentos oriundos de recursos renováveis como aditivos funcionais tais como: quitosana, amido, celulose e seus derivados, em polímeros sintéticos têm sido relatado em muitas publicações e vem sendo considerada uma das melhores rotas para a preparação de novos materiais com propriedades melhoradas no que diz respeito à: biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e antifúngica (Ismail *et al.*, 2011).

Entre os polímeros naturais existentes, a quitosana é de grande interesse devido a sua abundância, baixo custo, atividade antimicrobiana e antifúngica, além de ser biodegradável e não tóxica (Aider, 2010). Proveniente da reação termoquímica alcalina de desacetilação parcial da quitina, oriunda da maior fração dos exoesqueletos de crustáceos, tais como, caranguejo, camarão e lagosta (Salmah e Azieyanti, 2011), esse polímero natural tem sido misturado com polímeros sintéticos, uma vez que sua alta sensibilidade à umidade limita a sua aplicação para embalagens.

Contudo, as matrizes sintéticas, particularmente as poliolefinas (matrizes poliméricas hidrofóbicas) repelem os sítios polares da quitosana, resultando em materiais com baixa interação na região interfacial (Mir *et al.*, 2011). Para atenuar a questão da interação interfacial entre poliolefinas/quitosana muitos pesquisadores tem feito uso de compatibilizantes (Salmah e Azieyanti, 2011; Sunilkumar *et al.*, 2012; Martínez-Camacho *et al.*, 2013; Reesha *et al.*, 2015).

Embora estudos sobre compósitos poliolefinas/quitosana, preparados por fusão, tenham sido conduzidos (Husseinsyah *et al.*, 2011; Mir *et al.*, 2011; Amri *et al.*, 2012; Sunilkumar, M. *et al.*, 2012; Martínez-Camacho *et al.*, 2013; Quiroz-Castillo *et al.*, 2014; Reesha *et al.*, 2015) são poucas as publicações que tratam das características reológicas dos mesmos (Mir *et al.*, 2011; Vasile, C *et al.*, 2014). Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura abordando o uso combinado de compatibilizante e antioxidante para preparação desses compósitos.

Neste estudo, compósitos de PEAD/quitosana compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maleico e aditivados com antioxidantes foram preparados, por fusão, visando desenvolver uma formulação capaz de ser produzida em escala industrial com os mesmos equipamentos e condições de processamento utilizadas na produção de embalagens de PEAD. Avaliou-se a influência do uso combinado de compatibilizante e antioxidante nas características reológicas, morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos preparados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Compósitos Poliméricos

Compósitos poliméricos são conhecidos tradicionalmente pela combinação de dois ou mais materiais distintos. Possuem uma estrutura multifásica: a fase contínua ou matriz representada pelo polímero em maior proporção e a fase dispersa representada pelas cargas reforçantes ou não, em menor quantidade (Marinucci, 2011). A Figura 1 apresenta um esquema básico de classificação dessas fases

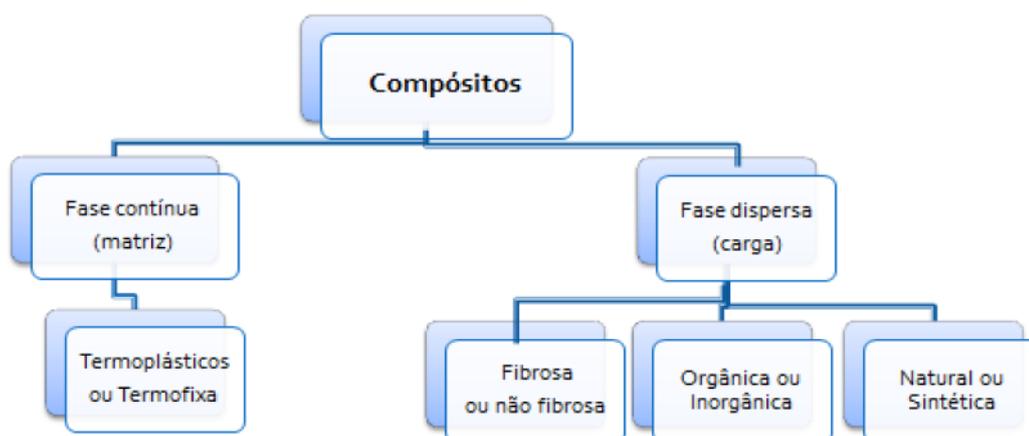


Figura 1 - Componentes de um compósito polimérico (Rabello, 2000).

A fase contínua representada pelas matrizes poliméricas, podem ser classificadas como termofixas (epóxi, poliéster, fenólico, silicone, poliamida, etc.) ou termoplásticas (polietileno, poliestireno, nylons, policarbonato, etc.) sendo essas as mais utilizadas devido ao custo moderado de produção, associado a uma fácil processabilidade, boa resistência química e baixa densidade. A fase dispersa, constituída pelas cargas, reforçantes ou não, são infusíveis e insolúveis e podem ser do tipo fibras sintéticas (vidro, carbono, aramida, etc), fibras naturais (sisal, rami, juta, algodão, etc.) ou partículas (argila, mica carboneto de tungstênio, titânio, carboneto, etc) (Carvalho *et al.*, 2013).

A terminologia utilizada neste assunto é bastante variada e tradicionalmente costuma-se fazer uma diferenciação entre recheio, que usualmente é um material para enchimento sem funções técnicas mais precisas, e reforço considerado um

material em forma de fibra ou placas que melhora as propriedades mecânicas do polímero. Com a evolução dos estudos percebeu-se que muitas cargas minerais também atuavam como um reforço para os polímeros. De acordo com a capacidade de reforço pode-se qualificar como: carga ativa (ou reforçante) e carga inerte (ou de enchimento). Referente principalmente a forma física adotou-se uma classificação como descrita abaixo (Rabello, 2000):

- a) carga fibrosa, que utiliza a razão de aspecto que considera a relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo (L/D);
- b) carga não fibrosa (ou particulada), podendo ser em forma de escama ou de partículas mais ou menos anisométricas.

Em geral, os compósitos podem ser classificados como: compósitos reforçados por fibras e compósitos reforçados por partículas, a Figura 2 ilustra um esquema de distribuição e formato das fibras e partículas nos compósitos (Carvalho *et al.*, 2013)

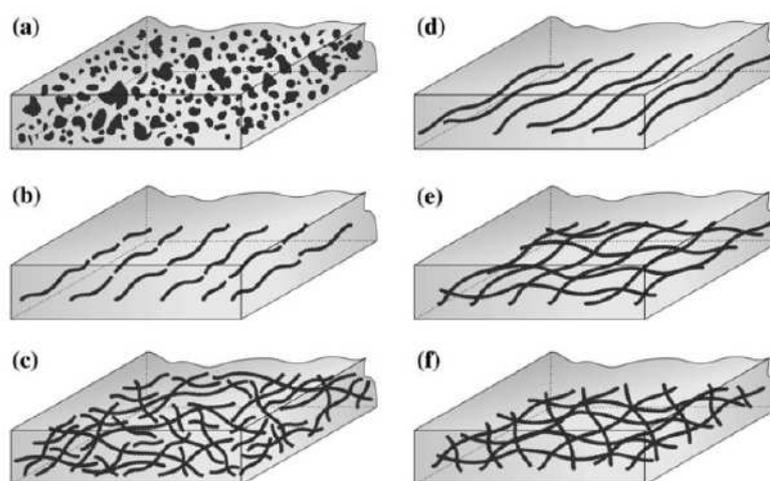


Figura 2 - Tipos de materiais compósitos: (a) reforçado com partículas dispersas, (b) reforçado com fibras descontinuas (alinhadas), (c) reforçado com fibras descontinuas (aleatórias), (d) reforçado com fibras contínuas (alinhadas), (e) reforçado com fibras contínuas (alinhados com ângulo de orientação de 0° - 90°) e (f) reforçados com fibras contínuas (orientação angular multidirecional) (Carvalho *et al.*, 2013).

A orientação do reforço no compósito afeta a isotropia de alguns sistemas. O compósito comporta-se como um material isotrópico, cujas propriedades são independentes da direção, quando o reforço está na forma de partículas, com todas as dimensões aproximadamente iguais. Há, entretanto processos nos quais a

orientação da fibra faz com que o material se comporte anisotropicamente, por exemplo, quando utilizam fibras contínuas (Marinucci, 2011).

As propriedades finais requeridas em um compósito dependem das características individuais dos seus constituintes (matriz e fase dispersa), da concentração relativa e geometria da fase dispersa (partículas ou fibras), da eficiência do processo de preparação (dispersão e distribuição da carga) e da interação entre as fases. A interação química entre a matriz e a carga determinará as propriedades mecânicas do compósito. O objetivo é alcançar melhores propriedades para uma determinada aplicação, a saber: na indústria aeroespacial, subaquática, biomédica, automotiva, bem como equipamentos esportivos de alta tecnologia (Callister, 2006; Carvalho *et al.*, 2013).

2.2 Polietileno

Dentre as poliolefinas, o polietileno se destaca por possuir a estrutura química mais simples, constituída pela repetição da unidade $-\text{CH}_2-$ (massa molar 14 g/mol). O nome polietileno deriva do monômero utilizado na sua síntese, o gás etileno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (Peacock, 2000; Beach e Kissin, 2003; Vasile, Cornelia e Pascu, 2005; Kissin, 2012).

É um polímero semicristalino, nos cristais de polietileno linear, as dimensões da célula unitária ortorrômbica, contendo duas unidades metileno (CH_2-CH_2), estável nas condições normais de temperatura e pressão, são $a = 0,741$ nm, $b = 0,494$ nm e $c = 0,255$ nm. A espessura e o comprimento da lamela do polietileno são, respectivamente, da ordem de 10 a 20 nm e 10^2 a 10^3 nm. Esses valores correspondem a uma densidade da fase cristalina ρ_c , de $1,00$ g/cm³. A presença de ramificações aumenta discretamente o tamanho da célula unitária e, conseqüentemente, reduz a densidade dos cristais. Usualmente, a fase cristalina se apresenta como esferulitos (cristalito lamelar de cadeia dobrada) de aproximadamente 10 μm de diâmetro. A densidade da fase amorfa (ρ_a) à temperatura ambiente é aproximadamente $0,86$ g/cm³. A densidade do polietileno semicristalino depende basicamente do seu grau de cristalinidade, X_c , expressa pela Equação 1 (Akcelrud, 2007; Van Krevelen e Nijenhuis, 2008).

$$\rho = X_c \rho_c + (1 - X_c) \rho_a \quad (1)$$

A densidade de um polietileno é, portanto, uma medida de seu grau de cristalinidade, que depende de fatores estruturais como o tipo e extensão das ramificações da cadeia polimérica. A presença de ramificações interfere no desenvolvimento da fase cristalina e resulta em materiais de menor cristalinidade e densidade. O polietileno de alta densidade (PEAD), com uma estrutura virtualmente linear, tem densidades na faixa de 0,94 a 0,96 g/cm³ e cristalinidades entre 60% e 80%. Já o polietileno de baixa densidade (PEBD) possui um maior número de ramificações, densidades na faixa de 0,92 a 0,93 g/cm³ e cristalinidade de 40% a 55% (Ehrenstein, 2001). Os chamados polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) possuem ramificações curtas, com 2 a 6 átomos de carbono em cada ramo, uma ramificação a cada 100 a 200 átomos de carbono na cadeia linear, e são obtidas pela copolimerização. No etileno com α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono (buteno, hexeno, octeno). Para controlar a cristalinidade do PEAD, que em teoria pode atingir valores superiores a 90%, pequenas quantidades de α -olefinas são utilizadas na sua síntese, de forma a incorporar uma curta ramificação a cada 800 ou 1000 átomos de carbono na cadeia linear. Os polietilenos são inertes e atóxicos à maioria dos produtos químicos comuns e devido à sua natureza apolar possuem alta estabilidade química (Kissin, 2012).

Dependendo das condições reacionais do sistema catalítico empregado durante a polimerização, podem ser obtidos basicamente cinco tipos diferentes de polietileno:

- polietileno de baixa densidade (PEBD);
- polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD);
- polietileno linear de baixa densidade (PELBD),
- polietileno de alta densidade (PEAD);
- polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM).

Para esta pesquisa utilizou-se apenas o polietileno de alta densidade.

2.2.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear que apresenta uma estrutura molecular compacta, praticamente sem ramificações na cadeia principal a que lhe confere uma alta densidade. Obtido a partir do eteno num processo catalítico denominado Ziegler-Natta, onde, a dupla ligação em cada molécula de etileno 'abre', e dois dos elétrons são usados para formar uma nova ligação simples C-C com duas outras moléculas de etileno (Figura 3), obtendo desta forma macromoléculas de massa molecular elevada. É um polímero semicristalino, cujas propriedades são dependentes da quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. As menores unidades cristalinas, lamelas são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag. Esse polímero é inerte à maioria dos produtos químicos comuns (Coutinho *et al.*, 2003).

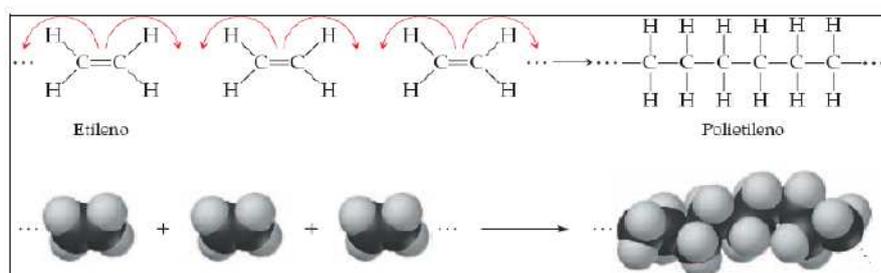


Figura 3 - Representação esquemática da polimerização PEAD (Leguenza, 1999).

O PEAD funde a cerca de 130-135°C e seu calor latente de fusão é relativamente elevado: 290 J/g para o polímero 100% cristalino na temperatura de fusão de equilíbrio, aproximadamente 140°C. (Van Krevelen e Nijenhuis, 2008). A Tabela 1 de forma resumida apresenta principais valores das propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAD.

Tabela 1 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PEAD.

Propriedade	Altamente linear	Baixo grau de ramificações	Unidade
Densidade	0,962-0,968	0,950-0960	g/cm ³
Temperatura de fusão	128-135	125-132	°C
Temperatura de fragilidade	-140 á -70	-140 á -70	°C
Ponto de escoamento	28-40	25-35	MPa
Módulo de tração	900-1200	800-900	MPa
Resistência à tração	25-45	20-40	MPa
Tensão de ruptura	20-38	20-36	MPa
Alongamento no ponto escoamento	5-8	10-12	%
Alongamento no ponto de ruptura	50-900	50-1200	%
Resistência ao cisalhamento	20-38	20-36	MPa

Fonte: Adaptado de Beach e Kissin (2003).

O PEAD, exibe baixa reatividade química, pois as regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações de CH terciárias em ramificações. À temperatura ambiente, não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperatura, se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Em processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, ocorre a ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob altas temperaturas, tem-se a redução do peso molecular devido ao ataque do oxigênio na macromolécula. Já para baixas temperaturas pode ocorrer a degradação foto-oxidativa especialmente na presença de luz com comprimento de onda menor que 400 nm. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de massa molar entre 80.000 e 1.200.000, típica do PEAD comercial, ocorre o contrário (Coutinho *et al.*, 2003).

A massa molar ponderal média do polietileno de alta densidade comercial varia entre 300 e 1200 kg/mol, que corresponde a 20.000 a 85.000 átomos de carbono na cadeia, dependendo das aplicações (maior massa molar para filmes e

moldagem por sopro, intermédia para extrusão de tubos, menor para moldagem por injeção) (James, 1990).

2.2.1.1 Aplicação do PEAD

O polietileno de alta densidade é um polímero versátil, utilizado para a obtenção de vários produtos. No processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, tampas para garrafa e potes, caixas d'água, entre outros, representa 30% do consumo de PEAD. O processo de sopro representa 41% do consumo do total PEAD, onde se destaca a confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros (devido à resistência á queda, ao empilhamento e a produtos químicos), tanques para fluido de freio e também na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como na fabricação de brinquedos. Por extrusão o PEAD, é utilizado na fabricação de sacos para congelados, revestimentos de tubulações metálicas, tubos para rede de saneamento e de distribuição de gás, sacos para lixo, sacolas de supermercados, dentre outras. (Beach e Kissin, 2003; Coutinho *et al.*, 2003). Tendo como atrativos o baixo custo e a produção em larga escala, as poliolefinas vêm sendo utilizadas com certa frequência como polímero-base de compósitos direcionados a materiais de construção. Em revestimentos, pisos, tubulações, acabamentos para móveis e alvenaria (Lei *et al.*, 2007).

2.3 Quitosana

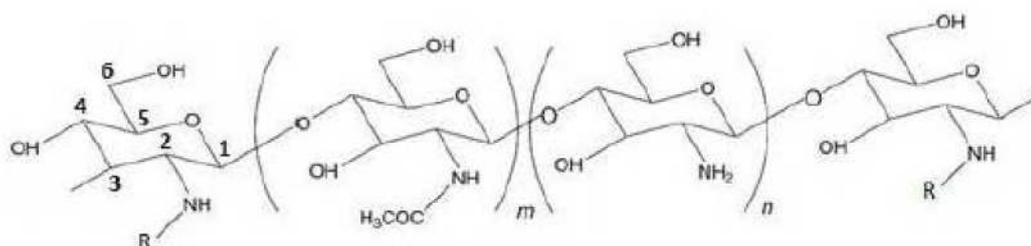
A quitosana é um polímero natural, obtido pela desacetilação alcalina da quitina, a qual é oriunda das carapaças dos exoesqueletos de crustáceos, tais como: caranguejo, camarão e lagosta. As cascas dos crustáceos possuem cerca de 13 a 42% de quitina, 30 a 40% de proteínas e 30 a 50% são sais de cálcio. Na natureza é o segundo polissacarídeo mais abundante (Ferreira *et al.*, 2009). A história da quitosana iniciou com Rouget em 1859 durante uma tentativa de isolamento da quitina com solução de hidróxido de potássio (Dodane e Vilivalam, 1998). Por isso, grande parte da quitosana comercializada é derivada da desacetilação parcial da quitina, que envolve a hidrólise dos grupos acetilados a

partir de uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio a altas temperaturas (90°C a 120°C), por um período de 4 a 5 horas (Dash *et al.*, 2011).

A quitosana comercializada possui geralmente grau de desacetilação (G.D) variando de 60 a 98%, com massa molar na faixa de 50 a 2000 KDa, dependendo método de obtenção. Muitas propriedades deste polissacarídeo estão intimamente relacionadas a esses dois parâmetros, portanto, torna-se indispensável a determinação dos mesmos. O conhecimento preciso do teor dos grupos N-desacetilados, e conseqüentemente, de grupos NH₂ é importante, de maneira a caracterizar qualquer processo de desacetilação, ou outra modificação química. Desta forma, amostras de quitosana podem ter características diferentes quanto ao G.D., afetando as propriedades químicas e físicas como: solubilidade, reatividade química, biodegradabilidade, viscosidade e distribuição de massa, que irão influenciar no desempenho final do polímero (Carvalho Canella e Garcia, 2001; Silva *et al.*, 2012)

2.3.1 Estrutura da Quitosana

A estrutura da quitosana é muito similar à sua precursora quitina, ilustrada na Figura 4, exceto pela substituição do grupo acetamido (-NHCOCH₃) na posição 2 do anel glicopiranosídeo por grupos amina (-NH₂). Portanto, a quitosana é um copolímero constituído por unidades N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, ligadas através de (1,4)- β -ligações glicosídicas, com predominância das unidades D-glicosamina. Os grupos amina conferem ao polímero uma densidade de carga eletrostática elevada tornando-o disponível para reações químicas e formações de sais. No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino, que possui célula unitária ortorrômbica por apresentar parâmetros de rede $a = 0,807$ nm, $b = 0,844$ nm, $c = 1,034$ nm e $\beta = 90^\circ$ (Dash *et al.*, 2011; Severino *et al.*, 2011).



R = -COCH₃ e m > 50% \Rightarrow Quitina R = -H e n > 50% \Rightarrow Quitosana

Figura 4 - Estrutura da quitina e da quitosana (Silva *et al.*, 2012).

A alta hidrofiliçidade da quitosana é proporcionada pela presença de um grande número de grupos hidroxila e grupos amino na cadeia polimérica. Vale salientar também, que uma alta porcentagem de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica permite inúmeras modificações químicas, tais como: imobilização de agentes quelantes, quaternização, carboxilação, acilação, sulfonação, amidação, formação de complexo polieletrólítico, entre outras. Dessa forma, esse polímero tem grande aplicação na área biomédica desse biopolímero, principalmente na engenharia de tecidos, liberação de fármacos e biossensores para diagnósticos clínicos (Laranjeira e Fávere, 2009).

Segundo Yui *et al.* (1994) a quitosana apresenta as seguintes propriedades químicas e biológicas:

- ✓ Poliamina linear;
- ✓ Grupos amino reativo;
- ✓ Grupos de hidroxila disponíveis;
- ✓ Bicompatibilidade;
- ✓ Polímero natural;
- ✓ Biodegradável aos constituintes normais do corpo;
- ✓ Não tóxica;
- ✓ Efeito regenerativo em tecido gengival;
- ✓ Acelera a formação óssea, entre outras.

A quitosana é insolúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, cítrico, fórmico, além dos ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, obtendo soluções viscosas (Passador *et al.*, 2012).

O descarte de grandes quantidades de resíduos sólidos resultantes do processamento do camarão na etapa de descasque, tendo em vista que a cabeça e cascas do animal correspondem a 40% de seu peso total, tem gerado grande interesse no seu reaproveitamento. Outros fatores como abundância de matéria prima, utilização de rejeitos oriundos da indústria pesqueira e o crescimento do número de pesquisas vem aumentando a potencialidade de aplicação da quitosana (Ferreira *et al.*, 2009)

2.3.2 Aplicação da Quitosana

A quitosana tem sido amplamente investigada nas duas últimas décadas em suas aplicações industriais e biomédicas como: liberação de fármaco, regeneração de tecidos epiteliais, confecção de membranas artificiais, promotor de osteogênese, absorção de gordura e redução do colesterol, componente de cosméticos, antioxidante, recobrimento de sementes na agricultura e como agente flocculante no tratamento de efluentes aquosos. Outras funções também incluem: purificação da água, clarificação de sucos de frutas, recuperação de subprodutos e encapsulação de aromas, embalagens ativas com a formação de biofilmes para controlar a perda de umidade e manutenção da cor dos alimentos, entre outras (Fai *et al.*, 2008).

Devido às suas características de biodegradabilidade, biocompatibilidade, atividades antimicrobianas e não toxicidade, a quitosana é um potencial real para as aplicações na indústria de embalagem alimentícias, já que, exibe elevada atividade antimicrobiana contra fungos e bactérias tanto gram-positivas quanto gram-negativas. As bactérias Gram-negativas, representadas pela *Escherichia coli*, tem uma superfície bacteriana aniônica em que cátions derivados da quitosana interagem eletrostaticamente. Por isso, existe um crescente interesse para o desenvolvimento de filmes bioativos baseado nas características de atividade antimicrobiana e antifúngica, visando melhorar a conservação dos alimentos e com o intuito de reduzir a utilização de conservantes químicos. Na agricultura a quitosana é utilizada como agentes de revestimentos em frutas e vegetais, contra os microrganismos do solo (Ravi Kumar, 2000; Santos, C. P. e Dantas, 2008).

Embora o uso de embalagens plásticas e seus derivados sejam eficazes para a conservação de alimentos, elas criam graves problemas ambientais, são fontes de poluição ambiental. Portanto, a introdução de polímeros naturais, como a quitosana, em matriz de polietileno, associado a utilização de técnicas de processamentos convencionais é a chave do sucesso para a produção em grande escala de embalagens com potencial de biodegradabilidade (Sunilkumar *et al.*, 2012).

2.4 Adesão Interfacial

Os compósitos apresentam regiões de interface que podem ser definidas como uma superfície monocamada que delimita o contato entre duas fases distintas. Já a interfase pode ser definida como uma região entre duas fases que apresenta características distintas e que forma, com cada uma delas, uma nova fase na região entre as duas principais fases, uma representação hipotética apresentada na Figura 5 (Vieira, 2010).

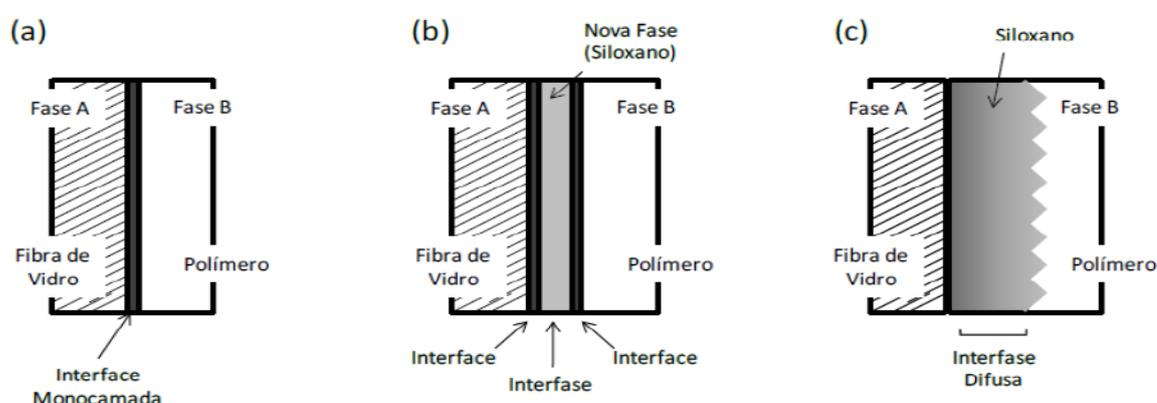


Figura 5 - Regiões interfaciais em compósitos com fibra de vidro (Vieira, 2010).

A interface é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço, por isso, deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas de cada constituinte. A adesão inadequada das fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. De modo geral uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas.

As poliolefinas, apesar de exibirem excelentes propriedades físicas e químicas, possuem uma limitação em sua estrutura por não apresentarem um grupo funcional reativo. Isso resulta em desvantagem em relação a sua reatividade com outros materiais, limitando algumas de suas aplicações, como por exemplo, aquelas em que a interação com outros materiais (fibras, metais e entre outros) é um fator importante. A fim de melhorar a adesão polímero/fibra e reduzir a absorção de água, métodos físicos e químicos são sugeridos na literatura para a modificação das superfícies de contato. Os métodos mais reportados nas pesquisas são os que envolvem a interação química através da adição de agentes compatibilizantes,

agentes de acoplamento ou modificadores de superfície, e a modificação da fibra ou da matriz (Becker *et al.*, 2011).

Dentre esses estudos, vem sendo investigado a utilização de alguns agentes compatibilizantes enxertados em poliolefinas tais como: o poli(etileno-g-anidrido maleico)-(PE-g-MA), poli(etileno-co-vinil álcool)-(EVOH), poli(etileno-co-ácido acrílico)-(EAA), poli(etileno-co-metacrilato de glicidila) entre outros (Miranda e Carvalho, 2011).

2.4.1 Compatibilizantes

Compatibilizantes, agentes de acoplamento ou modificadores de superfície são, em geral, aditivos agindo na interface entre uma matriz polimérica e uma fase dispersa inorgânica ou orgânica. Portanto, o uso dos mesmos, particularmente nos casos em que a polaridade da carga (polar) e da matriz (apolar) são diferentes, pode proporcionar uma maior interação entre o polímero e a carga, atuando na região interfacial entre carga e matriz facilitando a transferência de tensões de maneira mais eficiente. Esses agentes são formados a partir de poliolefinas modificadas com: anidrido maleico, ácido acrílico, silanos, metacrilato de glicidila, entre outras (Xanthos, 2009). Entre os agentes de funcionalização o mais utilizado é o anidrido maleico, um composto orgânico que pode ser comercializado na forma sólida, no seu estado puro, sua fórmula química em geral é: $C_4H_2O_3$, e sua estrutura está representada na Figura 6 (Jiang *et al.*, 2003).

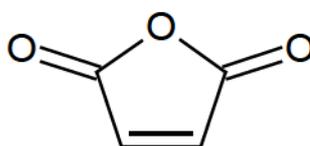


Figura 6 - Estrutura molecular do anidrido maleico (Xanthos, 1992).

A Figura 7 ilustra a reação de funcionalização do polietileno, realizada a partir do processo de fusão em uma mistura polimérica ou por reação do polímero em solução. A reação de funcionalização ocorre na presença de um peróxido orgânico atuando como iniciador. Em altas temperaturas tem-se a formação de radicais livres devido à decomposição térmica do iniciador, desta forma ocorre à

abstração de átomos de hidrogênio da cadeia do polímero e a adição do monômero insaturado (MA) (Maurano *et al.*, 1998; Correa *et al.*, 2003).

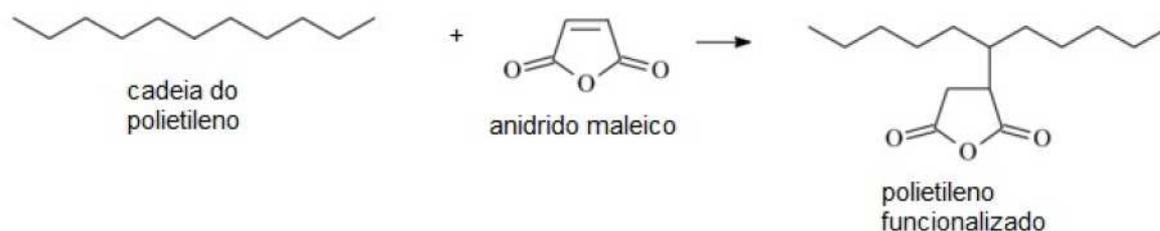


Figura 7 - Estrutura do polietileno funcionalizada com anidrido maleico (Xanthos, 1992).

Portanto, a funcionalização de poliolefinas com anidrido maleico (PE-g-MA) tem sido amplamente utilizada, para melhorar a interação interfacial entre componentes de uma mistura, a exemplo disso, a obtenção de compósitos de poliolefinas e fibras naturais com uma melhor adesão interfacial (Albinante *et al.*, 2013).

Estudos demonstram que esse agente de acoplamento causa uma “ancoragem” de cada fase, uma na outra, a partir da adesão interfacial. Por exemplo: Correa *et al.* (2003), avaliaram a eficiência do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) em compósitos termoplásticos com madeira, e concluíram que os compósitos compatibilizados apresentaram ganhos significativos de rigidez em relação aos compósitos não compatibilizados. Segundo os autores o uso do agente compatibilizante promoveu uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica, isso ocorreu porque o compatibilizante em contato com a fase dispersa (madeira) interagiu fortemente com as fibras através de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. A quantidade de grupos funcionais presentes deve ser suficiente para que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose. A Figura 8 apresenta um esquema da provável interação interfacial entre a celulose e o PP-g-MA.

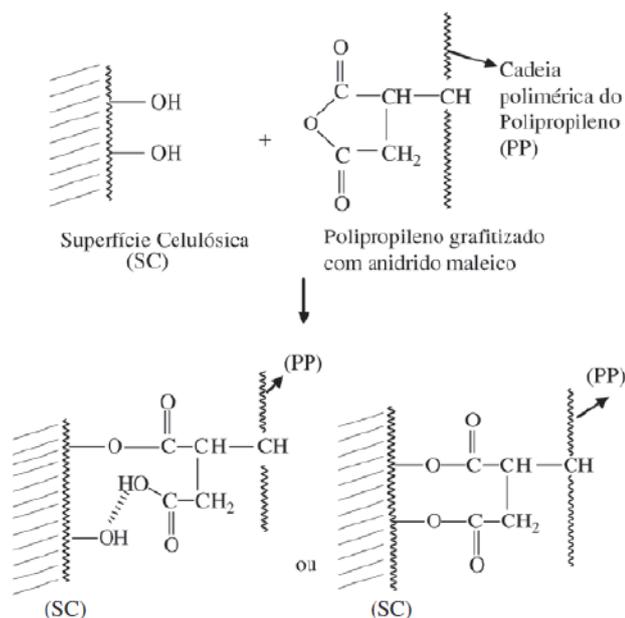


Figura 8 - Modelo da reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-g-MA (Correa *et al.*, 2003).

2.5 Antioxidantes

A degradação termooxidativa de polímeros ocorre geralmente na presença de oxigênio atmosférico, iniciada por processos térmicos durante o uso (altas temperaturas) ou, mais frequentemente durante o processamento de materiais poliméricos. Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre devido à presença de radicais livres na macromolécula. Alguns polímeros insaturados como as borrachas, são facilmente oxidáveis em virtude das ligações duplas presentes. Para bloquear ou retardar a degradação oxidativa geralmente é indicado o uso de um antioxidante (Rabello, 2000; De Paoli, 2009).

De forma geral, denominam-se antioxidantes as substâncias que inibem ou retardam o processo oxidativo quando presentes em baixas concentrações num sistema oxidável. Podem ser classificados em 2 grupos principais – antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia; que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais R^* e ROO^* , levando a novas reações de terminação. Os antioxidantes secundários tem a função de destruir os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação. As aminas e os fenóis são os principais tipos de antioxidantes primários, já que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcoxi do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero. Os

fenóis apresentam menor tendência de descoloração, mas a sua eficiência é reduzida em altas temperaturas. De forma genérica, a atuação dos antioxidantes primários (XH) está ilustrada na Figura 9 (Rabello, 2000).

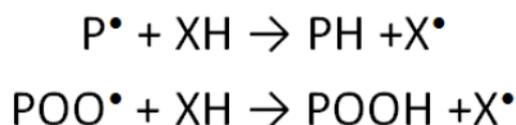


Figura 9 - Atuação genérica de antioxidante primário onde: POO^{\bullet} e P^{\bullet} radicais livres, AH antioxidantes com átomo de hidrogênio ativo e X^{\bullet} radical inerte (De Paoli, 2009).

Nestas reações tem-se um macro radical alquila P^{\bullet} e um macro radical peroxila POO^{\bullet} . O antioxidante possui um hidrogênio que pode ser captado por esses radicais livres, que são desativados, gerando um radical livre (X^{\bullet}) estável que tem pouca tendência de reagir com o oxigênio ou retirar hidrogênio do polímero, não provocando, portanto, novas reações oxidativas em cadeia (De Paoli, 2009).

Os principais e mais conhecidos antioxidantes primários são os compostos fenólicos sintéticos, tais como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). A estrutura fenólica, Figura 10, desses compostos permite a doação de um próton, a um radical livre, regenerando a molécula oxidativa e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. São bastante utilizados na indústria de alimentos, especificamente com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos (Galvan *et al.*, 2014).

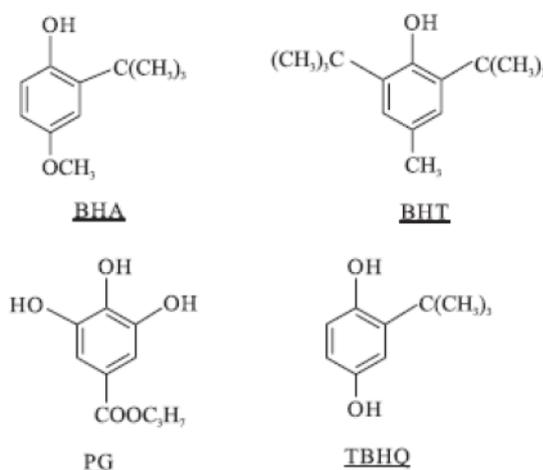


Figura 10 - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos (Ramalho e Jorge, 2006).

Vale ressaltar que segundo Wessling *et al.* (2001) a incorporação dos antioxidantes em matrizes poliméricas também pode retardar a oxidação lipídica dos alimentos embalados por meio de um mecanismo que envolve:

- i) difusão do antioxidante para a superfície do polímero;
- ii) evaporação do antioxidante para o espaço superior da embalagem;
- iii) migração ou sorção do antioxidante para a superfície do produto embalado.

2.6 Processamento

Misturas de um determinado polímero com outros tipos ou com cargas, pigmentos e aditivos de modo geral, demandam técnicas de processamento específicas para cada situação. Além disso, distintas propriedades do produto final podem ser geradas com a incorporação dos mesmos componentes presentes em um compósito, dependendo da forma que foram misturados. A técnica utilizada para a obtenção das misturas deve proporcionar uma boa dispersão (desaglomeração das estruturas de partículas) e uma distribuição adequada. Dois mecanismos de mistura que ocorrem paralelamente são reportados: mistura intensiva e mistura extensiva (ou distributiva). O mecanismo de mistura intensiva resulta na redução do tamanho dos componentes que compõem o sistema, através da quebra dos aglomerados. Na mistura extensiva ocorre a reorientação dos elementos, este mecanismo é caracterizado pela homogeneização do material (Figura 11) (Tadmor e Gogos, 2006).

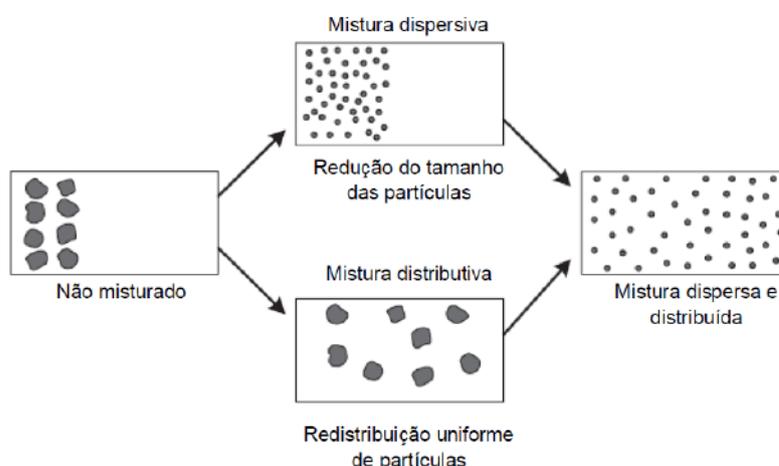


Figura 11 - Mecanismos de dispersão e distribuição em mistura. (Tadmor e Gogos, 2006)

As misturas são fortemente influenciadas pelo método e procedimento, podendo proporcionar um alto ou baixo nível de dispersão das partículas em uma matriz polimérica, que são geralmente conduzidas no estado fundido. A Figura 12 ilustra a influência dos parâmetros do material e do processo na obtenção de compósitos poliméricos (Hornsby, 1995).

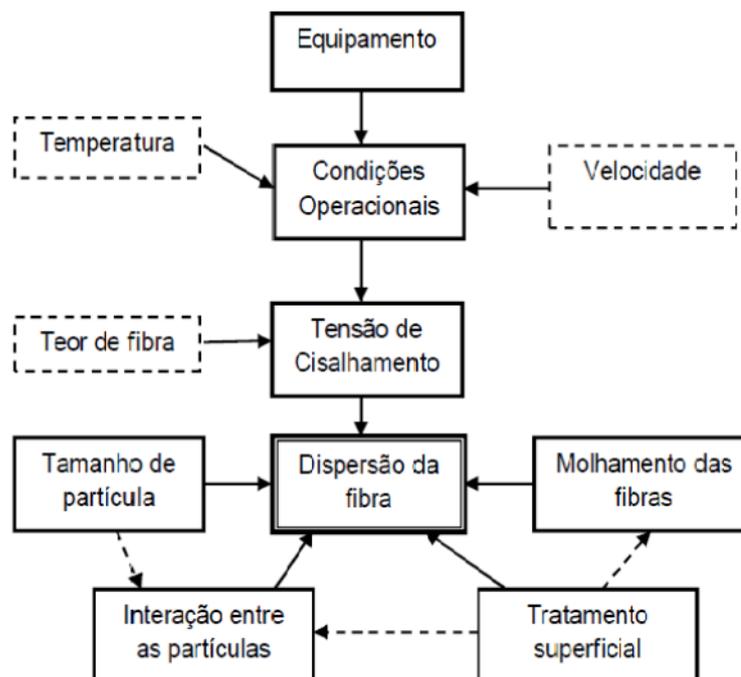


Figura 12 - Parâmetros de processos e dos materiais que influenciam na dispersão de partículas em polímeros (Hornsby, 1995).

Processar adequadamente polímeros e carga para a obtenção de materiais compósitos depende dentre outras coisas, do balanço entre alto grau de mistura e baixo nível de degradação. Este balanço pode ser atingido através da otimização da configuração do equipamento e da seleção dos parâmetros de processamento apropriadas ao sistema que se deseja processar (Tadmor e Gogos, 2006).

Geralmente os compósitos poliméricos são processados por métodos convencionais, para a obtenção de combinações de propriedades não existentes em um único material, como resistência mecânica, tenacidade, peso, dureza, condutividade, resistência à corrosão, melhor desempenho em altas temperaturas, entre outras. Esses materiais têm propriedades interessantes, e processá-los com métodos que são de alta utilização na indústria, como o método de extrusão, pode ter um efeito significativo sobre suas possíveis aplicações (Sunilkumar *et al.*, 2012).

2.7 Misturador Interno

Os misturadores internos são equipamentos utilizados para o processamento descontínuo (em batelada). Foram desenvolvidos na segunda metade do século XIX, a partir de misturadores abertos e semiabertos, para o processamento de borracha natural (Valsamis *et al.*, 1997).

O misturador interno de laboratório é formado por duas meias câmaras interconectadas. Dentro de cada meia-câmara são centralizados rotores com asas helicoidais (raspam a parede da câmara), que estão posicionados separadamente e giram em direções opostas (contrarrotação). Em escala de laboratório revelaram-se extremamente úteis para testar novos materiais e aditivos e na preparação de pequenas quantidades (da ordem de 50 a 500 g por batelada) de blendas e compósitos de matriz polimérica termoplástica, de elastômero, e etc. A Figura 13 ilustra a seção transversal de um típico misturador interno de laboratório.

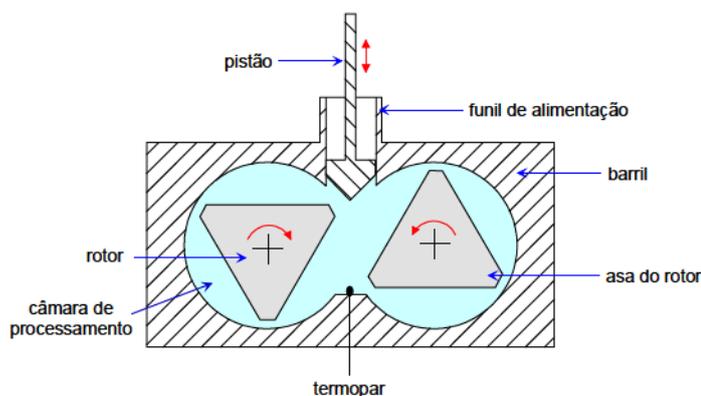


Figura 13 - Seção transversal de um misturador interno de laboratório (Canedo e Alves, 2015).

O misturador interno de laboratório é fornecido com rotores permutáveis de modelos variáveis como: *roller*, *sigma*, *cam* e *banbury*. Esses tipos de rotores oferecem diversos graus de misturas. Modelos de alta intensidade de mistura com três asas por rotor (tipo *roller*) são apropriados para a dispersão de partículas em compósitos de matriz termoplástica, ou rotores de baixa intensidade, com uma asa por rotor e maior volume livre (tipo *sigma*) mais adequado para o processamento de alimentos e materiais sensíveis à degradação durante o processamento. A Figura 14 apresenta os modelos dos rotores utilizados.

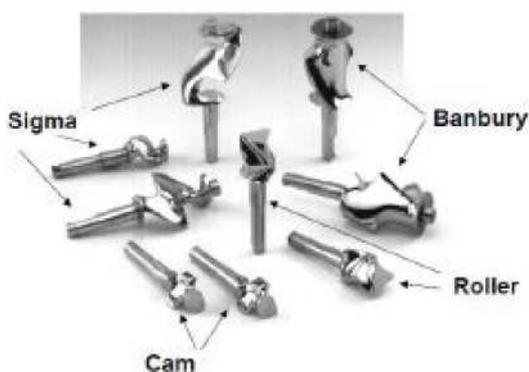


Figura 14 - Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório. (Manual do Haake Rheomix 600).

Portanto, quando se seleciona o equipamento como elemento de mistura, é necessário identificar sempre o tipo de rotor utilizado. A Figura 15 mostra esquematicamente um par de rotores tipo *roller*.

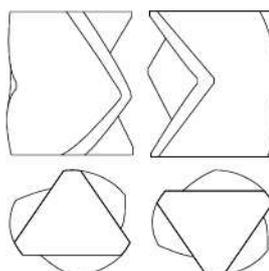


Figura 15 - Rotores tipo roller para misturadores internos de laboratórios (Blyler e Daane, 1967).

Os misturadores internos são equipamentos versáteis por permitir uma grande liberdade na escolha das condições operacionais como: temperatura, velocidade de rotação e fator de enchimento da câmara de mistura. Algumas variáveis como tempo, temperatura e rotação de mistura são estabelecidas pelo operador, de acordo com as necessidades do processo.

O sistema de programa operacional do misturador monitora o torque nos rotores e temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo, fornecendo a informação em forma gráfica e numérica como exemplificado na Figura 16 referente as quatro etapas distintas (Shih e Wetzel, 2009).

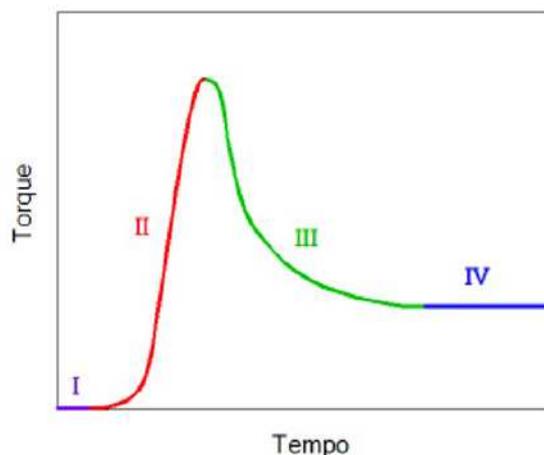


Figura 16 - Típico gráfico do torque-tempo no misturador interno, referente às quatro etapas de processamento (Canedo e Alves, 2015).

- I: Torque desprezível: escoamento das partículas sólidas elásticas (torque ≈ 0);
- II: Aumento súbito do torque: deformação plástica das partículas sólidas poliméricas (torque \uparrow);
- III: Queda gradual do torque devido à fusão do polímero (torque \downarrow).
- IV: Torque aproximadamente constante devido ao escoamento viscoso do polímero fundido (torque estável).

A taxa de dissipação de energia mecânica, o torque (Z) e a velocidade de rotação dos rotores (N) estão relacionados através da Equação 2:

$$\dot{E} = 2\pi NZ \quad (2)$$

Integrando no tempo (t) é possível avaliar a energia mecânica dissipada no material durante o processo conforme a Equação 2a:

$$E = 2\pi \int_0^t N(\xi)Z(\xi)d\xi \quad (2a)$$

Se o torque é medido em N·m e a velocidade de rotação em voltas por segundo, a energia é expressa em J.

Os misturadores internos são operados com câmara de processamento alimentadas de acordo com o seu fator de preenchimento f (a fração do volume da câmara livre ocupado pelo material). A massa (m) da batelada que pode ser

processada varia numa faixa relativamente estreita, pois a correta operação do misturador requer que f seja mantido durante todos os estágios de processamento em valores próximos a $0,70 \pm 0,15$. A massa de batelada e o fator de preenchimento estão relacionados através da seguinte Equação 3:

$$m = \rho f V_F \quad (3)$$

Onde: ρ é a densidade do material na temperatura de processamento e V_F é o volume livre da câmara de processamento.

A densidade depende do estado físico, temperatura e composição do material, mas a massa da batelada e o volume livre são constantes. Consequentemente, o fator de preenchimento varia durante o processamento. Muitas vezes é um desafio manter o valor de f dentro dos limites aconselháveis durante todo o ciclo de processamento.

2.8 Revisão Bibliográfica Específica

Os principais trabalhos acadêmicos publicados sobre as propriedades, processamento e aplicações da quitosana como reforço ou carga, dando ênfase aos sistemas poliolefinas/quitosana, estão listados abaixo.

Mir *et al.* (2011), prepararam filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) e quitosana (grau de desacetilação $\geq 75\%$). As proporções de PEAD/quitosana foram de 100/0, 85/15, 75/25, 70/30 e 65/35. As composições foram obtidas por dispersão no estado fundido, em um misturador interno a uma temperatura 170°C e velocidade de 40 rpm por 10 min. Em todas as formulações, quantidades fixas de peróxido de dicumila (DCP - iniciador de radicais livres) e dibutil dilaurato de estanho (DBTDL - catalisador) em quantidades de 0,15 e 0,5 pcr, respectivamente, dissolvidos em acetona foram pulverizadas sobre os grânulos de PEAD, em seguida foram secos em estufa a 60°C por 5 min. Também foi adicionado na mistura 2,8 pcr de vinil trietoxissilano (VTES – agente de reticulação) durante a fusão. Após a etapa de processamento o material foi prensado a 170°C sob uma carga de 50 kN e os filmes foram caracterizados. De acordo com a análise termogravimétrica foi identificado uma única etapa de degradação para o PEAD puro no intervalo de 420 - 500°C, duas etapas para as misturas de PEAD/quitosana não reticuladas que variou de 260°C para 420°C devido à degradação térmica da quitosana e entre 420°C e 500°C atribuída decomposição da matriz, e três etapas para as misturas de PEAD/quitosana reticuladas, a primeira variou de 90°C para 100°C, devido à evaporação da água do processo reticulação, a segunda e a terceira etapa foram semelhantes às misturas PEAD/quitosana não reticulada. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram pequenas mudanças na temperatura de fusão (130 °C) e cristalização (117°C), mas quanto ao grau de cristalinidade tem-se uma redução para as misturas não reticulas e reticuladas de PEAD/quitosana quando comparado ao PEAD puro. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciou uma melhor adesão interfacial e boa compatibilidade para as misturas reticuladas de PEAD/quitosana. As formulações reticuladas apresentam maiores viscosidades complexas, esse comportamento pode ser atribuído a uma melhor interação interfacial. Com relação às propriedades de resistência à tração foi verificado um aumento dessa propriedade efeito mais intenso nas amostras reticuladas, atribuída à forte interação desenvolvida entre a interface do polímero e carga. Tanto para as

amostras não reticuladas quanto para as reticuladas os valores do alongamento decresceram.

Husseinsyah *et al.* (2011) avaliaram o efeito da modificação química da quitosana com ácido acrílico nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno e quitosana (grau de desacetilação de 98%). Os compósitos foram preparados, por fusão, em um misturador interno a 190°C e 50 rpm, utilizando um tempo total de mistura de 15 min. O protocolo de mistura adotado foi de adicionar primeiro o polipropileno e após 12 min acrescentar a quitosana (10, 20, 30, 40 pcr) nas formas não modificada e modificada com 3% de ácido acrílico. Os compósitos foram moldados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a 190°C para obtenção de chapas. Ensaio mecânicos, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram as técnicas empregadas para avaliar as propriedades dos compósitos de PP/quitosana obtidos. De acordo com os autores, a modificação química resultou no aumento da resistência à tração e do módulo de Young, devido a uma melhor interação entre o polímero e a quitosana, mas por outro lado reduziu o alongamento de ruptura. Por meio da análise térmica identificou-se um aumento na estabilidade térmica dos compósitos de PP/quitosana modificada, quando comparado a matriz pura de PP, atribuído a uma melhor adesão interfacial entre a carga e a matriz, que também foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); outro fator relevante foi a redução de aglomerados. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) verificou que a temperatura de fusão (T_m) dos compósitos não sofreu mudanças significativas. Quanto ao grau de cristalinidade dos compósitos ocorreu uma redução com a adição da quitosana, sua presença impediu a migração e a difusão das cadeias moleculares do PP, formando uma inclusão amorfa e atrasando o processo de cristalização. Para os compósitos com quitosana modificada ocorreu um ligeiro aumento na estabilidade térmica e da cristalinidade, atribuída à presença do ácido acrílico. A partir do FTIR os autores observaram um deslocamento das bandas de amida 1637 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} para 1610 cm^{-1} e 1405 cm^{-1} respectivamente, indicando uma interação química entre o grupo amino da quitosana e o ácido acrílico. Portanto, este estudo revela que algumas propriedades investigadas dos compósitos de PP/quitosana foram alteradas devido à modificação química da quitosana com ácido acrílico.

Amri *et al.* (2012) em seus estudos avaliaram o efeito da modificação química da quitosana (grau de desacetilação de 90%) nas propriedades mecânicas e térmica dos compósitos de polipropileno/quitosana. Foi adicionado 1% de ácido acrílico e mais 2% de lignina em solução, para modificação química da quitosana. Proporções de 10, 20, 30 e 40 pcr de quitosana não modificada e modificada foram utilizadas para a obtenção dos compósitos. As amostras foram preparadas pelo método de fusão em misturador interno, utilizando as mesmas condições de processamento e caracterização dos compósitos sugerida por Hussinnsyah *et al.* (2011) em estudos anteriores. Segundo os autores de uma forma geral melhores propriedades térmicas e mecânicas foram obtidas para os compósitos empregando quitosana modificada.

Sunilkumar *et al.* (2012) investigaram o efeito da quitosana (grau de desacetilação aproximadamente 80%) em teores 5, 10, 15, 20 e 25 % adicionada em quantidades fixas de 40 g de polietileno de baixa densidade. Os autores utilizaram também: óleo de palma (2,5%) como plastificante, anidrido maleico (2%) como compatibilizante e peróxido de dicumila (0,5%) como iniciador de radicais livres. Os compósitos foram preparados por fusão em misturador interno operando a temperatura de 140°C e uma velocidade de 60 rpm por 9 min, depois foram moldados por compressão numa prensa hidráulica, eletricamente aquecida a 150 °C por 3 min, sob uma pressão de 200 Kg/cm². De acordo com os resultados obtidos os valores de resistência à tração e do módulo elástico foram reduzidos com o incremento do teor de quitosana para as amostras não plastificadas (PEBD/quitosana), quando comparado ao PEBD puro, devido à coalescência das partículas de quitosana ocasionando pouca dispersão na matriz de PEBD. Por outro lado, os compósitos plastificados com óleo de palma apresentaram uma tendência para os valores maiores de resistência à tração e módulo elástico, sendo mais significativo para a mistura com de 10% de quitosana, e posteriormente uma redução com 15, 20 e 25% de quitosana. Segundo os autores o óleo de palma pode ter atuado como compatibilizante promovendo a maior interação matriz/carga o que resultou no melhoramento das propriedades mecânicas. Além disso, os filmes plastificados exibiram melhor dispersão da carga que os não plastificados, por isso, apresentam melhores propriedades mecânicas.

Martínez-Camacho *et al.* (2013) estudaram o efeito da adição do copolímero etileno-ácido acrílico (EAA) (1% e 10%) nos compósitos de polietileno de baixa

densidade (PEBD) e quitosana com intuito de melhorar a interação interfacial dos polímeros imiscíveis, obtidos pelo processo de extrusão. A propriedade antifúngica (*Aspergillus niger*) dos compósitos também foi avaliada. As técnicas de caracterização utilizadas no estudo foram: espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico (ASTM D-1708) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com base nos ensaios mecânicos os autores observaram que devido a incompatibilidade entre a quitosana e o PEBD tem-se uma redução da resistência mecânica, e que por sua vez, uma maior quantidade de copolímero parece aumentá-la. Relacionada ao aumento da concentração de quitosana e EAA, quando comparado ao PEBD, mas ocorreu à redução do alongamento com a presença de quitosana na matriz polimérica, que pode estar relacionado pela fraca adesão interfacial, e ou pela ruptura da estrutura cristalina do PEBD diminuindo sua mobilidade. A adição do copolímero EAA aumentou o alongamento na ruptura mesmo com a presença de quitosana, isso sugere possíveis interações na interfase entre moléculas de EAA e as cadeias do PEBD. Os compósitos apresentaram boa estabilidade térmica, atribuída a uma maior interação interfacial do sistema matriz/carga. Mesmo com teor de 5% de quitosana foi possível inibir crescimento de um determinado tipo de fungo (*Aspergillus niger*).

Quiroz-Castillo *et al.* (2014) prepararam filmes de polietileno de baixa densidade com quitosana (grau de desacetilação de 75 a 85%), por extrusão. Além disso, avaliaram o efeito da adição de um agente compatibilizante, o polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA com 3,5 % de anidrido maleico) e do glicerol como plastificante. Os teores de quitosana avaliados foram 5, 10, 15, 20, 30%, com porcentagens fixas de 5 % de PE-g-MA e 2% de glicerol. Também foi investigado o comportamento da variação de 5, 10, 15, 20 % de PE-g-MA para sistemas com 5 % de quitosana. Os autores reportaram que não foi possível a obtenção por extrusão de misturas (PE/PE-g-MA/quitosana) com 30% de quitosana. As misturas PE/quitosana foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios de FTIR revelaram a existência de algum tipo de interação intermolecular entre a quitosana e o PEBD compatibilizado. Nas propriedades mecânicas foi observado o efeito do teor do agente compatibilizante em misturas ternárias (PE/PE-g-MA/quitosana) com 5 % de quitosana, visto que com o aumento

do PE-g-MA ocorre uma redução de pelo menos 20 % da resistência a tração. Já para o módulo elástico os valores foram praticamente constantes (5-15% de PE-g-MA), com relação ao alongamento na ruptura a mistura com 20% PE-g-MA apresentou uma redução em comparação com amostra com de 5% de PE-g-MA. Com base nas análises térmicas (TG e DSC) ficou evidenciado que a presença da quitosana, do glicerol e do PE-g-MA não alterou a temperatura de fusão do PE, que permaneceu em aproximadamente em 110 °C. Com relação às propriedades mecânicas das misturas onde a variação do teor de quitosana de (5, 10, 15, e 20%) e quantidades fixas de PE-g-MA (5%) e glicerol (2%), foi reportado pelos autores um aumento do módulo elástico para os teores acima de 15 % de quitosana. Para a resistência a tração, bem como o alongamento na ruptura observou-se uma tendência decrescente, para maiores teores de quitosana. As análises de MEV apresentaram pequenas diferenças qualitativas na superfície dos filmes extrudados com quitosana (5, 10, 15 e 20%); a presença do PE-g-MA resultou em um aumento discreto na adesão entre partículas de quitosana e matriz termoplástica. Os autores concluíram que a incorporação da quitosana reduziu a fluidez do PEBD no estado fundido e a adição do agente compatibilizante e do plastificante facilitou a processabilidade.

Reesha *et al.* (2015) avaliaram a eficiência antimicrobiana de compósitos de polietileno de baixa densidade e quitosana compatibilizados com anidrido maleico, para o armazenamento de peixe refrigerado (Tilápia). Foi investigada a incorporação de 1, 3 e 5% em massa de quitosana na matriz polimérica compatibilizada. Os compósitos foram preparados por extrusão sopro com monocamada. Os filmes foram caracterizados com relação à sua espessura, morfologia na superfície, resistência à tração e ao calor, taxa de transmissão de vapor de água, taxa de transmissão de oxigênio, teste de migração global e análise bioquímica e microbiológica. Os filmes preparados apresentaram boas propriedades de barreira com relação ao oxigênio. Quanto às propriedades antimicrobianas os compósitos apresentaram de 85-100% de inibição da *Escherichia coli*, quando comparado às embalagens de PEBD para o armazenamento de Tilápia sob-refrigeração. Os índices de qualidade de armazenamento indicaram boa propriedade antibacteriana e um aumento da vida útil da tilápia com a adição quitosana nos filmes de PEBD, ou seja, de 7 para 15 dias. O estudo revelou também que a adição de 3% de quitosana

ao PEBD resultou em melhores propriedades físicas, antimicrobianas e na qualidade de conservação dos filés de tilápia durante o armazenamento e refrigeração.

De acordo com os estudos reportados fica evidenciado que pesquisas ainda são necessárias para se obter formulações e condições de processamento mais otimizadas para a produção de embalagens em larga escala industrial à base de poliolefinas/quitosana.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U, fornecido pela Braskem na forma de grânulos (Figura 17), com índice de fluidez de 7 g/10 min a 190°C/2,16 kg, (ASTM D 1238), foi utilizado como matriz polimérica na preparação dos compósitos.



Figura 17 - PEAD na forma de grânulo.

Quitosana fornecida na forma de pó pela Polymar (Figura 18), Fortaleza/CE, com grau de desacetilação de 86,7 % foi utilizada como carga para a preparação dos compósitos.



Figura 18 - Quitosana na forma de pó.

Polietileno modificado com anidrido maleico (PE-g-MA), fornecido pela Chemtura na forma de grânulos, de nome comercial Polybond® 3009, foi utilizado como compatibilizante dos compósitos PEAD/quitosana. De acordo com a ficha técnica do produto (Anexo III), esse polímero tem um teor de anidrido maleico de 1%; apresenta índice de fluidez de 3 a 6 g/10 min a 190°C/2,16 kg (ASTM D 1238); densidade de 0,95 g/cm³, temperatura de fusão de 127 °C e estrutura química conforme a Figura 19.

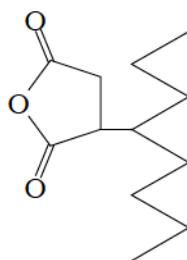


Figura 19 - Estrutura química do compatibilizante (Mélo *et al.*, 2009).

Butil Hidroxi Anisol (BHA) e Butil Hidroxi Tolueno (BHT) fornecidos pela Sigma Aldrich, foram utilizados como antioxidantes. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades químicas e físicas destes antioxidantes.

Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do BHA e do BHT.

Propriedade	BHA	BHT
Fórmula	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	C ₁₅ H ₂₄ O
Massa Molar	180,24 g/mol	220,35 g/mol
Ponto de Fusão	48 °C	70 °C
Densidade	1,06 g/cm ³	1,05 g/ cm ³
Ponto de Ebulição	264 °C	265 °C

Fonte: www.sigmaaldrich.com

3.2 Metodologia

3.2.1 Cálculo de Massa da Batelada

Na primeira etapa dessa pesquisa foram estabelecidas as composições apresentadas na Tabela 3. A concentração de quitosana e do compatibilizante nas blendas PEAD/PE-g-MA, nos compósitos PEAD/quitosana e PEAD/PE-g-MA/quitosana (5, 10, 15, 20 e 25) foram expressas em “partes por cem de resina” (pcr).

Tabela 3 - Composição e codificação das amostras.

Amostra	Proporção	Teor (%)	Codificação
PEAD	100	100	PEAD
PEAD/PE-g-MA	95/5	95/5	PEAD/C5
	90/10	90/10	PEAD/C10
	85/15	85/15	PEAD/C15
	80/20	80/20	PEAD/C20
	75/25	75/25	PEAD/C25
PEAD/QUITOSANA	95/5	95/5	PEAD/Q5
	90/10	90/10	PEAD/Q10
	85/15	85/15	PEAD/Q15
	80/20	80/20	PEAD/Q20
	75/25	75/25	PEAD/Q25
PEAD/PE-g-MA/QUITOSANA	95/5/5	90/5/5	PEAD/C5/Q5
	90/10/10	82/9/9	PEAD/C10/Q10
	85/15/15	74/13/13	PEAD/C20/Q15
	80/20/20	67/16/16	PEAD/C20/Q20
	75/25/25	60/20/20	PEAD/C25/Q25

Para a obtenção das massas das bateladas, utilizou-se como referência os dados de densidade do PEAD, da quitosana e do PE-g-MA mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valor da densidade dos materiais na temperatura de processamento de 180 °C.

Material	Densidade
PEAD ¹	0,76 g/cm ³
PE-g-MA	0,76 g/cm ³
Quitosana ²	1,48 g/cm ³

¹ (Walsh e Zoller, 1995)

² (Yui *et al.*, 1994)

As massas das bateladas foram calculadas conforme a Equação 4, empregando o fator de enchimento de 90%.

$$m = \rho f V_f \quad (4)$$

Onde:

m = massa da batelada

ρ = densidade da mistura na temperatura de processamento (ver Tabela 4)

f = fator de enchimento ($f = 0,9$)

V_f = volume livre da câmara de processamento ($V_f = 310 \text{ cm}^3$)

3.2.2 Preparação dos Compósitos

Antes do processo de mistura, a quitosana (Q) e o PE-g-MA (C) foram secos em estufa a vácuo, utilizando temperatura de 80°C por 24 h (Mir *et al.*, 2011). Posteriormente as misturas de PEAD, quitosana e compatibilizante, em teores de 5, 10, 15, 20 e 25 % de quitosana e/ou PE-g-MA combinados com o PEAD, foram processadas em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000, operando com rotores do tipo *roller*, temperatura da parede da câmara a 180°C, durante 10 min e velocidade de 60 rpm.

Foi identificado e estabelecido também que após 6 min de processamento sucedesse a incorporação da quitosana no PEAD, onde o material estava completamente fundido e o torque estável, o mesmo procedimento foi adotado para as composições de PEAD/PE-g-MA. O PE-g-MA foi adicionado com o PEAD no início do processamento. As amostras obtidas foram removidas do misturador e resfriadas a temperatura ambiente, em seguida, trituradas em um moinho de facas para a preparação dos corpos de prova.

O mesmo protocolo de processamento foi empregado para as formulações com antioxidantes BHA e BHT, que foram inseridos no início do processamento. Foram utilizados 10% de antioxidante em relação à massa de quitosana e/ou compatibilizante, nas composições PEAD/C5 e PEAD/C10 e nos compósitos de PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10.

3.2.3 Moldagem das Amostras

Para as análises de calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura as amostras foram moldadas por compressão em uma prensa hidráulica Somar, aquecida eletricamente a uma temperatura de 180°C, inicialmente foi realizada uma pré-prensagem durante 1 min, em seguida uma prensagem com uma carga de 6,25 kgf/cm² (6,13 bar) por 3 min. Passado este tempo, as amostras foram resfriadas sob pressão durante 1 min à temperatura ambiente, obtendo filmes, com espessura de entre 0,30 e 0,80 mm.

Com relação aos corpos de prova para o ensaio de tração e impacto foram selecionados apenas o PEAD, as composições PEAD/C5, PEAD/C10, PEAD/Q5 e PEAD/Q10 sem e com antioxidante, e os compósitos de PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10 sem e com antioxidante. Uma vez definidas as composições, as amostras foram processadas e moldadas por injeção em uma injetora FLUIDMEC, modelo H3040. Operando no modo semiautomático, utilizando uma temperatura de injeção de 140°C e a do molde aproximadamente 20°C.

3.2.4 Caracterização das amostras

3.2.4.1 Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 3000, operando com rotores tipo *roller*, velocidade de rotação de 60 rpm sob temperatura de 180°C, durante 10 min. A massa total das bateladas variou entre 216 a 234 g de acordo com as proporções de misturas. O torque e a temperatura foram registrados durante o processamento. As composições foram processadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.4.2 Reometria de Placas Paralelas

A caracterização das propriedades reológicas foi realizada no reômetro de placas paralelas da Physica MCR 301 de diâmetro igual a 25 mm, a 180, 200 e

220°C, com o *gap* de 1 mm, em regime oscilatório, utilizando uma faixa de varredura de 1 a 100 s⁻¹.

3.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro, modelo Q20, da TA Instruments, utilizando cadinho de alumínio tampado sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com massa de entre 6 e 10 mg. As amostras, na forma de filme, foram aquecidas e resfriadas utilizando um programa de temperatura de três estágios:

- (a) aquecimento de 20 °C até 160 °C, patamar isotérmico de 160 °C por 3 min;
- (b) resfriamento de 160 °C até 20 °C;
- (c) re-aquecimento de 20 °C até 160 °C.

Foi utilizado o programa desenvolvido pelo grupo de pesquisa da UFCG chamado de **INTEGRAL**³, que integra numericamente picos de cristalização ou fusão, ponto a ponto, utilizando uma linha de base reta entre o ponto inicial e final do evento e um algoritmo simples (a “regra de Simpson”). Para a determinação dos parâmetros, é necessário incluir a fração mássica da matriz, a massa da mostra utilizada no teste de DSC e o calor latente de fusão.

A taxa de cristalização ou fusão foi avaliada em função do tempo através das Equações 5 e 6:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (5)$$

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (6)$$

³ Programa INTEGRAL © 2010 Eduardo Luis Canedo. Versão 3B de 08-09-2014. O nome do arquivo executável é **INTEGRAL1B.exe**.

Onde: $J(t)$ é o fluxo de energia (sinal do DSC), $J_0(t)$ é a linha de base virtual durante o evento em questão, E_0 é o calor latente de fusão ou cristalização, e t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do evento como mostra a Equação 7:

$$\tau = t - t_1 \quad (7)$$

e x pode ser expressa tanto em termos do tempo de início do evento τ quanto em termos da temperatura T investigada pela Equação 8:

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (8)$$

O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (ΔH_c) é avaliado pela Equação 9 como:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (9)$$

onde m_s é a massa de amostra e w_p é a fração mássica de polímero cristalizável (PEAD).

A mudança de cristalinidade durante o evento (ΔX_c) é estimada pela Equação 10 como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (10)$$

Onde: ΔH_x = calor de fusão da amostra e $\Delta H_m^0 = 293 \text{ J/g}$ é o calor de fusão do PEAD hipoteticamente 100% cristalino⁴.

A Figura 20 apresenta um exemplo do arquivo EXT e os dados gerados a partir do programa INTEGRAL.

⁴ (Kissin, 2012)

```

*** SPECIAL POINTS ***
  x %      time m      temp C
  0,1      0,0500     119,76
  1,0      0,1150     119,36
  5,0      0,2013     119,07
  10,0     0,2645     118,78
  20,0     0,3607     118,19
  50,0     0,5908     116,15
  80,0     0,8867     112,32
  90,0     1,0974     109,73
  95,0     1,3125     107,35
  99,0     1,7400     102,93
  99,9     2,0552     99,73

*** SYMMETRIC INTERVALS ***
  dx %      dtime m      dtemp C      ca 1/m
  0,1-99,9  2,0051      20,02      0,4977
  1-99      1,6250      16,44      0,6031
  5-95      1,1112      11,71      0,8100
  10-90     0,8328      9,04       0,9606
  20-80     0,5261      5,87       1,1405

*** OTHER PARAMETERS ***
E0:          1569,46 mJ
dH:          168,76 J/g
Xc:          57,60 %
tau:         0,54 m
cmax:        1,3545 1/m
FWHH:        0,6833 m      6,79 C

*** MAXIMA ***
temp pico:   116,85 C   time pico:   0,5243 m   c pico:

```

Figura 20 - Representação dos dados gerados a partir do programa INTEGRAL.

3.2.4.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento SHIMADZU TGA S1HA, em cadinho de alumina com uma quantidade de material de aproximadamente 5 mg. Na condução dos ensaios as condições operacionais foram: atmosfera de nitrogênio, fluxo 50 mL/min e taxa de 10 °C/min. Registrando-se as perdas de massa numa faixa de temperatura de 30 a 800°C.

3.2.4.5 Microscopia Óptica

Filmes prensados com espessura variando entre 0,30 a 0,80 mm foram analisados em um microscópio óptico binocular com câmera CCD, da marca Leica Microsystems, modelo 750. Para cada formulação foram registradas imagens em diferentes regiões dos filmes (centro e borda), com um aumento de 4x.

3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU modelo SSX-550 e voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV. Antes da realização do ensaio foi utilizado

um metalizador (modelo SC-701 da Sanyu Electron) para a deposição de uma fina camada de ouro nas superfícies de fratura (em nitrogênio líquido) das amostras por 4 min, utilizando uma amperagem de 10 mA.

3.2.4.7 Propriedades Mecânicas

Ensaio mecânicos sob tração

O ensaio em tração para a avaliação do módulo elástico, da resistência à tração e alongamento na ruptura, foi conduzido a temperatura ambiente em uma máquina universal, Lloyd LR-10k, operando a uma velocidade de deslocamento das garras de 10 mm/min e célula de carga de 10kN, de acordo com a norma ASTM D 638: utilizou-se corpo de prova tipo IV injetado, para a avaliação do módulo elástico, da resistência a tração e do alongamento na ruptura, calculados automaticamente pelo *software* do equipamento. Os resultados avaliados foram obtidos a partir do valor médio registrado dos 6 corpos de prova.

Ensaio mecânicos sob impacto

A resistência ao impacto foi conduzida na temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM 256 em corpos de prova entalhados, utilizando o equipamento RESIL 5,5 da CEAST, com pêndulo de 2,75 J. Os entalhes de 1,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Foram utilizados 06 corpos de prova de cada composição, para o respectivo ensaio.

Todas as análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.5 Fluxograma

A Figura 21 apresenta o fluxograma, referente à metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa resumidamente.

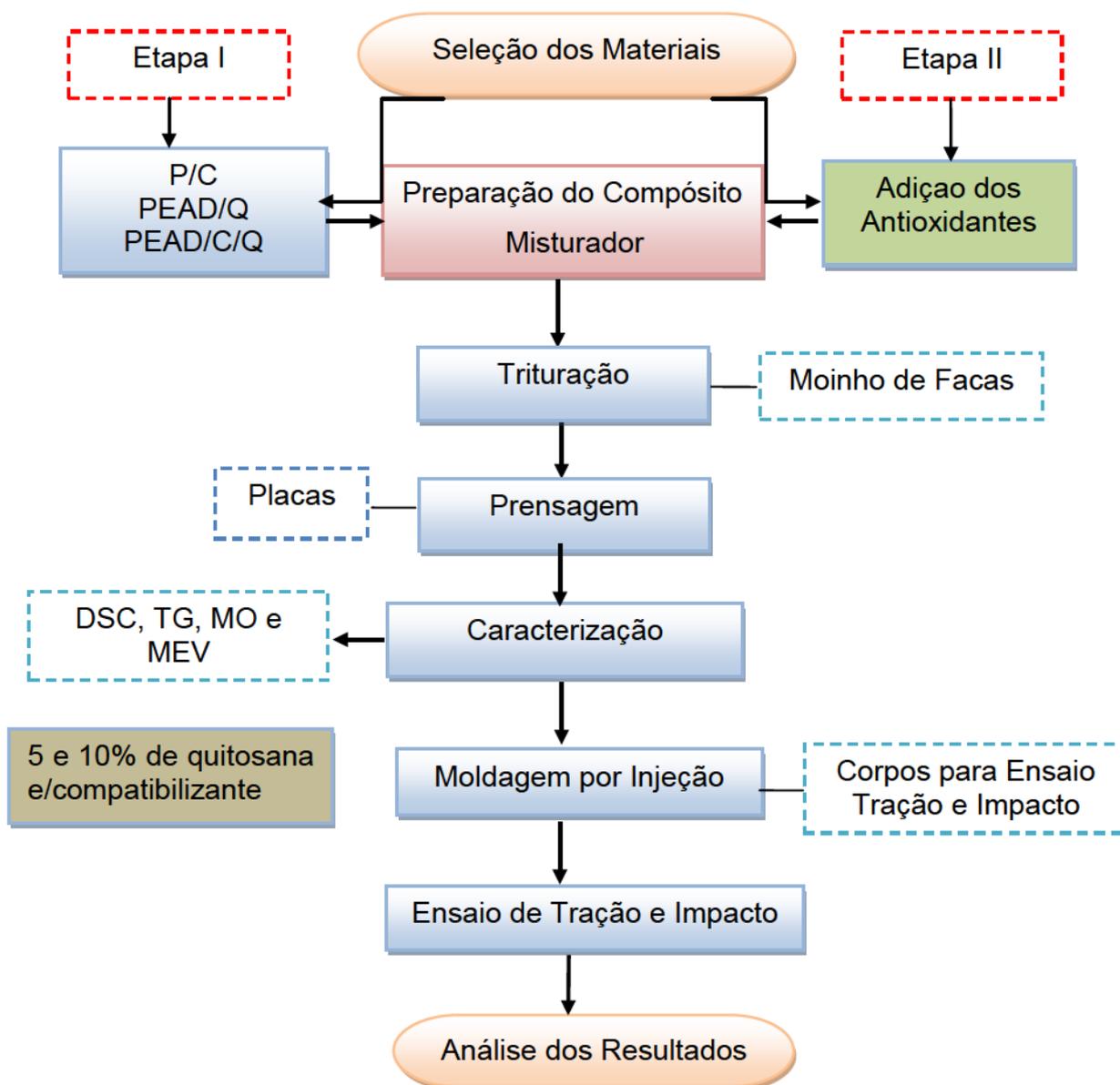


Figura 21 - Fluxograma esquemático: desenvolvimento dos compósitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de pesquisa foi dividido em duas etapas: na primeira etapa foi analisado o comportamento dos compósitos PEAD/quitosana preparados na ausência e na presença do compatibilizante (PE-*g*-MA) e na segunda etapa foi analisado o efeito dos antioxidantes BHT e BHA nas composições dos compósitos PEAD/Quitosana compatibilizados e contendo teores de 5% e 10% em massa de quitosana.

4.1 Compósitos PEAD/Quitosana

4.1.1 Caracterização Reológica

4.1.1.1 Reometria de Torque

A fim de verificar alguma alteração significativa referente à processabilidade do material, estabilidade térmica e comportamento reológico, as curvas de torque e temperatura versus tempo e suas ampliações do intervalo de processamento entre 5 – 10 min estão apresentadas nas Figuras 22, 23 e 24 a seguir.

Observa-se que no início da curva de processamento na Figura 22 (a), quando ocorre a alimentação do material sólido na câmara (PEAD ou PEAD/C), tem-se um aumento rápido do torque, presença de picos intensos, atribuído à dissipação dos sólidos particulados durante o aquecimento dos insumos: atrito partícula-partícula e partícula-paredes da câmara, deformação plástica irreversível das partículas deformáveis submetidas a tensões compressivas e cisalhantes, além disso, a energia mecânica dissipada é transformada em energia interna, resultando no aquecimento do material, até atingir o ponto de fusão (Figura 22 (a)).

A fusão do PEAD e das composições PEAD/C em aproximadamente 3 min de processamento ocasiona uma queda do torque (Figura 22a) ao longo tempo à medida que o material se funde, onde os mecanismos de dissipação de energia mecânica nos sólido particulados são substituídos pela dissipação viscosa no fundido, logo o torque é diretamente proporcional à viscosidade do fundido (Canedo e Alves, 2015).

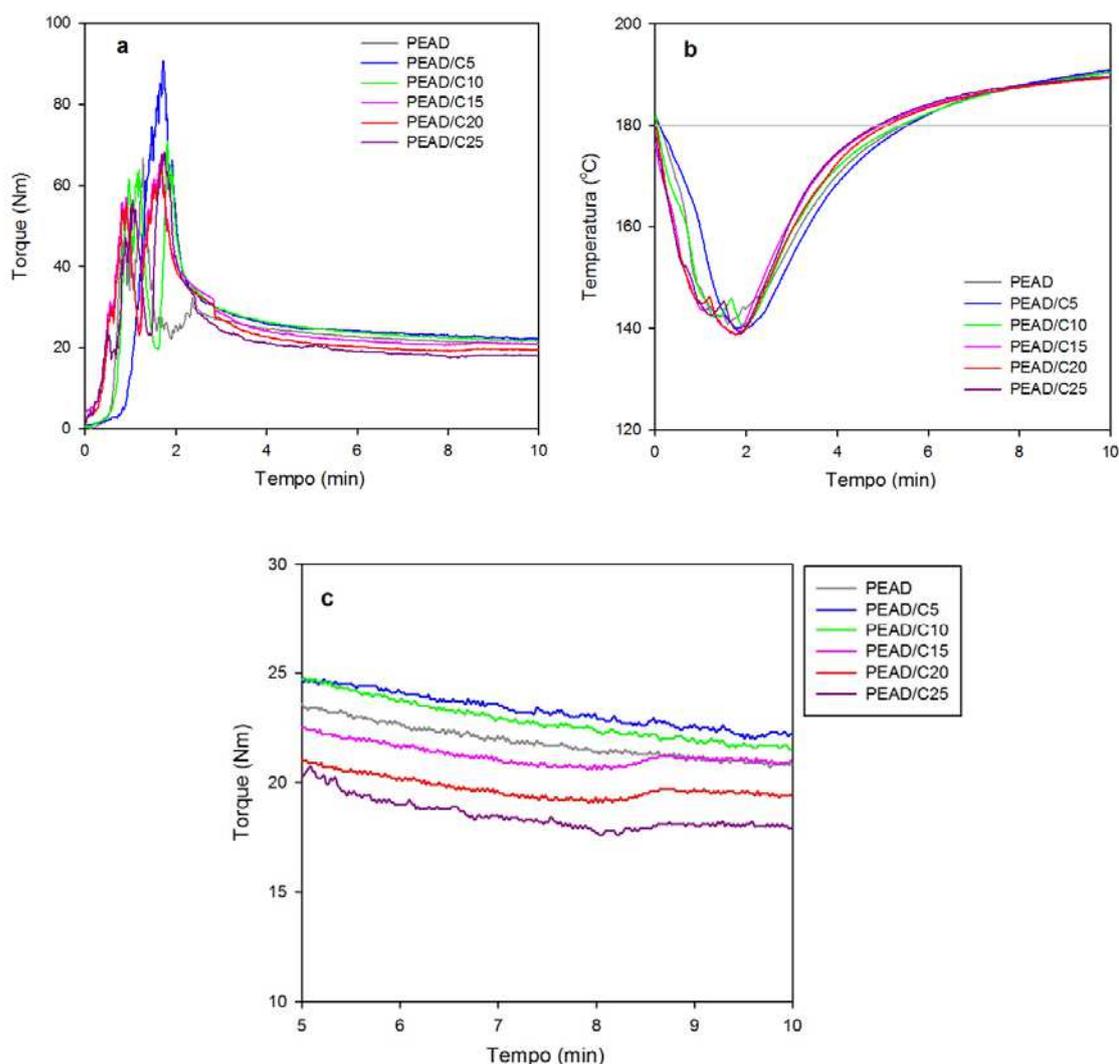


Figura 22 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).

Vale ressaltar, que o torque também depende da temperatura, conseqüentemente, moderadas variações do torque durante o estágio final podem ser atribuídas ao efeito combinado do aumento da temperatura e a diminuição da massa molar da matriz. Observa-se na Figura 22 (b) um significativo aumento da temperatura interna da câmara de mistura com o tempo, acima de 180 ° C, acompanhado de uma moderada diminuição do torque (Figura 22c).

A Figura 23 ilustra respectivamente, o comportamento das curvas de torque e temperatura versus o tempo dos compósitos de PEAD com 5, 10, 15, 20 e 25% de quitosana. Observa-se que com a adição da quitosana na forma de pó, após os 6 min de processamento, entre 7 e 10 min, tem-se em todos os casos um aumento do

torque proporcional ao teor de carga, ou seja, maiores valores de torque são observados para o teor de 25 % de carga. Houve um aumento proporcional da viscosidade do fundido quando comparado a matriz PEAD, com o teor de quitosana incorporado.

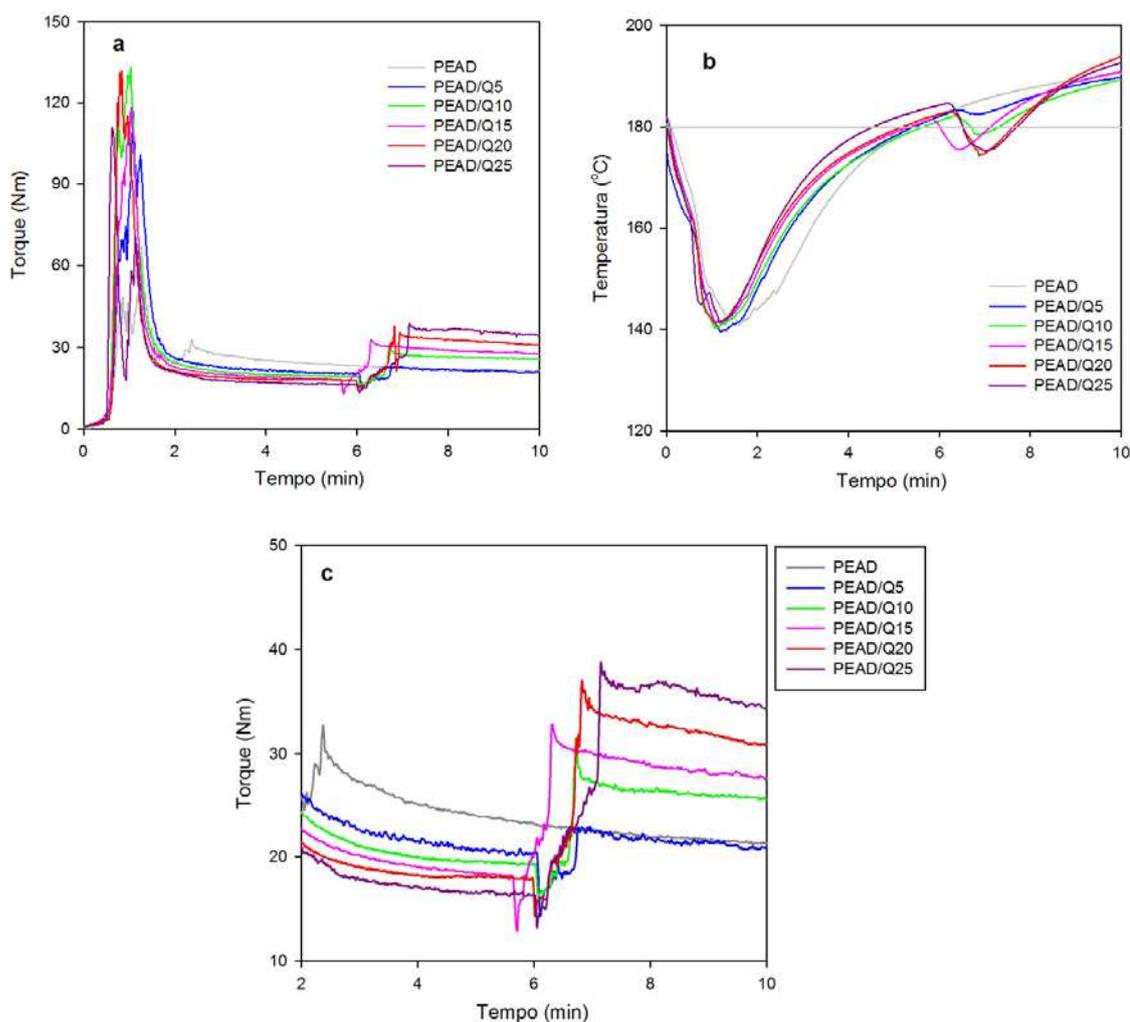


Figura 23 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos PEAD/Q no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 2-10 min (c).

Com relação à curva de temperatura versus o tempo, Figura 23 (b), observa-se uma queda da temperatura aos 6 min processamento, efeito ocasionado devido a diferença de temperatura entre quitosana, em torno de 25°C, e a matriz fundida aos 180°C; a redução de temperatura é tanto maior quanto maior a proporção de quitosana incorporada. Pois a incorporação da mesma requer a abertura da porta de alimentação, que provoca o distúrbio no processamento, refletido na queda

transitória do torque (Figuras 23 (a)). Após um breve intervalo de tempo (0,5 a 1 min) a temperatura aumenta novamente e em seguida depois da adição da carga, tem-se o aumento significativo do torque, durante o processo de mistura da carga sólida com a matriz polimérica fundida, no intervalo de tempo entre 7 e 10 minutos (Figuras 23 (a) e (c)).

Para os compósitos compatibilizados PEAD/Q/C (Figura 24) as curvas de torque e temperatura versus o tempo exibem um comportamento semelhante aos compósitos não compatibilizados.

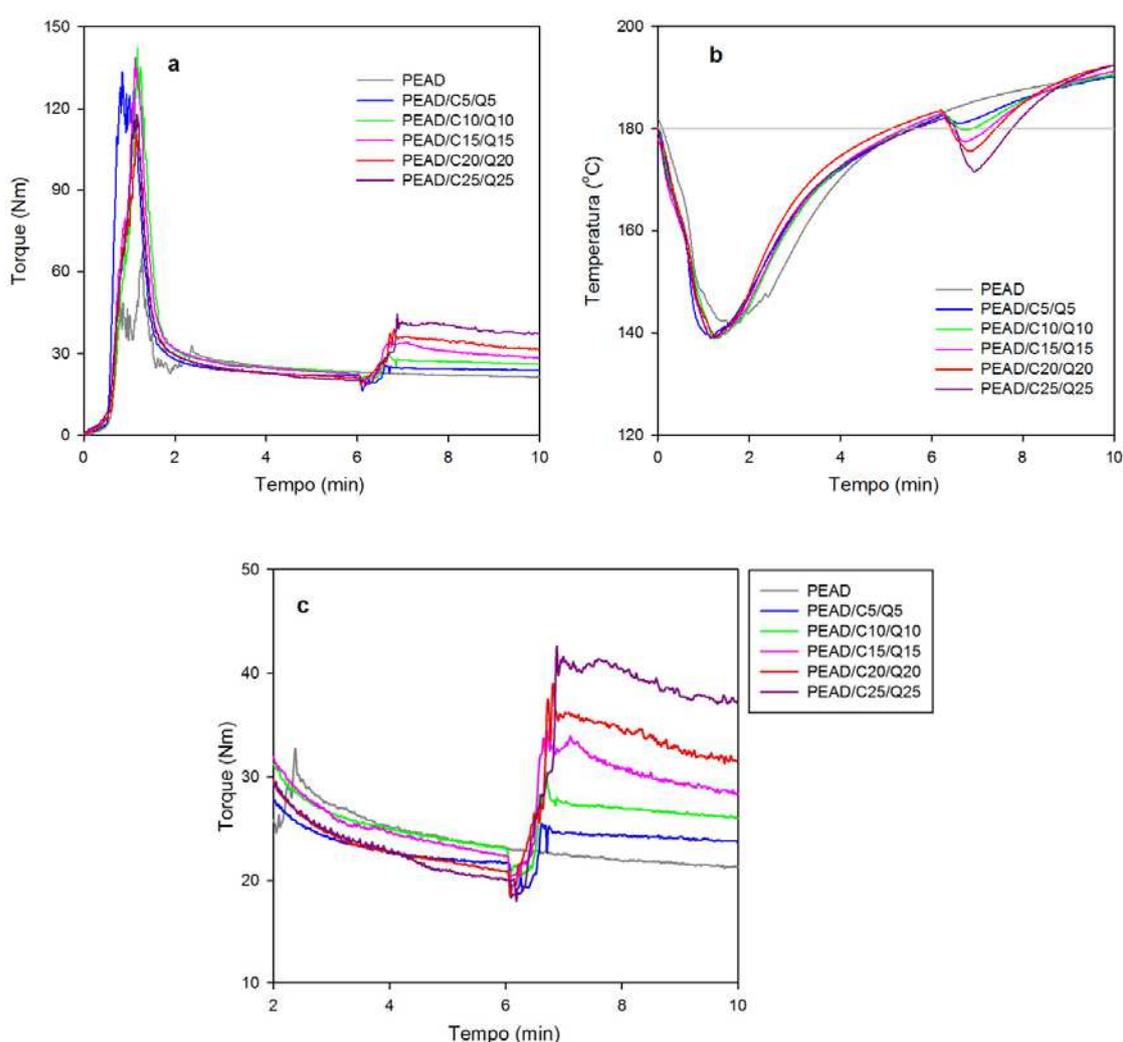


Figura 24 - Curvas de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para o processamento de PEAD e os compósitos PEAD/C/Q no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 2-10 min (c).

É importante ressaltar que os valores de torque aumentaram com a incorporação do compatibilizante, e que este aumento foi mais significativo em teores mais elevados de PE-g-MA (25 %). A queda do torque durante os estágios finais de processamento pode ser atribuído ao aumento da temperatura dentro da câmara. Não foram observados indícios de degradação durante o tempo de processamento empregado, mostrando a estabilidade dos compósitos obtidos.

Análise do Torque Terminal

De especial interesse é a análise do *torque terminal*, no intervalo de 9 a 10 minutos de processamento. Nessas condições, pode-se assumir que o torque é proporcional à viscosidade do sistema (Alves *et al.*, 2014).

$$Z = kf\eta\dot{\gamma} \quad (11)$$

onde $Z = Z(t)$ é o torque registrado no misturador; k é um fator geométrico, com unidades de volume, que depende do modelo de misturador e do tipo de rotores; f é o fator de preenchimento; η é a viscosidade do sistema; e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento média na câmara de processamento, que depende da combinação misturador-rotores, da velocidade de rotação dos rotores e – em menor grau – do índice de pseudoplasticidade local do fundido; para o misturador utilizado e um material com índice de pseudoplasticidade na faixa de 0,5 a 0,75, operado a 60 rpm, $\dot{\gamma} \approx 35 \text{ s}^{-1}$ (Canedo e Alves, 2015).

Considerando blendas ou compósitos sem interações específicas entre a matriz e a fase dispersa, a viscosidade do sistema depende da:

- Taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$; constante para processos realizados no mesmo equipamento à mesma velocidade de rotação dos rotores, como é o caso presente; conseqüentemente, a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser desconsiderada na análise dos resultados.
- Temperatura média do material na câmara de processamento, que é uma função do tempo, $T = T(t)$.

- Massa molar média da matriz polimérica, M ; esta dependência pode afetar os resultados comparativos se ocorrem reações químicas – usualmente degradação – durante o processamento.
- Fração de carga (quitosana), expressa geralmente como fração volumétrica ϕ determinada nas condições de processamento, Equação 12:

$$\phi = \left(1 + \frac{1-w}{w} \cdot \frac{\rho_Q}{\rho_P} \right)^{-1} \quad (12)$$

onde w é fração mássica de quitosana, $\rho_Q = 1,48 \text{ g/cm}^3$ é densidade da quitosana (Yui *et al.*, 1994) e $\rho_P = 0,76 \text{ g/cm}^3$ é densidade do PEAD à temperatura de processamento (Walsh e Zoller, 1995). Assume-se que a adição de compatibilizante (PE-*g*-MA) não altera significativamente a densidade da matriz.

Na análise do torque terminal em testes individuais, onde a concentração de carga é constante, a viscosidade pode ser considerada como função da temperatura do sistema e a massa molar da matriz. Resulta então, Equação 13:

$$Z = Z(T, M) \quad (13)$$

Com o intuito de verificar a possível degradação da matriz, que resultaria na variação da massa molar com o tempo de processamento, a dependência do torque com a temperatura é eliminada e avaliado o torque “corrigido” Z^* a uma temperatura de referência T^* , de acordo com a Equação 14 (Canedo e Alves, 2015):

$$Z^* = Z \exp\{n\beta(T - T^*)\} \quad (14)$$

onde Z e T são o torque e a temperatura “reais”, registrados pelo software do misturador como funções do tempo; n é índice de pseudoplasticidade e β é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade. Para o sistema em estudo pode-se aproximar $n \approx 0,5$ e $\beta \approx 0,02^\circ\text{C}^{-1}$ (Rauwendaal, 2014).

Os valores de torque corrigido como função do tempo no intervalo 9-10 min para todas as composições estudadas são apresentados na Figura 25.

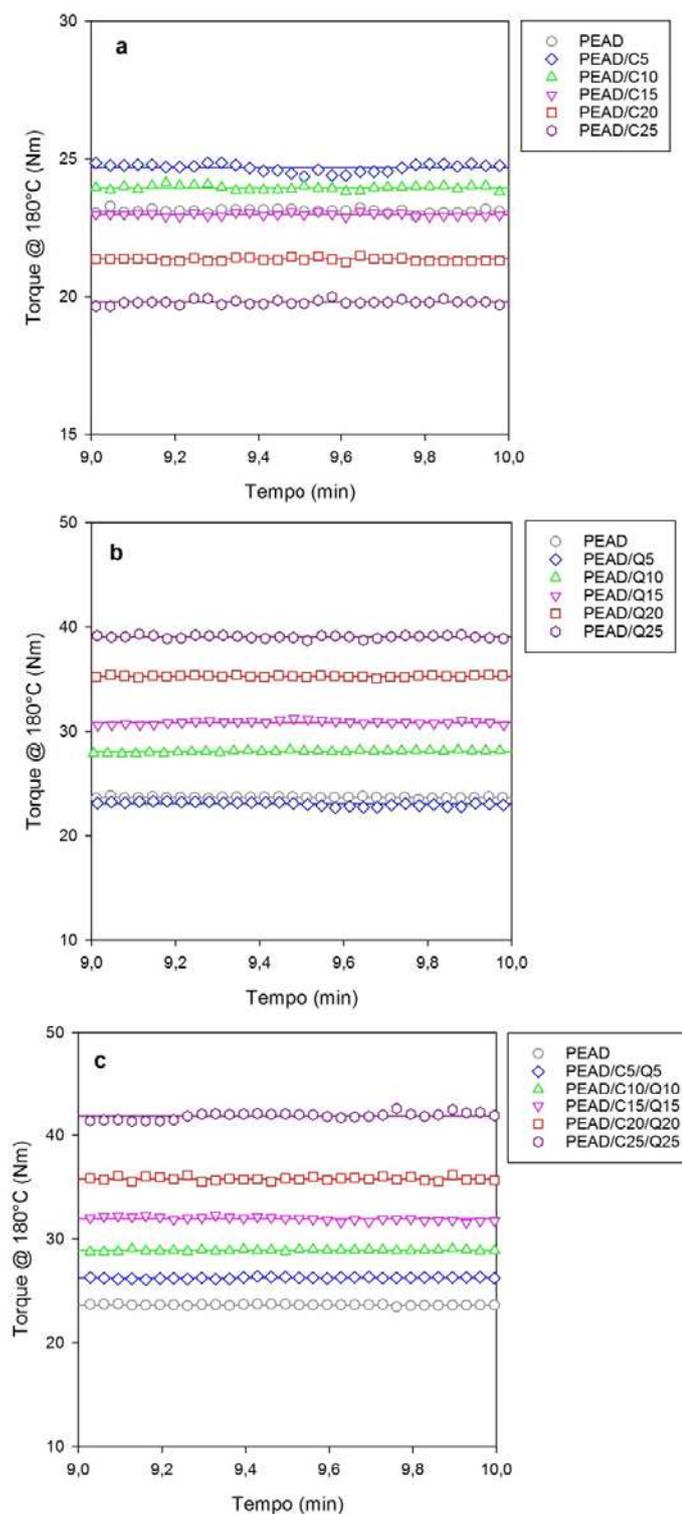


Figura 25 - Torque a 180°C (Z^*) como função do tempo no intervalo 9-10 min para as blendas PEAD/PE-g-MA (a) e os compósitos PEAD/quitosana sem (b) e com (c) compatibilizante. Símbolos: valores calculados com a Eq. 15 – um ponto de cada dois; linhas retas horizontais valores médios (Tabela 5).

Nos testes analisados, o torque corrigido é função unicamente da massa molar da matriz. A constância do torque verificada na Figura 25 é, portanto, uma indicação de que a massa molar não é afetada pelo processamento. Isto é, que não houve degradação do PEAD (nem do PE-g-MA) durante o processamento, para todos os teores de quitosana testados (5% a 25%) com ou sem compatibilizante.

Devido às flutuações do torque, os valores médios no intervalo 9-10 min podem ser considerados mais representativos das condições terminais do que os valores pontuais a 10 min. A Tabela 5 apresenta os valores médios no intervalo 9-10 min da temperatura, torque, e torque “corrigido” a 180°C.

Tabela 5 - Temperatura e torque médio no intervalo 9-10 min.

Sistema	\bar{T} (°C)	\bar{Z} (Nm)	\bar{Z}^* (Nm)
PEAD	189,9 ± 0,3	20,9 ± 0,1	23,11 ± 0,07
PEAD/C5	190,2 ± 0,4	22,3 ± 0,2	24,68 ± 0,13
PEAD/C10	189,7 ± 0,4	21,7 ± 0,1	23,95 ± 0,08
PEAD/C15	189,0 ± 0,2	21,0 ± 0,1	22,99 ± 0,06
PEAD/C20	189,0 ± 0,3	19,5 ± 0,1	21,36 ± 0,06
PEAD/C25	189,3 ± 0,3	18,0 ± 0,1	19,80 ± 0,08
PEAD/Q5	189,0 ± 0,5	21,1 ± 0,3	23,04 ± 0,20
PEAD/Q10	188,2 ± 0,6	25,9 ± 0,1	28,08 ± 0,11
PEAD/Q15	189,9 ± 0,6	28,0 ± 0,2	30,86 ± 0,16
PEAD/Q20	192,0 ± 1,1	31,3 ± 0,4	35,30 ± 0,09
PEAD/Q25	191,1 ± 1,0	35,0 ± 0,4	39,07 ± 0,20
PEAD/C5/Q5	189,4 ± 0,5	23,9 ± 0,1	26,27 ± 0,08
PEAD/C10/Q10	189,7 ± 0,6	26,3 ± 0,1	28,93 ± 0,07
PEAD/C15/Q15	190,1 ± 0,7	28,9 ± 0,3	31,97 ± 0,18
PEAD/C20/Q20	191,3 ± 0,8	32,0 ± 0,3	35,80 ± 0,19
PEAD/C25/Q25	191,0 ± 0,9	37,5 ± 0,3	41,90 ± 0,32

Para as blendas PEAD/PE-g-MA verifica-se uma redução do torque com o aumento do teor do compatibilizante, o que pode ser atribuído à menor viscosidade do compatibilizante em relação ao PEAD. Para aos compósitos PEAD/quitosana verifica-se um significativo aumento do torque com o aumento do teor de carga. O

aumento é ainda maior para os compósitos compatibilizados. As comparações ilustradas na Tabela 6 permitem apreciar quantitativamente o efeito da carga e do compatibilizante.

Tabela 6 - Diferenças de torque médio corrigido no intervalo 9-10 min.

%C/Q	$Z^*_{PC} - Z^*_P$	$Z^*_{PQ} - Z^*_P$	$Z^*_{PCQ} - Z^*_{PC}$	$Z^*_{PCQ} - Z^*_{PQ}$
5	1,6 (7%)	-0,1 -	1,6 (6%)	3,2 (14%)
10	0,8 (4%)	5,0 (22%)	5,0 (21%)	0,9 (3%)
15	-0,1 -	7,8 (36%)	9,0 (39%)	1,1 (4%)
20	-1,8 (-8%)	12,2 (53%)	14,4 (68%)	0,5 (1,4%)
25	-3,3 (-14%)	16,0 (69%)	22,1 (113%)	2,8 (7%)

A primeira coluna da Tabela 6 compara o torque terminal (torque médio corrigido médio no intervalo 9-10 min) obtido com as blendas PEAD/PE-g-MA (PC) com o torque registrado no processamento do PEAD puro (P). O torque na blenda é maior para teores 5 e 10% de compatibilizante, equaliza-se para 15% de compatibilizante, e resulta menor para teores de 20 e 25%. O torque durante o processamento da blenda varia de 7% em excesso do torque durante o processamento do PEAD puro para valores 14% menores que o torque no PEAD puro.

A segunda coluna analisa o efeito da adição de quitosana ao PEAD, sem compatibilizante. O torque aumenta com o teor de carga, desde um valor inexpressivo para 5% de carga até um torque 69% maior para o compósito com 25% de quitosana. O efeito da adição de quitosana é ainda maior na presença de compatibilizante, com mostra a terceira coluna da Tabela 6. O aumento do torque varia entre 6% no compósito com 5% de carga (e 5% de compatibilizante) até 113% no compósito com 25% de quitosana (e 25% de compatibilizante). O efeito do compatibilizante nos compósitos é especialmente significativo para elevados teores de carga. Estes resultados são ilustrados graficamente na Figura 26.

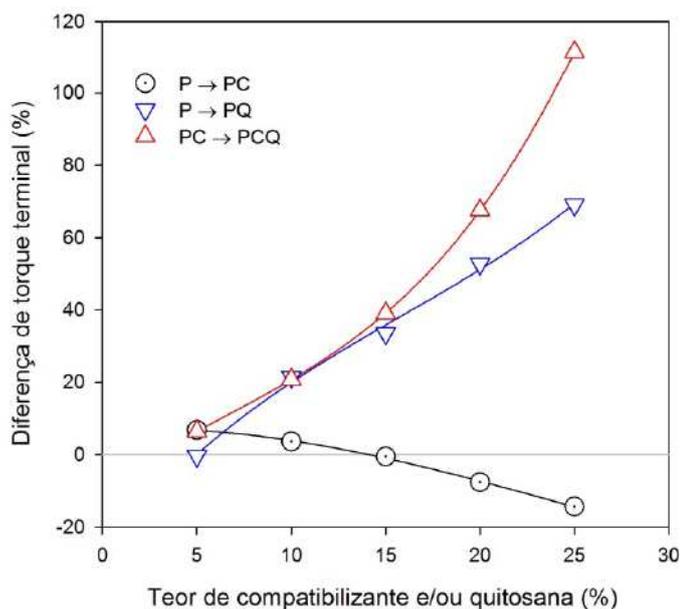


Figura 26 - Comparação do torque corrigido terminal mostrando o efeito da adição de compatibilizante, carga, e carga + compatibilizante.

A presença de carga sólida particulada dispersa no polímero fundido aumentou a viscosidade do sistema, e que o aumento dependeu do teor de carga. A redução da viscosidade na ausência de carga pode estar relacionada à presença do compatibilizante.

A presença do compatibilizante nos compósitos de PEAD/quitosana resultou no aumento do torque, possivelmente devido ao incremento das interações carga-matriz. Isto é, o PE-g-MA agiu efetivamente como compatibilizante e afetou a microestrutura nos compósitos.

Dependência da Viscosidade com Teor de Carga

Diferentes modelos da dependência da viscosidade com o teor de carga têm sido propostos na literatura para suspensões concentradas de partículas sólidas em polímeros fundidos escoando à baixas taxas de cisalhamento (Barnes *et al.*, 1989; Shenoy e Saini, 1996; Carreau *et al.*, 1997). O modelo semi-empírico proposto por Krieger e Dougherty (1959) é um dos mais utilizados para representar os resultados experimentais, na ausência de interações específicas entre as partículas da carga, tanto para partículas isométricas quanto anisométricas; neste último caso os parâmetros do modelo dependem da razão de aspecto da partícula.

Levando em consideração que – na ausência de degradação – o torque corrigido é diretamente proporcional à viscosidade do sistema, que por sua vez é função unicamente da fração de carga, pode-se utilizar o modelo de Krieger e Dougherty (1959), para avaliar esta dependência. O modelo é expresso como Equação 15:

$$\frac{Z^*_{\text{compósito}}}{Z^*_{\text{matriz}}} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{carga}}}{\phi_m} \right)^{-\alpha \phi_m} \quad (15)$$

Onde: a fração volumétrica de carga é avaliada em termos da fração mássica de acordo com a Equação 12. Os parâmetros ϕ_m e α devem ser determinados correlacionando os resultados experimentais. O parâmetro ϕ_m é associado à fração máxima de carga para um sistema fluido. A Equação 15 prediz que para $\phi_{\text{carga}} \rightarrow \phi_m$ resulta em $Z^*_{\text{compósito}} \rightarrow \infty$; por isso, o parâmetro ϕ_m corresponde ao *limite de percolação* do compósito fundido. O parâmetro α é às vezes chamado *viscosidade intrínseca* do compósito fundido nas condições de processamento, onde a matriz atua como “solvente” da carga. Na Tabela 7 estão os valores da correlação.

Tabela 7 - Dados usados na correlação do torque reduzido.

Sistema	w (%)	ϕ (%)	\bar{Z}^* (Nm)	$\frac{\bar{Z}^*_{\text{PEAD/C/Q}}}{\bar{Z}^*_{\text{PEAD/C}}}$ (Nm)
PEAD/C5/Q5	5	2,63	26,27	1,0644
PEAD/C10/Q10	10	5,40	28,93	1,2079
PEAD/C15/Q15	15	8,31	31,97	1,3906
PEAD/C20/Q20	20	11,38	35,80	1,6760
PEAD/C25/Q25	25	14,62	41,90	2,1162

Os dados de torque terminal (Tabela 7) corrigido para os compósitos compatibilizados de PEAD/quitosana podem ser ajustados com o modelo de Krieger-Dougherty, Equação 15, considerando que a matriz do compósito é a blenda PEAD/PE-g-MA com a mesma fração de compatibilizante. Os parâmetros do modelo foram avaliados pela regressão não linear dos resultados experimentais de acordo

com a Equação 15 utilizando as ferramentas disponíveis no software *SigmaPlot* versão 12.3, obtendo-se:

$$\phi_m = 0,20$$

$$\alpha = 2,84$$

A fração volumétrica máxima $\phi_m = 0,20$ corresponde a uma fração mássica de carga de aproximadamente 33%. Com relação $\alpha = 2,84$ o valor obtido sugere que a carga é formada por partículas aproximadamente isométricas - haja visto que $\alpha \approx 2,5$ para dispersões de partículas isométricas, conforme Barnes *et al.* (1989). A Figura 27 ilustra o excelente ajuste.

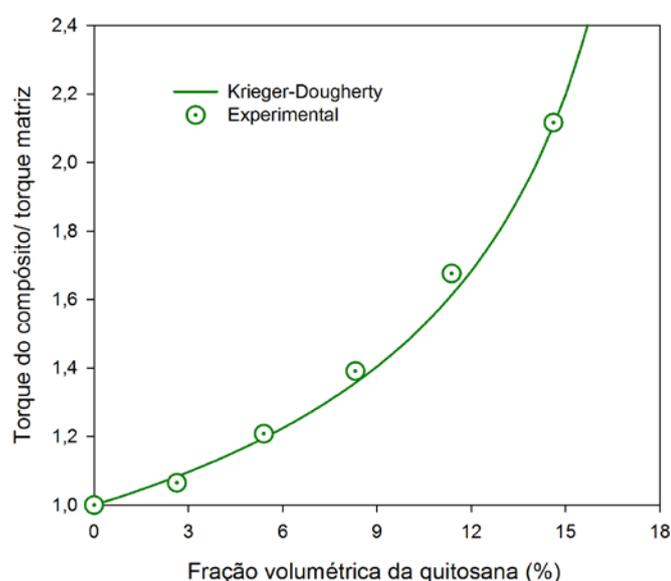


Figura 27 - Razão compósito/matriz do torque corrigido terminal versus fração volumétrica de carga para os compósitos PEAD/quitosana compatibilizados com PE-g-MA. A linha corresponde ao modelo Krieger-Dougherty.

4.1.1.2 Reometria de Placas Paralelas

Amostras de PEAD, da blenda PEAD/25% PE-g-MA, e dos compósitos PEAD/quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante e com 25% de compatibilizante PE-g-MA foram testadas em reômetro de placas paralelas em regime oscilatório, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.2.2, em temperaturas de 180°C, 200°C e 220°C. Os testes foram conduzidos a baixa amplitude de oscilação (4 miliradianos para as amostras poliméricas, entre 0,4 e 0,08 miliradianos para os compósitos), dentro do limite de viscoelasticidade linear

para as frequências estudadas. Os resultados na faixa de frequência entre 1 e 100 radianos/segundo são analisados a seguir.

A Figura 28 apresenta os módulos elásticos em cisalhamento correspondentes à resposta em fase com a deformação (módulo de armazenamento, G') e fora de fase (módulo de perda, G''). Os módulos aumentam com o incremento da frequência, sendo o módulo de armazenamento inferior ao módulo de perda ($G' < G''$) no intervalo de frequências analisado. Porém, observa-se a convergência dos módulos de armazenamento e de perda para frequências elevadas, sugerindo o cruzamento dos módulos em frequência superior ao limite estudado, em todos os casos.

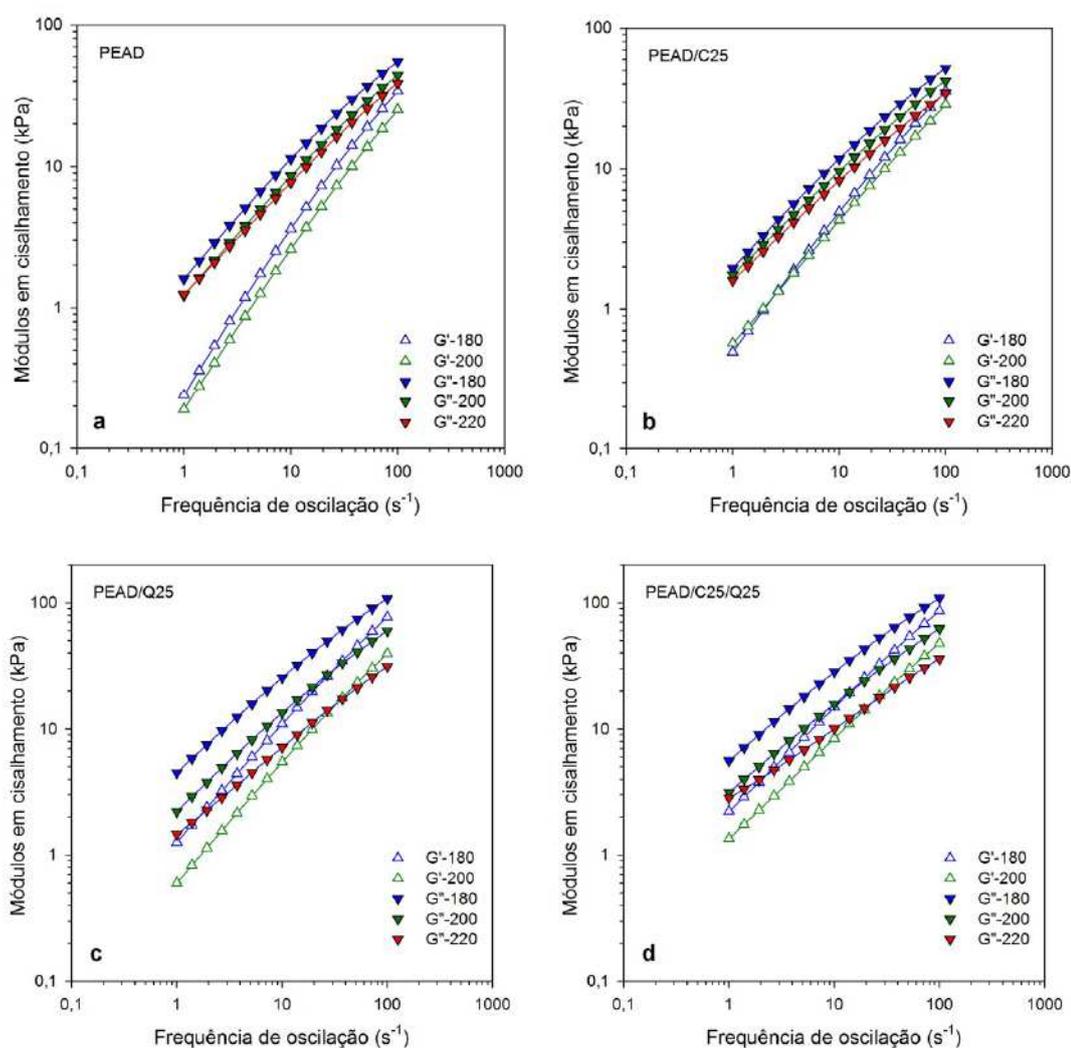


Figura 28 - Módulos de armazenamento (G') e de perdas (G'') em cisalhamento como funções da frequência às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.

Com os valores, reportados pelo software do instrumento em função da frequência de oscilação foi avaliado o módulo da viscosidade complexa, Equação 16 (Bretas, 2005):

$$|\eta^*| = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (16)$$

onde ω é a frequência em radianos/s (abreviada: s^{-1}).

A regra empírica de Cox-Merz (Cox e Merz, 1958) estabelece que o módulo da viscosidade complexa avaliado em escoamentos oscilatórios de baixa amplitude à frequência ω é igual à viscosidade ordinária (a viscosidade determinada em escoamentos de cisalhamento em estado estacionário) medida à taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ numericamente igual à frequência de oscilação, de acordo com a Equação 17:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (17)$$

A regra de Cox-Merz tem sido extensamente discutida e é periodicamente reavaliada na literatura reológica. Referências recentes são a monografia de Dealy e Larson (2006) e o trabalho de Winter (2009). A regra de Cox-Merz parece ser aplicável para suspensões concentradas nas condições dos testes realizados (Gleissle e Hochstein, 2003).

As viscosidades calculadas dessa forma são apresentadas na Figura 29 em função da taxa de cisalhamento. Todos os materiais apresentam comportamento pseudoplástico nos intervalos de temperatura e taxas de cisalhamentos estudados. A viscosidade dos sistemas sem carga (PEAD e blenda PEAD/PE-g-MA) se encontra na zona de transição entre o platô newtoniano e a zona da lei da potência; já no caso dos compósitos o sistema se encontra virtualmente na zona da lei da potência.

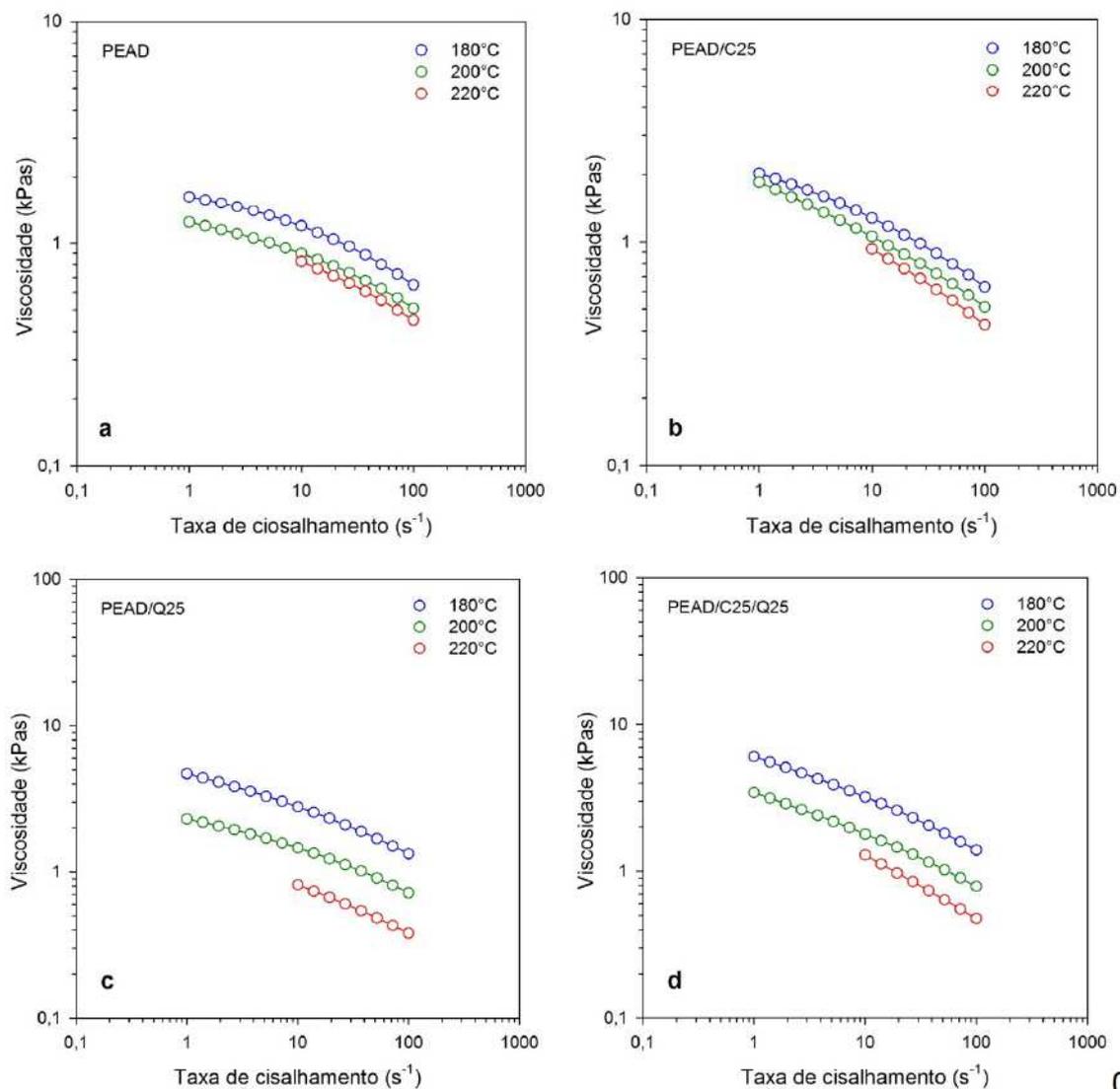


Figura 29 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.

No primeiro caso (sistemas sem carga) a viscosidade em função da taxa de cisalhamento pode ser correlacionada com o modelo empírico de Cross (também chamado modelo de Cross-Williamson na literatura), apropriado para polímeros de ampla distribuição de massa molar, como é o caso do PEAD comercial, Equação 18 (Cross, 1965; Carreau *et al.*, 1997):

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0 a_T}{1 + (\lambda_0 a_T \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (18)$$

onde η_0 é a viscosidade limite à baixas taxas de cisalhamento (isto é, no platô newtoniano) medida à temperatura de referência (arbitrária) T_0 ; λ_0 é um tempo característico, associado à transição entre o comportamento newtoniano e pseudoplástico do sistema, medido à mesma temperatura de referência T_0 ; n é o índice de pseudoplasticidade (ou índice da lei da potência). O termo a_T é um fator de deslocamento térmico, relacionado com a dependência da viscosidade limite e o tempo característico com a temperatura (o terceiro parâmetro do modelo Cross, o índice de pseudoplasticidade, é considerado independente da temperatura).

No segundo caso (compósitos) a viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi correlacionada diretamente com a lei da potência, Equação 19.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = m_0 a_T \dot{\gamma}^{n-1} \quad (19)$$

onde m_0 é a chamada consistência do polímero, medida a temperatura de referência (arbitrária) T_0 e n é o índice de pseudoplasticidade (ou índice da lei da potência). O termo a_T é o fator de deslocamento térmico.

Dentre os vários modelos propostos na literatura para a dependência da viscosidade com a temperatura (Bird *et al.*, 1987; Carreau *et al.*, 1997), no presente trabalho será utilizada uma simples exponencial, conforme Equação 20.

$$a_T = \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (20)$$

onde β é o chamado coeficiente de temperatura da viscosidade e T_0 é a temperatura de referência escolhida previamente. Aplicado na Equação 19 o parâmetro β é o coeficiente de temperatura da viscosidade newtoniana (limite); na Eq. 20 o coeficiente de temperatura da consistência será designado como β' . Verifica-se que β' e β , Equação 21, estão relacionadas através de:

$$\beta' = n\beta \quad (21)$$

onde n é o índice de pseudoplasticidade.

Para correlacionar os dados de viscosidade em função da temperatura e da taxa de cisalhamento é usual eliminar a sua dependência com a temperatura definindo variáveis reduzidas, Equação 22:

$$\begin{aligned}x &= \dot{\gamma} \cdot a_T \\ y &= \eta / a_T\end{aligned}\tag{22}$$

Em termos das variáveis reduzidas a Eq.19 resulta em:

$$y = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda_0 x)^{1-n}}\tag{23}$$

A escolha de valores apropriados de $a_T(T)$ na Eq.23 resulta na *superposição* das curvas de y versus x , como mostra a Figura 27. Neste trabalho foi selecionada a temperatura de referência $T_0 = 180^\circ\text{C}$ e fatores de deslocamento para $T = 200^\circ\text{C}$ e $T = 220^\circ\text{C}$ foram determinados visualmente por tentativa e erro.

No caso dos sistemas sem carga, uma vez determinadas as variáveis reduzidas x e y , os parâmetros η_0 , λ_0 e n foram avaliados por regressão não linear de acordo com a Eq.23 utilizando as ferramentas disponíveis no software *SigmaPlot* versão 12.3. No caso dos compósitos, uma simples regressão linear de $\ln y$ versus $\ln x$ foi suficiente para estimar os parâmetros m_0 e n . O coeficiente de temperatura β é estimado pela regressão linear de $\ln a_T$ versus $T - T_0$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

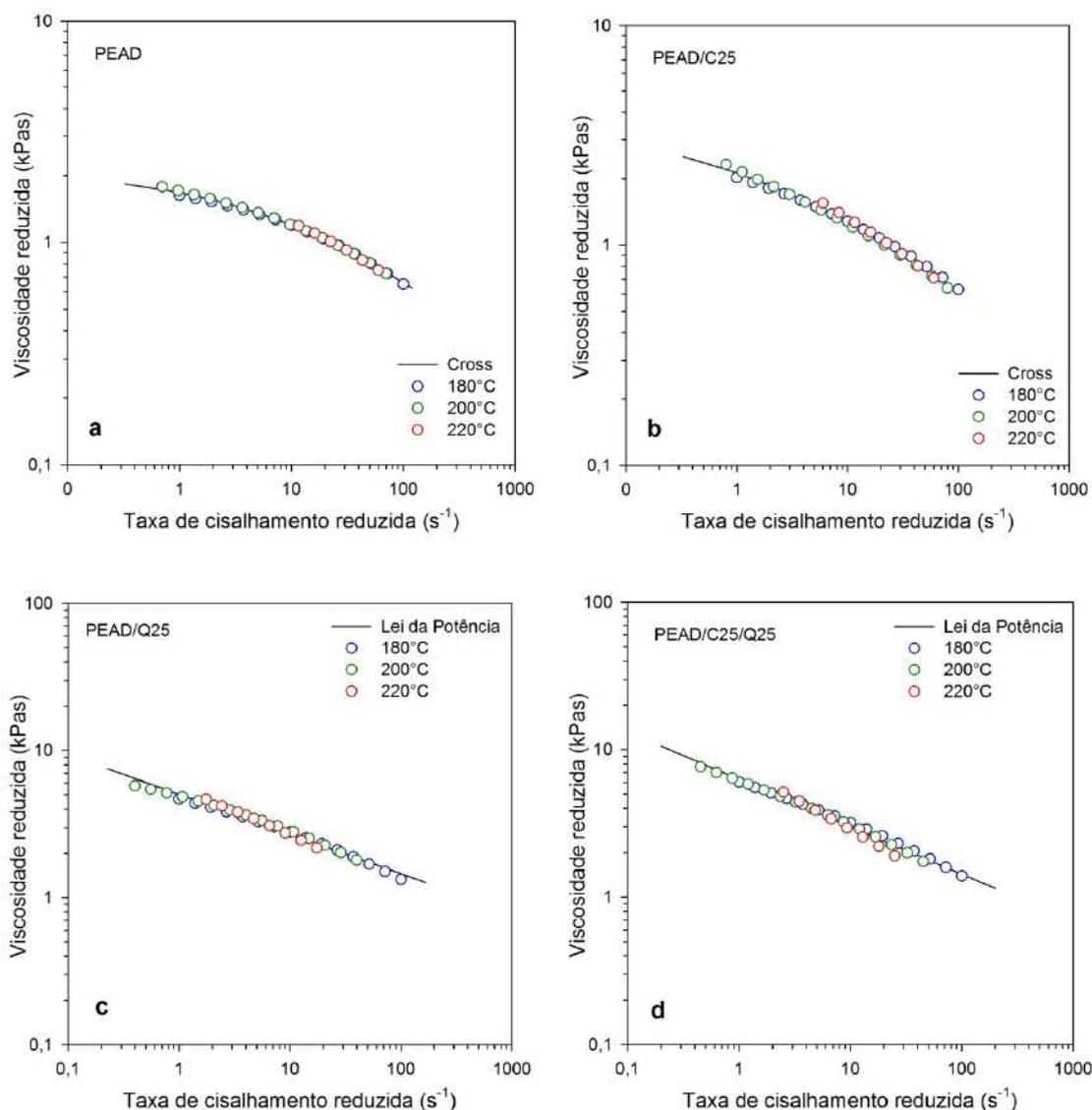


Figura 30 - Viscosidade reduzida ($y = \eta/a_T$) como função da taxa de cisalhamento reduzida ($x = \dot{\gamma} \cdot a_T$) para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.

Tabela 8 - Parâmetros da correlação da viscosidade ($T_0 = 180^\circ C$).

Modelo de Cross			Lei da Potência		
Parâmetros	PEAD	PEAD/C25	Parâmetros	PEAD/Q25	PEAD/C25/Q25
η_0 (kPas)	2,135	3,727	m_0 (kPas ⁿ)	5,04	6,47
λ_0 (s)	0,059	0,508	n	0,73	0,68
n	0,546	0,592	β ($^\circ C^{-1}$)	0,020	0,022
β ($^\circ C^{-1}$)	0,013	0,015			

As características elásticas dos sistemas não foram medidas de forma direta. Porém, o primeiro coeficiente das tensões normais Ψ_1 pode ser estimado (aproximadamente) a partir dos módulos, Equação 24 (Laun, 1986; Winter, 2009; Sharma e Mckinley, 2012):

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) \approx \frac{2G'(\omega)}{\omega^2} \left[1 + \left(\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0,7} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (24)$$

Valores de Ψ_1 estimados de acordo com a Eq.24 são apresentados na Figura 31 em função da taxa de cisalhamento.

Uma medida da elasticidade do fundido é a razão entre as tensões normais e as tensões de cisalhamento (Bird *et al.*, 1987) definida como, Equação 25:

$$S = \frac{N_1}{\tau} = \frac{\Psi_1 \dot{\gamma}}{\eta} \quad (25)$$

onde N_1 é a primeira diferença das tensões normais e τ é a tensão de cisalhamento. De acordo com a Eq.25 a razão das tensões pode ser estimada a partir da razão dos módulos, Equação 26:

$$S \approx 2 \frac{G'}{G''} \left[1 + \left(\frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0,2} \quad (26)$$

A razão das tensões é apresentada na Figura 32, devidos a erros experimentais, não foram avaliados os dados na temperatura de 220 °C.

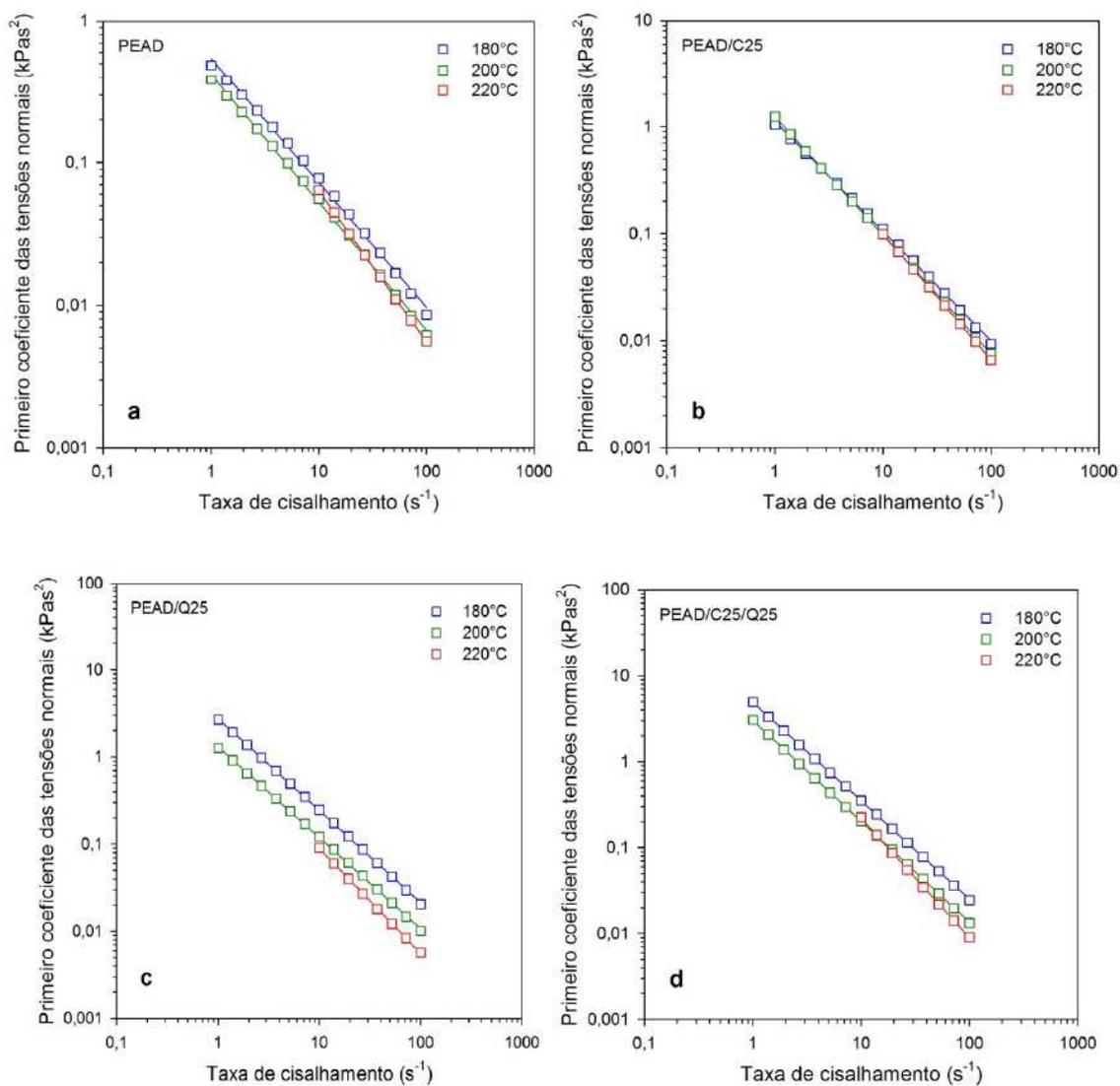


Figura 31 - Primeiro coeficiente das tensões normais (ψ_1) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/ 25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.

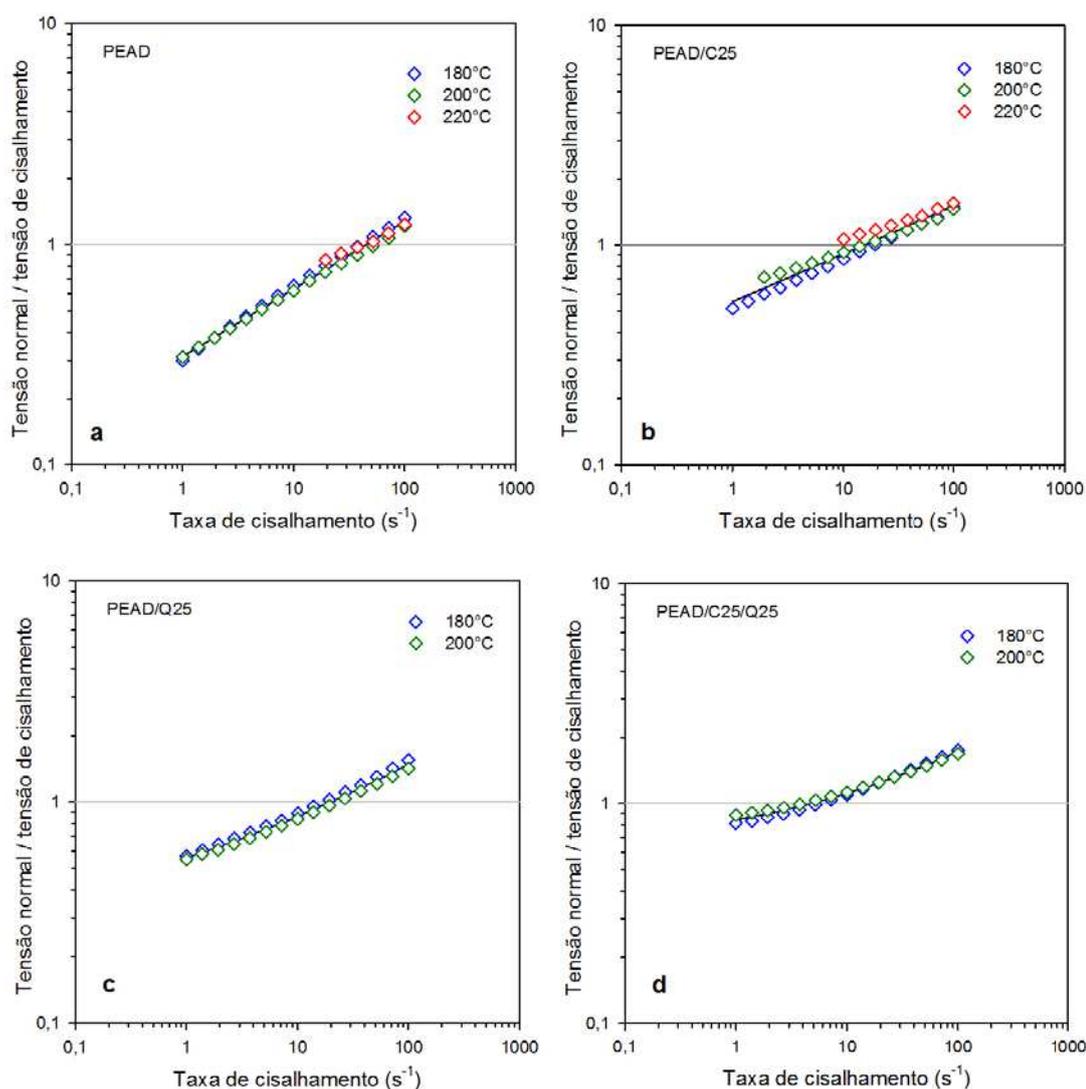


Figura 32 - Razão de tensões normais/cisalhamento (S) em função da taxa de cisalhamento às temperaturas indicadas, para o PEAD puro (a), a blenda PEAD/ 25% PE-g-MA (b) e os compósitos PEAD/ quitosana com 25% de carga, sem compatibilizante (c) e com 25% de compatibilizante PE-g-MA (d). Escalas logarítmicas.

O parâmetro S (razão das tensões normais e de cisalhamento) é nulo para fluidos newtonianos (e para fluidos não newtonianos a baixas taxas de deformação). Para $S < 1$ predomina o comportamento líquido viscoso, para $S > 1$ predomina o comportamento sólido elástico (Bird *et al.*, 1987). No caso presente, na faixa de taxas de cisalhamento de interesse para o processamento no misturador interno (1 a 100 s^{-1}), todos os sistemas estudados apresentam fortes características viscoelásticas, com significativos componentes elásticos, moderadamente mais elevados nos compósitos do que nos sistemas sem carga, especialmente às maiores taxas cisalhamento.

No gap entre as pontas das asas dos rotores e a parede da câmara de processamento, zona em que ocorre principalmente a dispersão das cargas, a taxa de cisalhamento é em torno de 85 s^{-1} no equipamento e nas condições de processamento utilizadas (Canedo e Alves, 2015). Nessas condições não é possível desconsiderar os efeitos viscoelásticos no processo de mistura. Para o processamento em extrusoras de dupla rosca as taxas de cisalhamento são superiores (devido às velocidades de rotação mais elevadas geralmente utilizadas) e foi esperado que as características viscoelásticas do fundido tenham um impacto ainda maior.

4.1.2 Caracterização Térmica

4.1.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 33 apresenta as curvas do DSC referente ao fluxo de energia (J) em função do tempo (t), obtidos com um programa de temperatura em três estágios como descrito na Seção 3.2.2.4, para o PEAD, o PE-g-MA e a quitosana. Um gráfico da temperatura (T) em função do tempo, também foi ilustrado na Figura 33.

Para o PEAD e o PE-g-MA, observa-se picos de fusão (endotérmicos) durante o primeiro e segundo aquecimento, e um pico de cristalização a partir do fundido (exotérmico) durante o resfriamento (Passador *et al.*, 2012).

Com relação à quitosana, não se observou eventos de mudança de fase (fusão e cristalização). No entanto, na faixa de 5 a 15 min (70 a 120°C durante o primeiro aquecimento) observa-se um pico endotérmico de baixa intensidade atribuído à presença de umidade, cuja área depende do histórico de secagem da amostra (Santos, J. E. *et al.*, 2003).

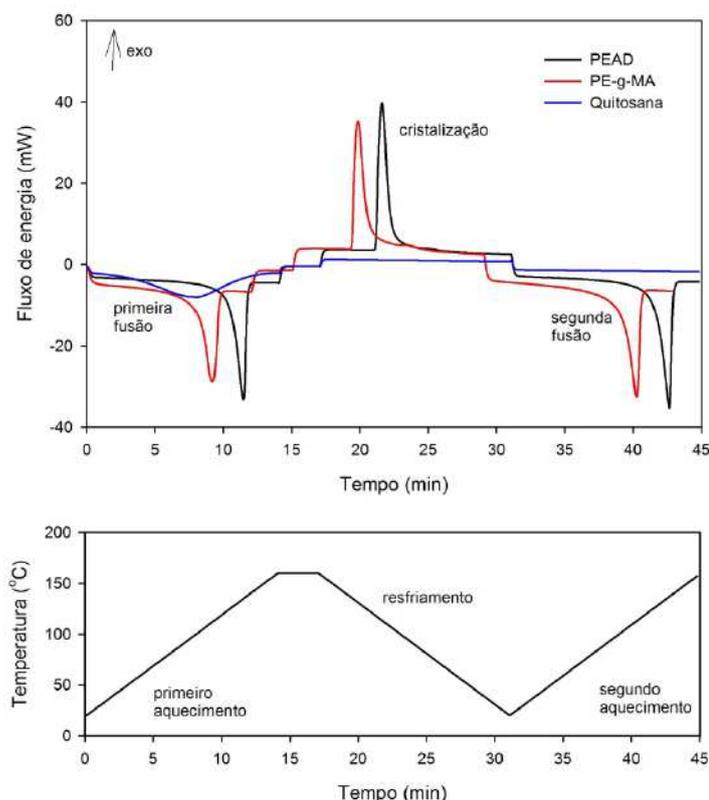


Figura 33 - Fluxo de energia (acima) e temperatura (abaixo) versus tempo para amostras: PEAD, PE-g-MA e quitosana.

A Figura 34 apresenta as curvas do DSC referentes à taxa de cristalização em função da temperatura para o PEAD, PE-g-MA, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q, no resfriamento. Os dados obtidos pelo programa do DSC foram analisados utilizando software INTEGRAL desenvolvido pelo grupo de pesquisa da UFCG, como descrito na Seção 3.2.2.4.

Para as blendas PEAD/PE-g-MA a taxa de cristalização varia entre 1 e 2 min^{-1} de acordo com o teor de compatibilizante, sem que seja possível estabelecer uma tendência. O teor de quitosana não afetou a taxa de cristalização do PEAD. Porém, a presença de compatibilizante nos compósitos diminuiu discretamente a taxa de cristalização ($\sim 1,5 \text{ min}^{-1}$ para compósitos sem compatibilizante, para $\sim 1,3 \text{ min}^{-1}$ compósitos compatibilizados). Em todos os casos o pico de cristalização apresenta um comportamento assimétrico. Observa-se que a cristalização completa ocorre entre 120°C e 60°C (intervalo de temperatura de cristalização de 60°C). Porém, 90% do polímero cristalizável muda de fase nos primeiros 20°C do intervalo; os 10% restantes cristalizam nos últimos 40°C do intervalo.

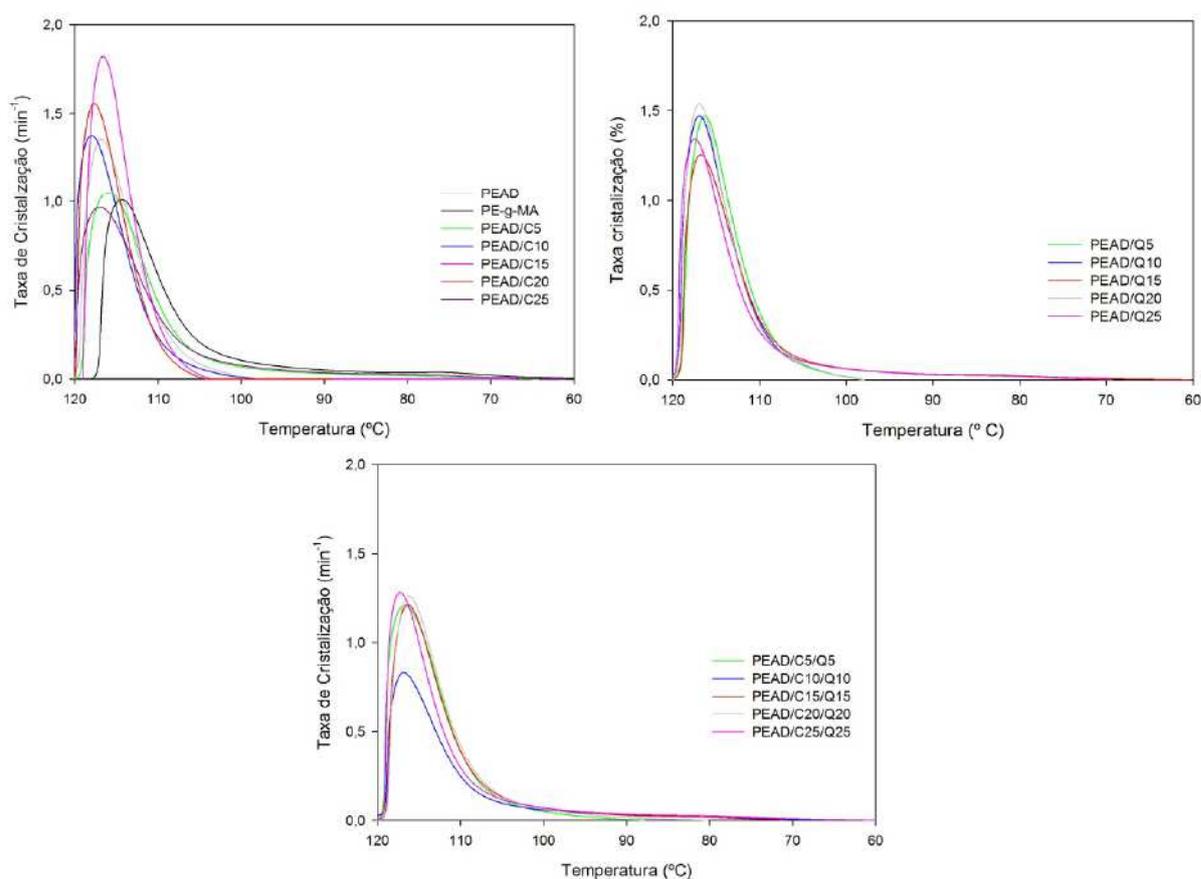


Figura 34 - Curvas de DSC da Taxa de Cristalização: PEAD, PE-g-MA, dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, no resfriamento.

A Tabela 9 sumariza os valores provenientes de análises das curvas de cristalização a partir do resfriamento, avaliados pelo programa INTEGRAL como descrito na Seção 3.2.2.4. Observa-se que independente do teor do agente compatibilizante e de quitosana a temperatura de cristalização das misturas permaneceram em aproximadamente $117 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Comportamentos semelhantes foram obtidos por Husseinsyah *et al.* (2011) para um sistema com polipropileno e quitosana. Foi observado também que o grau de cristalinidade (X_c) das amostras é independente da presença de carga e/ou compatibilizante, dentro da incerteza dos resultados experimentais, a cristalinidade média em todos os sistemas avaliados foi $67 \pm 7\%$.

Tabela 9 - Parâmetros de **crystalização** retirados das curvas de DSC para o PEAD, PE-g-MA, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q, no resfriamento.

Amostra	ΔT_c (1-99%) (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	$c_{m\acute{a}x}$ (min^{-1})	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PEAD	119,4-102,9	116,9	168,8	57,6	1,4	6,8	0,54
PE-g-MA	116,9-60,8	76,2	186,1	63,5	1,1	7,4	0,73
PEAD/C5	118,9-69,2	116,0	215,0	73,4	1,1	7,9	0,65
PEAD/C10	120,3-105,0	118,0	207,3	70,8	1,4	6,3	0,52
PEAD/C15	118,9-77,8	116,6	206,2	70,4	1,3	6,1	0,56
PEAD/C20	119,7-102,7	117,7	168,2	57,4	1,3	6,1	0,54
PEAD/C25	119,8-74,5	117,0	170,2	58,0	1,0	8,3	0,68
PEAD/Q5	118,8-102,8	116,3	178,2	60,8	1,5	6,1	0,54
PEAD/Q10	119,2-103,0	116,9	174,5	59,5	1,5	6,1	0,51
PEAD/Q15	119,5-76,9	116,8	216,0	73,7	1,3	6,4	0,87
PEAD/Q20	119,2-103,0	117,0	187,5	64,0	1,5	5,6	0,50
PEAD/Q25	119,4-80,7	117,5	228,6	78,0	1,3	5,9	0,6
PEAD/C5/Q5	119,5-96,3	116,8	190,7	65,1	1,2	7,3	0,67
PEAD/C10/Q10	119,2-79,0	116,9	204,0	69,6	1,2	6,5	0,57
PEAD/C15/Q15	119,1-74,2	116,4	208,6	71,2	1,2	6,5	0,79
PEAD/C20/Q20	119,0-83,9	116,2	189,1	64,5	1,3	6,7	0,67
PEAD/C25/Q25	119,3-65,1	117,3	225,5	77,0	1,3	5,9	0,68

ΔT_c =Intervalo da temperatura de cristalização; T_c = temperatura pico de cristalização; ΔH_c = entalpia de cristalização; X_c = grau de cristalinidade; $c_{m\acute{a}x}$ = taxa máxima de cristalização; $\Delta T_{1/2}$ = largura do pico a metade da altura; $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% cristalização.

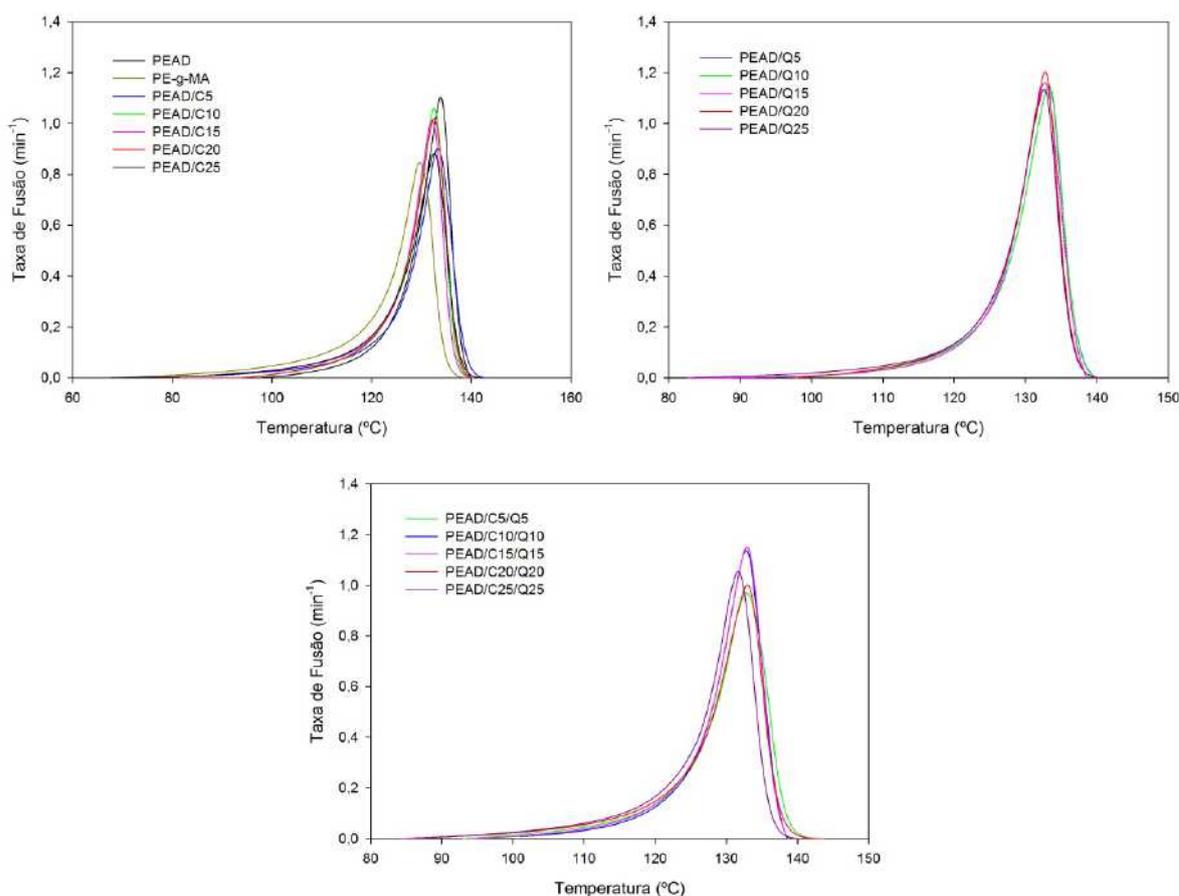


Figura 35 - Curvas de DSC da taxa de fusão: PEAD, PE-g-MA, PEAD/C e dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, no segundo aquecimento.

Na Tabela 10 observa-se que o aumento do teor de quitosana e/ou compatibilizante não provocou variações significativas da temperatura de fusão, referente ao segundo aquecimento, quando comparado ao PEAD puro, permanecendo em torno 133°C.

Tabela 10 - Parâmetros de **fusão** retirados das curvas de DSC para o PEAD, PE-g-MA, PEAD/C e os compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q, segundo aquecimento.

Amostra	ΔT_m (1-99%) (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$c_{m\acute{a}x}$ (min^{-1})	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PEAD	107,6-137,8	133,9	177,8	60,7	1,1	7,0	3,1
PE-g-MA	85,2-134,7	129,7	187,3	64,0	0,8	8,2	5,5
PEAD/C5	91,1-140,0	133,6	202,4	69,1	1,0	8,2	5,5
PEAD/C10	106,5-136,8	132,5	222,9	76,1	1,1	7,0	3,5
PEAD/C15	91,4-136,5	132,3	209,4	71,5	1,0	6,9	5,0
PEAD/C20	103,5-137,1	132,5	182,4	62,3	1,0	7,4	3,4
PEAD/C25	91,3-137,7	132,7	154,3	52,7	0,9	8,2	5,0
PEAD/Q5	107,0-137,4	133,3	191,4	65,3	1,1	6,5	3,1
PEAD/Q10	107,1-137,3	133,3	187,2	63,9	1,2	6,7	3,1
PEAD/Q15	105,2-136,9	132,7	188,5	64,3	1,2	6,7	4,9
PEAD/Q20	106,7-136,7	132,8	209,7	71,6	1,2	6,2	3,0
PEAD/Q25	98,0-136,7	132,6	228,3	77,9	1,1	6,4	4,8
PEAD/C5/Q5	96,5-138,3	132,8	202,5	69,1	0,97	7,9	3,9
PEAD/C10/Q10	102,2-138,0	132,8	172,0	58,7	1,14	6,9	5,6
PEAD/C15/Q15	109,9-138,0	132,9	178,7	61,0	1,15	6,8	8,3
PEAD/C20/Q20	89,1-140,1	133,0	200,2	68,3	1,0	7,1	4,6
PEAD/C25/Q25	88,6-138,1	131,7	217,0	74,1	1,1	6,7	4,57

ΔT_m =Intervalo da temperatura de fusão; T_m = temperatura pico de fusão; ΔH_m = entalpia de fusão; X_c = grau de cristalinidade; $c_{m\acute{a}x}$. = taxa máxima de fusão; $\Delta T_{1/2}$ = largura do pico a metade da altura; $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% fusão.

4.1.2.2 Análise Termogravimétrica

Nas curvas termogravimétricas foram retirados os valores representativos como: intervalo de temperatura (temperatura inicial - T_i e temperatura final - T_f) para cada etapa de perda de massa, temperatura média ($T_{1/2}$) - determinada a partir de T_{onset} e T_{end} , ou seja, a partir da extrapolação das linhas de base e sua interseção com a tangente no ponto de inflexão da curva de massa versus temperatura durante o evento de perda de massa (ΔM). Esse mesmo método foi adotado para todas as composições, o entendimento quanto à determinação das etapas de degradação foram apresentadas nas curvas representativas correspondentes à primeira derivada, conforme Figuras 36, 37 e 40.

A Figura 36 corresponde à curva termogravimétrica da quitosana. Observa-se na Tabela 11 que a perda de massa da quitosana ocorre em três etapas: a primeira etapa ocorreu na faixa de 26-150°C, associada à volatilização da água livre – desidratação - com perda de massa em torno de 12% e temperatura média de 51,8°C (Tabela 11); devido à presença dos grupos: amino (-NH₂) na posição C-2, hidroxila primários (-OH) na posição C-3 e hidroxila secundários na posição C-6, permitindo ligações secundárias com água através de ligações de hidrogênio (Dantas *et al.*, 2016). A segunda ocorreu entre 200-560°C com uma temperatura média de 297°C, correspondente à desidratação dos anéis sacarídeos, decomposição e despolimerização das unidades acetiladas e desacetiladas da quitosana, com uma perda de massa 44,7%. A terceira e última etapa ocorreu a partir de 560°C e pode ser atribuída à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa. A decomposição desse material não se completa mesmo acima de 900°C (Mir *et al.*, 2011; Passador *et al.*, 2012).

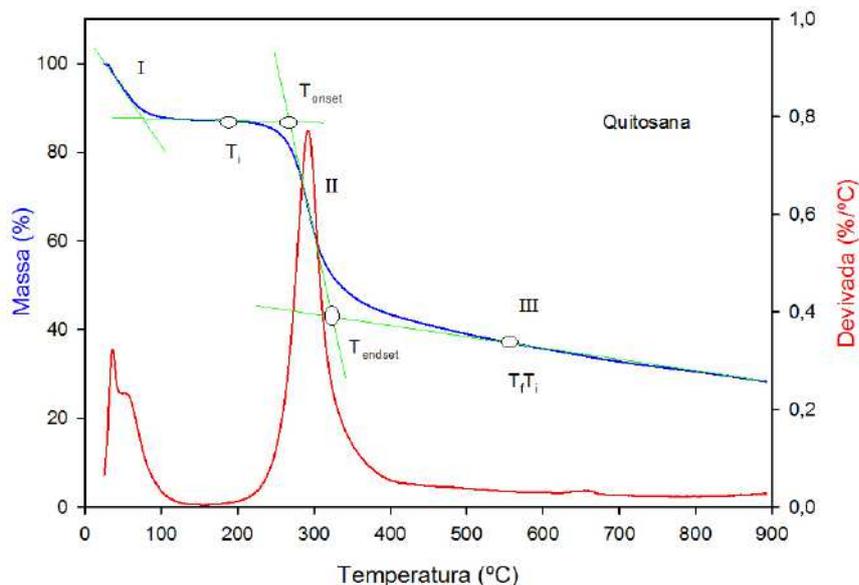


Figura 36 - Curva termogravimétrica da quitosana.

Tabela 11 - Dados da curva termogravimétrica da quitosana.

Amostra	Etapas	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	ΔM (%)	Resíduo a 700°C
QUITOSANA (Q)	I	26,7	150,1	51,8	12,2	-
	II	200,1	560,3	295,0	43,6	-
	III	560,3	900,0	612,4	14,9	32,8

A Figura 37 ilustra a curva termogravimétrica do PEAD, com auxílio da curva de derivada da massa (DTG). Foi identificada uma única etapa de perda de massa, entre 300-500°C, provavelmente, ocasionada pela ruptura termolítica da cadeia macromolecular do polímero, com produção de fragmentos voláteis nessa faixa de temperatura, obtendo-se uma degradação quase completa com perda de massa de 99% (Tabela 12). Além disso, foi determinada a temperatura onde a velocidade de degradação é máxima, $T_{1/2} = 465^\circ\text{C}$. Resultados semelhantes foram reportados por Torres *et al.* (2010). Esses resultados sugerem que o PEAD não pode ser exposto ou processado à temperatura superior de 300°C.

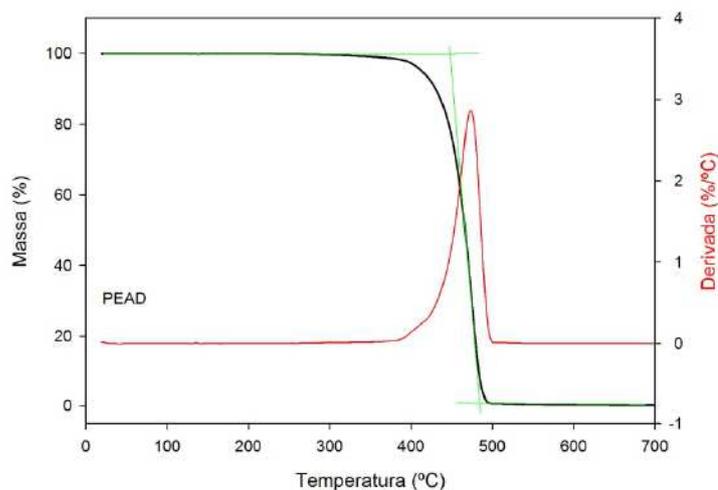


Figura 37 - Curva termogravimétrica para o PEAD.

Na Figura 38 tem-se as curvas termogravimétricas do PE-g-MA e PEAD/C (5, 10, 15, 20 e 25 %), onde se observa um processo de decomposição térmica semelhante ao do PEAD, independente do teor compatibilizante (5, 10, 15, 20 e 25 %), apresentando uma única etapa de perda de massa num valor médio de $(97,7 \pm 1,7)\%$, de acordo com a Tabela 12.

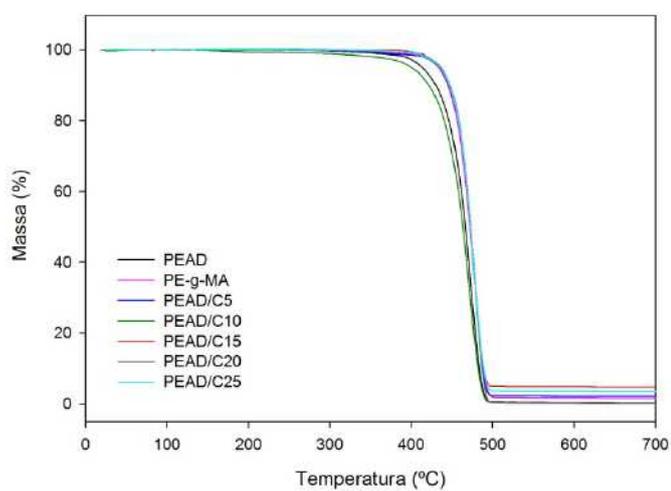


Figura 38 - Curvas termogravimétricas para o PEAD, PE-g-MA e PEAD/C.

Tabela 12 - Dados das curvas termogravimétricas: PEAD, PE-g-MA e PEAD/C.

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{1/2} (°C)	ΔM (%)	Resíduo a 700°C
PEAD	300,1	500,1	465,0	99,0	0,2
PE-g-MA (C)	315,4	505,6	472,3	98,5	1,6
PEAD/C5	320,2	506,5	470,2	97,3	2,2
PEAD/C10	290,2	503,4	463,5	99,2	0,2
PEAD/C15	367,4	507,2	471,3	95,0	4,7
PEAD/C20	345,1	508,4	472,1	99,4	0,1
PEAD/C25	352,5	509,6	471,3	95,8	3,5

As curvas termogravimétricas dos compósitos de PEAD/quitosana (5, 10, 15, 20, 25 %) não compatibilizados e compatibilizados (Figura 39) exibiram um comportamento térmico semelhante. Observa-se que os compósitos apresentaram três etapas de perda de massa em suas respectivas faixas de temperaturas: a primeira na faixa de 120-150°C, indicando que a umidade inicial está associada provavelmente a quitosana e não ao PEAD, com uma perda de massa de variando de 0,7-1,9%. A segunda, entre 224 e 355°C correspondente à desacetilação e a degradação da quitosana; sendo a perda de massa neste estágio proporcional ao teor de quitosana na amostra. A terceira etapa entre 332 e 515°C correspondente a degradação do PEAD, ruptura das cadeias macromoleculares, e a formação dos resíduos carbonáceos provenientes da decomposição da quitosana. Comportamento semelhante foi observado por Mir *et al.* (2011) em estudos anteriores.

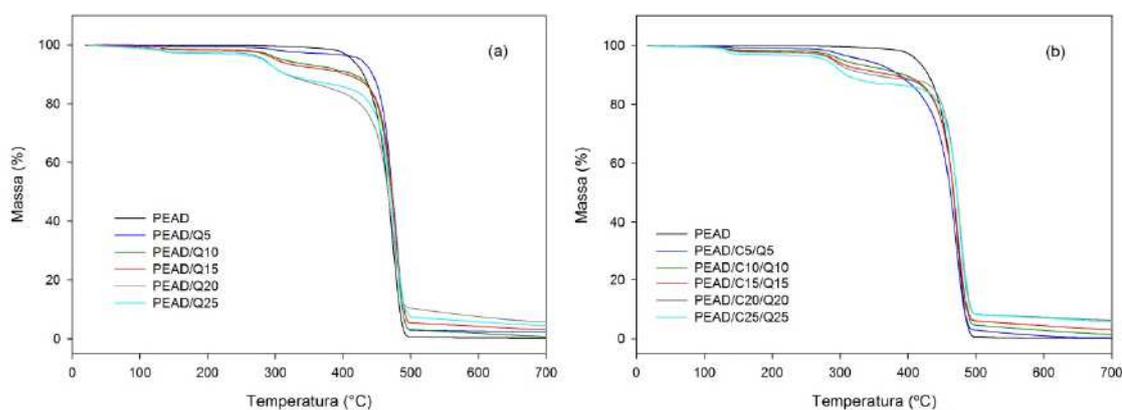


Figura 39 - Curvas termogravimétricas para as composições PEAD/Q e PEAD/C/Q.

Em comparação com a matriz polimérica, houve um deslocamento da temperatura de decomposição térmica dos compósitos para temperaturas menores, provavelmente devido à presença de quitosana. Portanto, a temperatura máxima de processamento dos compósitos está limitada pelo início da decomposição térmica da quitosana, a menos de 200°C.

Nas Tabelas 13 e 14 estão alguns dos valores representativos obtidos a partir das curvas termogravimétricas para os compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q conforme ilustrado na Figura 40.

Tabela 13 - Porcentagem das perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q.

Amostra	Etapas	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{1/2} (°C)	ΔM (%)	Resíduo a 700°C
PEAD/Q5	I	120,5	147,7	140,0	0,7	-
PEAD/Q10	I	120,9	150,4	133,3	1,1	-
PEAD/Q15	I	120,6	150,9	133,6	1,2	-
PEAD/Q20	I	120,5	146,3	134,5	1,5	-
PEAD/Q25	I	120,4	148,2	132,3	1,9	-
PEAD/Q5	II	255,9	346,3	303,3	1,8	-
PEAD/Q10	II	247,1	355,5	299,8	4,0	-
PEAD/Q15	II	245,5	340,1	296,9	4,9	-
PEAD/Q20	II	224,1	335,1	290,3	7,4	-
PEAD/Q25	II	246,8	331,9	291,8	6,7	-
PEAD/Q5	III	346,3	514,6	472,9	94,3	2,3
PEAD/Q10	III	355,5	503,9	472,5	86,2	0,7
PEAD/Q15	III	340,1	504,1	473,3	83,8	3,1
PEAD/Q20	III	335,1	504,7	470,5	72,0	5,8
PEAD/Q25	III	331,9	509,1	473,8	77,0	3,1

Tabela 14 - Porcentagem das perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q/C.

Amostra	Etapas	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{1/2} (°C)	ΔM (%)	Resíduo a 700°C
PEAD/C5/Q5	I	114,4	165,7	141,5	0,5	-
PEAD/C10/Q10	I	112,5	170,7	133,3	0,9	-
PEAD/C15/Q15	I	118,2	155,2	134,5	1,6	-
PEAD/C20/Q20	I	120,4	166,4	136,5	1,8	-
PEAD/C25/Q25	I	119,1	145,3	126,7	1,5	-
PEAD/C5/Q5	II	245,8	350,2	295,6	2,9	-
PEAD/C10/Q10	II	218,3	364,5	291,4	3,2	-
PEAD/C15/Q15	II	237,7	328,5	292,9	4,8	-
PEAD/C20/Q20	II	235,3	320,2	294,1	6,2	-
PEAD/C25/Q25	II	254,3	366,1	290,5	7,0	-
PEAD/C5/Q5	III	350,2	502,2	465,6	88,8	0,4
PEAD/C10/Q10	III	364,1	507,3	467,2	84,1	1,5
PEAD/C15/Q15	III	328,5	506,3	468,8	81,2	3,1
PEAD/C20/Q20	III	320,3	506,7	470,7	78,7	6,3
PEAD/C25/Q25	III	366,2	500,1	473,2	75,1	6,0

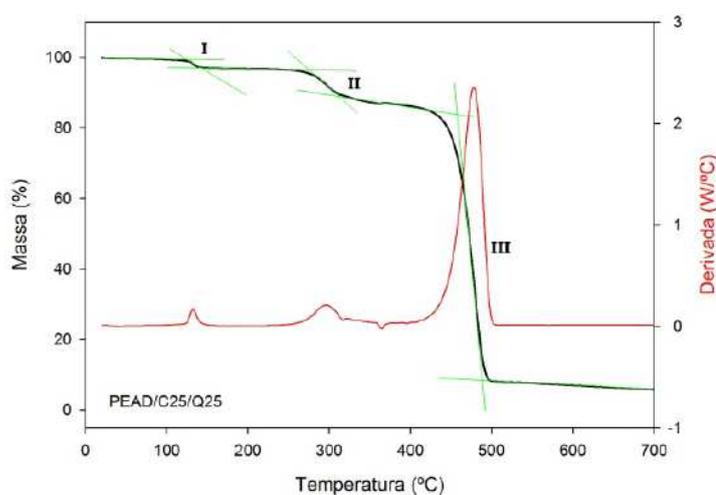


Figura 40 - Curva termogravimétrica para o: PEAD/C25/Q25.

De acordo com as Tabelas 13 e 14 as temperaturas médias de decomposição dos compósitos (PEAD/Q e PEAD/C/Q), referentes à segunda e terceira etapa exibiram valores médios em torno de $294,7^{\circ}\text{C} \pm 4,3^{\circ}\text{C}$ e $470,8^{\circ}\text{C} \pm 2,8^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Independente da composição observa-se uma degradação simultânea do polímero e da quitosana.

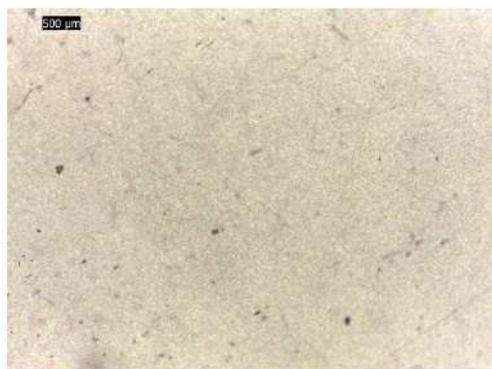
4.1.3 Caracterização Morfológica

4.1.3.1 Microscopia Óptica

As microscopias do PEAD puro e dos compósitos não compatibilizados (PEAD/Q) e compatibilizados (PEAD/C/Q) estão apresentadas na Figura 41, com ampliação de 4x. Observa-se na micrografia do PEAD puro, Figura 41(a), a presença de algumas partículas que podem ser provenientes de impurezas oriundas dos equipamentos utilizados no processamento.

Para os compósitos não compatibilizados (PEAD/Q) tem-se nitidamente, através de uma análise qualitativa, a presença de diversas partículas ao longo da matriz, de tamanhos variados (regiões mais escuras) com a formação de pequenas aglomerações em alguns pontos (Figura 41 (b, d, f, h, e j)). Resultados semelhantes foram obtidos por Sunilkumar *et al.* (2012) para os compósitos de PEBD/quitosana. Observa-se também a presença de bolhas (em destaque vermelho), que foi mais evidente na amostra com 25% de quitosana, que pode estar associado ao maior teor de quitosana e ao seu caráter hidrofílico, resultando em materiais com propriedades mecânicas inferiores.

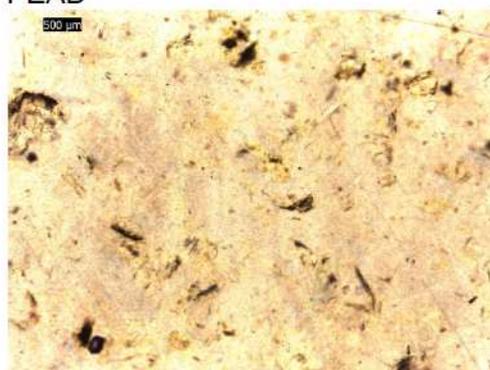
Com relação aos compósitos compatibilizados (PEAD/C/Q), Figura 41 (c, e, g, i e k), estes apresentaram uma distribuição homogênea e bem dispersa da carga de quitosana, independente do teor, com uma superfície mais uniforme quando comparada ao sistema não compatibilizado (PEAD/Q). Provavelmente, o agente compatibilizante tenha promovido uma melhor adesão interfacial entre o PEAD e a quitosana, contribuindo para um aumento das propriedades mecânicas das composições.



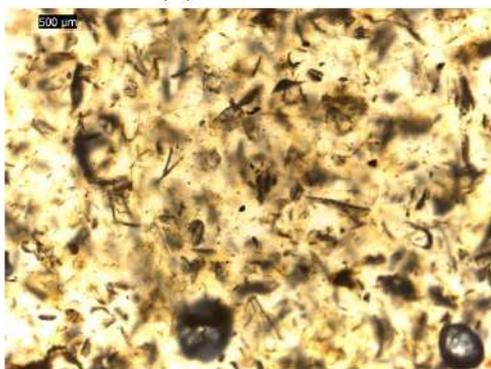
(a) PEAD



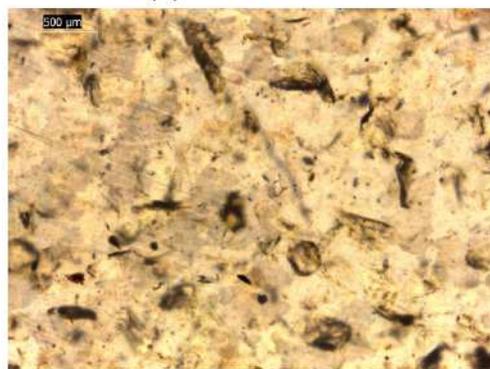
(b) PEAD/Q5



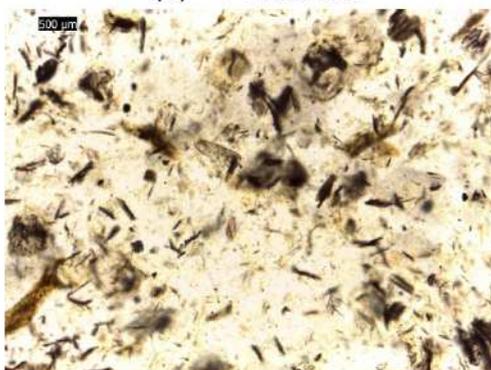
(c) PEAD/C5/Q5



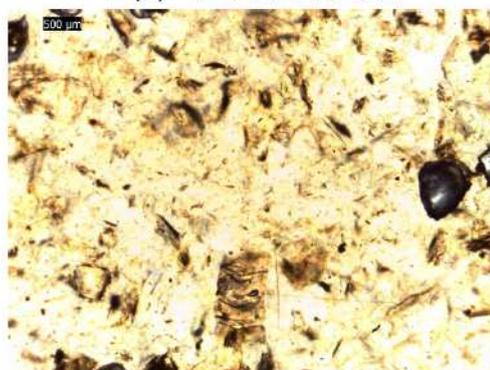
(d) PEAD/Q10



(e) PEAD/C10/Q10



(f) PEAD/Q15



(g) PEAD/C15/Q15

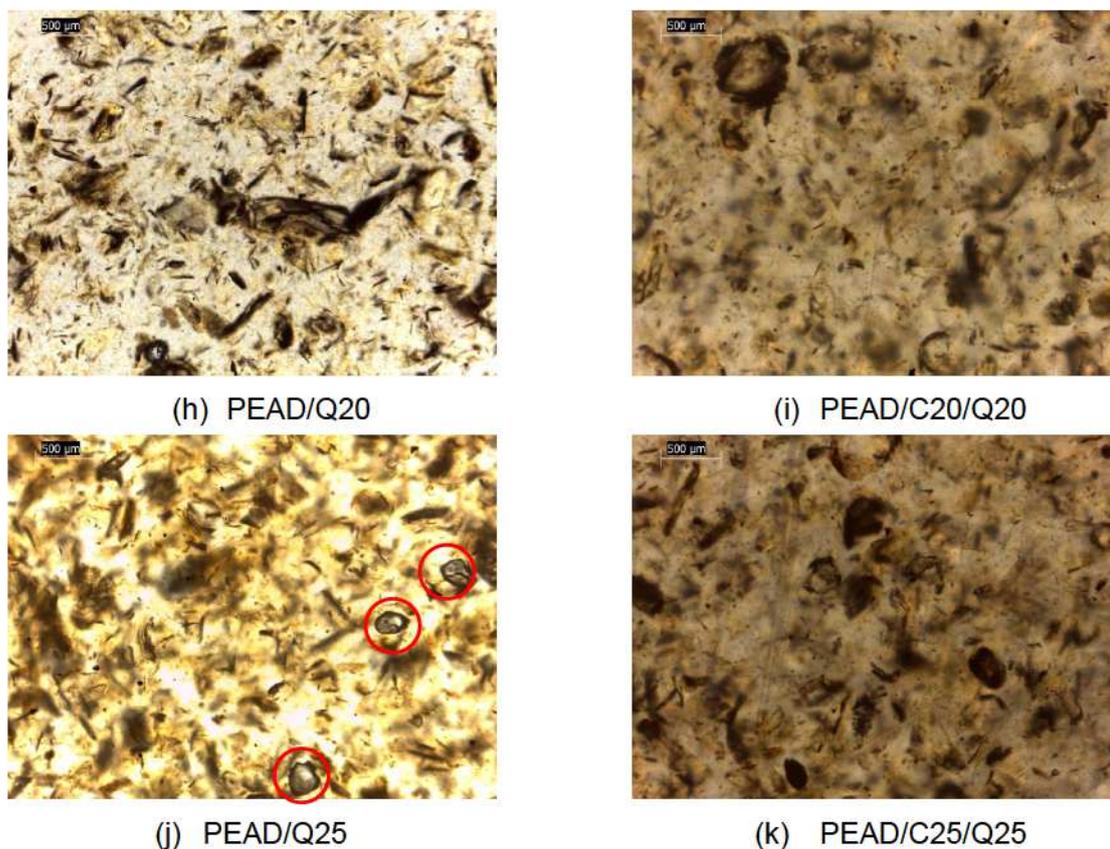


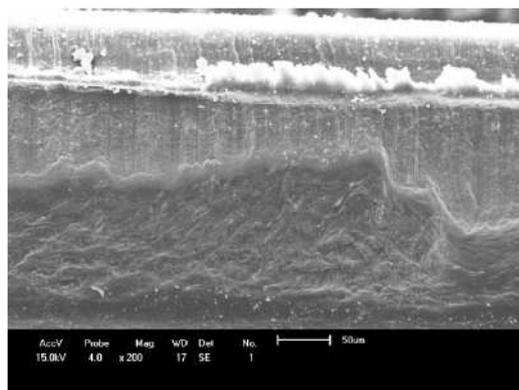
Figura 41 - Microscopias ópticas dos filmes de: PEAD, PEAD/Q e PEAD/C/Q.

4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

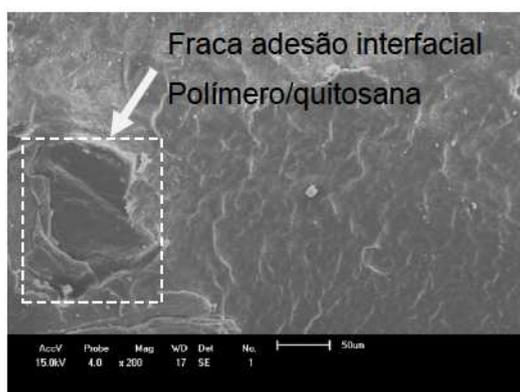
Uma análise da superfície de fratura do PEAD e dos compósitos de (PEAD/Q) não compatibilizada e compatibilizada (PEAD/C/Q), respectivamente obtidas por microscopia eletrônica de varredura, estão apresentadas na Figura 42.

A Figura 42 (a) ilustra a micrografia da matriz de PEAD, onde se observa uma superfície isenta de vazios, mas com algumas partículas que podem estar relacionadas a impurezas provenientes dos equipamentos de processamento.

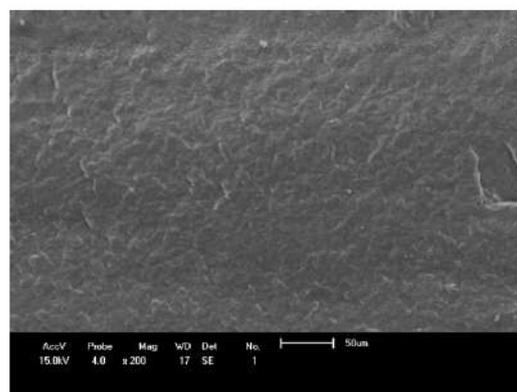
Para os compósitos não compatibilizados PEAD/Q, Figura 42 (b, c, d, e, f) observa-se a presença de vazios, indicando uma fraca adesão interfacial entre o PEAD/quitosana, devido à presença de vazios, e nota-se também a formação de aglomerados de quitosana na matriz do PEAD, resultado intensificado para maiores teores de quitosana (PEAD/Q25) (Becker *et al.*, 2011; Mir *et al.*, 2011).



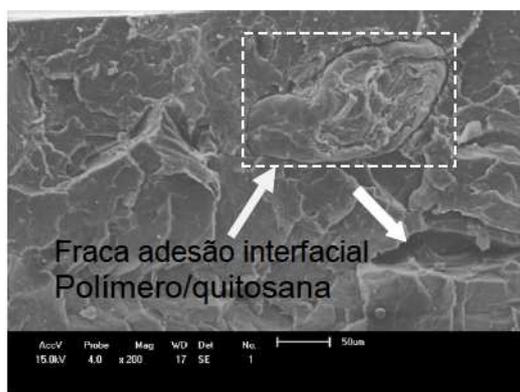
(a) PEAD



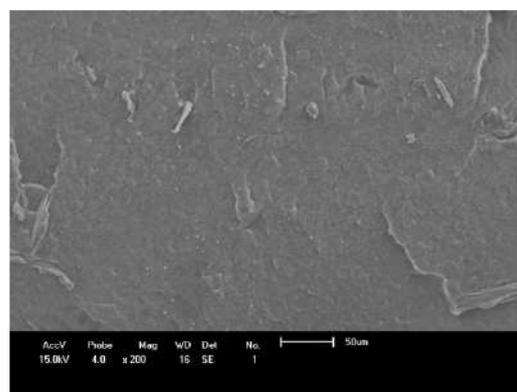
(b) PEAD/Q5



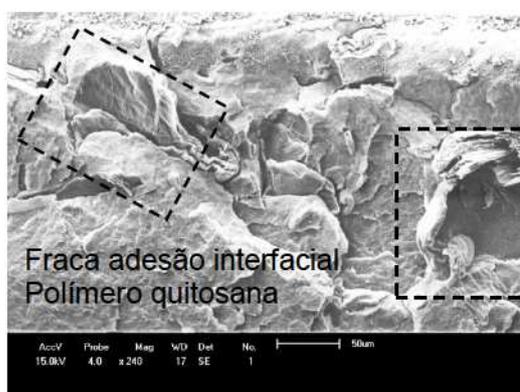
(g) PEAD/C5/Q5



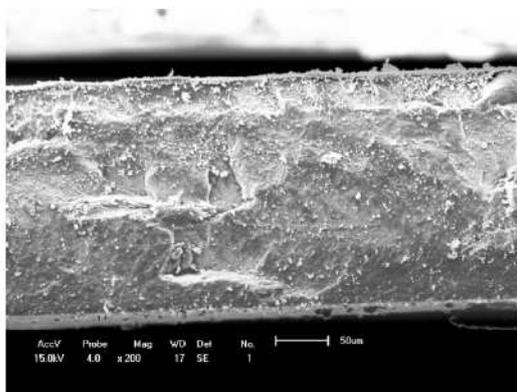
(c) PEAD/Q10



(h) PEAD/C10/Q10



(d) PEAD/Q15



(i) PEAD/C15/Q15

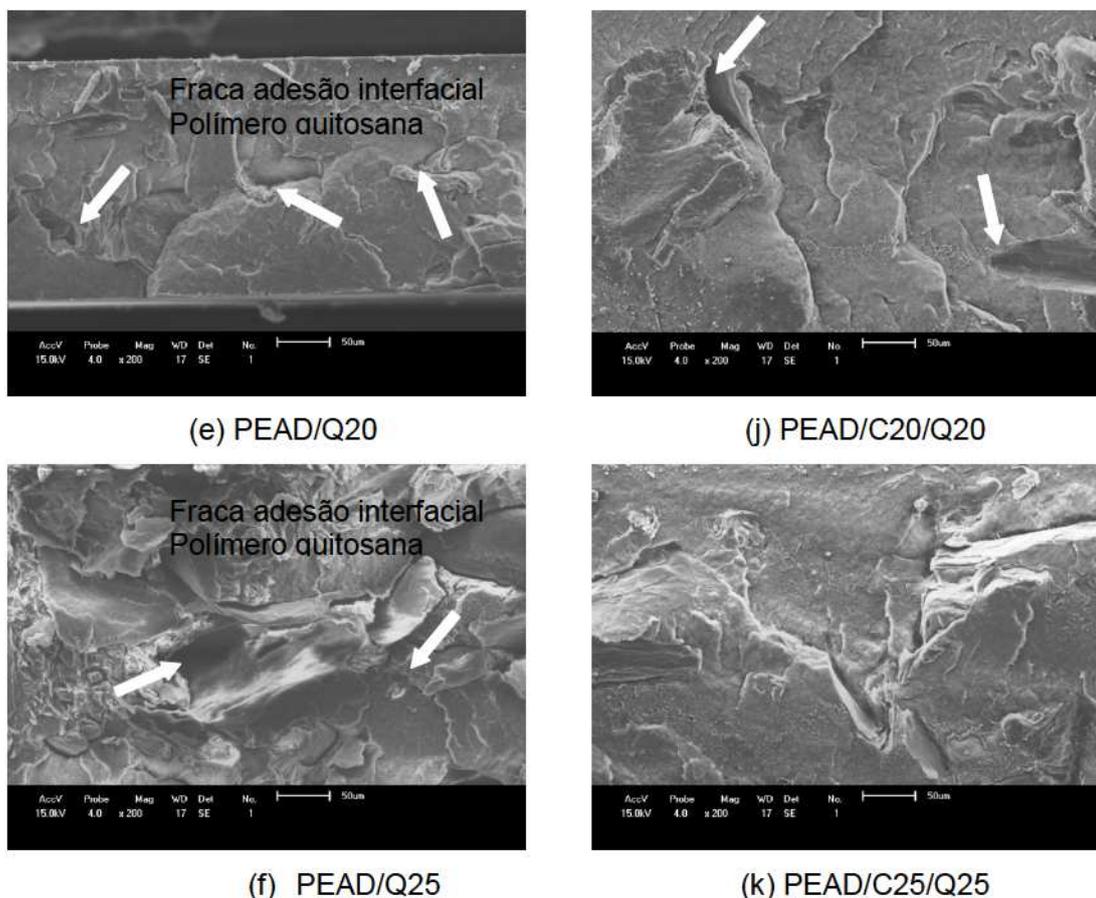


Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV: PEAD e PEAD/Q e PEAD/C/Q, fraturado com nitrogênio, ampliação 200x.

De acordo com as Figuras 42 (g, h, i, j, k) a presença do agente compatibilizante (PE-g-MA) nos compósitos PEAD/Q, resultou em superfícies de fratura mais homogêneas; observa-se também camadas da matriz polimérica envolvendo a quitosana, o que indica uma melhoria na interação interfacial matriz/quitosana, ocorrendo à quebra e não o arrancamento das partículas, sugerindo a presença de uma maior adesão interfacial. A Figura 43 apresenta um modelo hipotético da interação entre a superfície de quitosana e o PE-g-MA. Porém mesmo com a presença do compatibilizante observa-se uma fraca adesão interfacial (regiões de cor escura), intensificado nas amostras PEAD/C20/Q20 e PEAD/C25/Q25. Imagens e resultados semelhantes foram obtidas por Husseinayah *et al.* (2011) em estudos anteriores para os compósitos de PP/quitosana tratados com ácido acrílico.

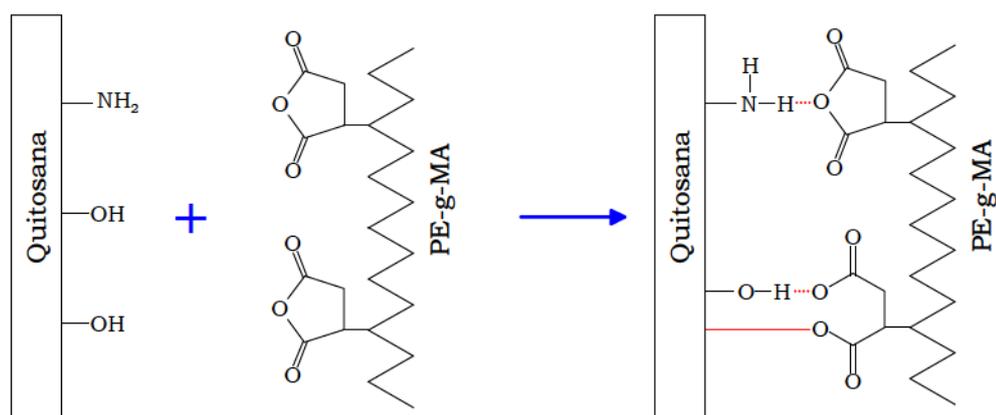


Figura 43 – Representação esquemática da interação entre a quitosana e o PE-g-MA.

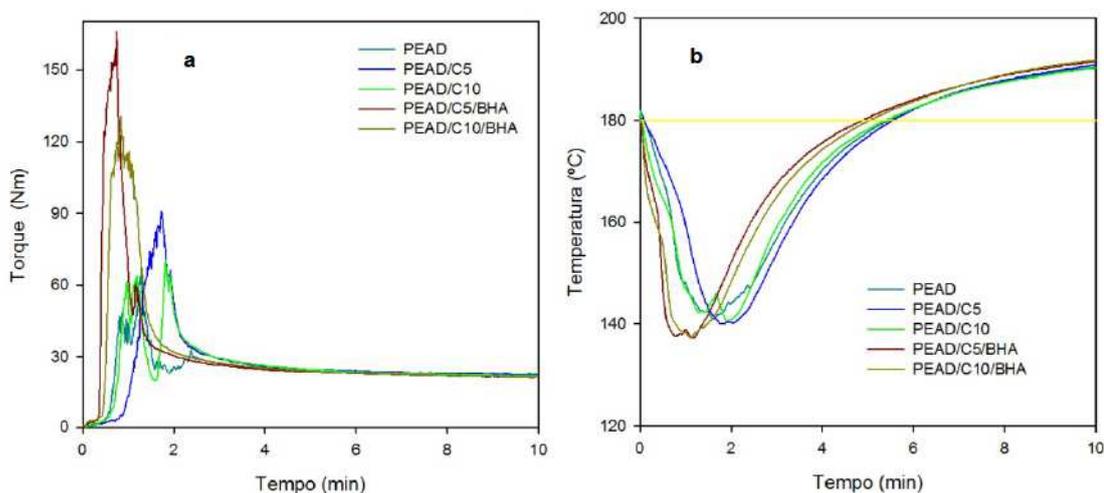
4.2 Compósitos PEAD/Quitosana/Antioxidantes

4.2.1 Caracterização Reológica

4.2.1.1 Reometria de Torque

A influência da adição dos antioxidantes BHT e BHA no comportamento reológico (torque e temperatura versus tempo) das composições PEAD/C5 e PEAD/C10, sem e com quitosana foi investigada, os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 44-47.

De acordo com as Figuras 44 e 45 (a, b, c) fica evidenciado que a incorporação dos antioxidantes BHA e BHT nas composições PEAD/C5 e PEAD/C10 não alterou o comportamento reológico durante o processamento das mesmas, exibindo um desempenho semelhante aos das blendas PEAD/C5 e PEAD/C10, que após 3 min de processamento apresentaram um torque aproximadamente estável, indicando que a adicionada encontra-se fundida em todos os casos.



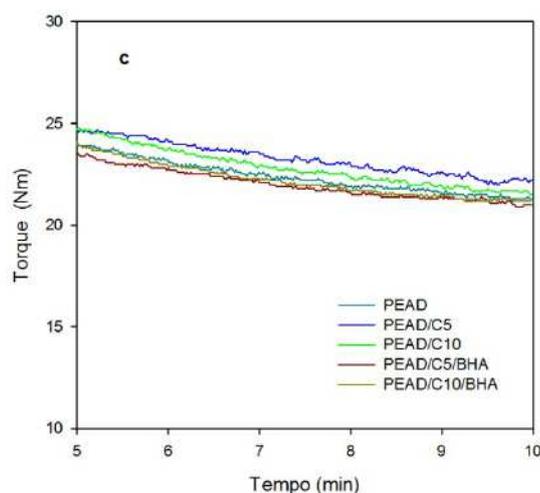


Figura 44 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C, PEAD/C/BHA no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).

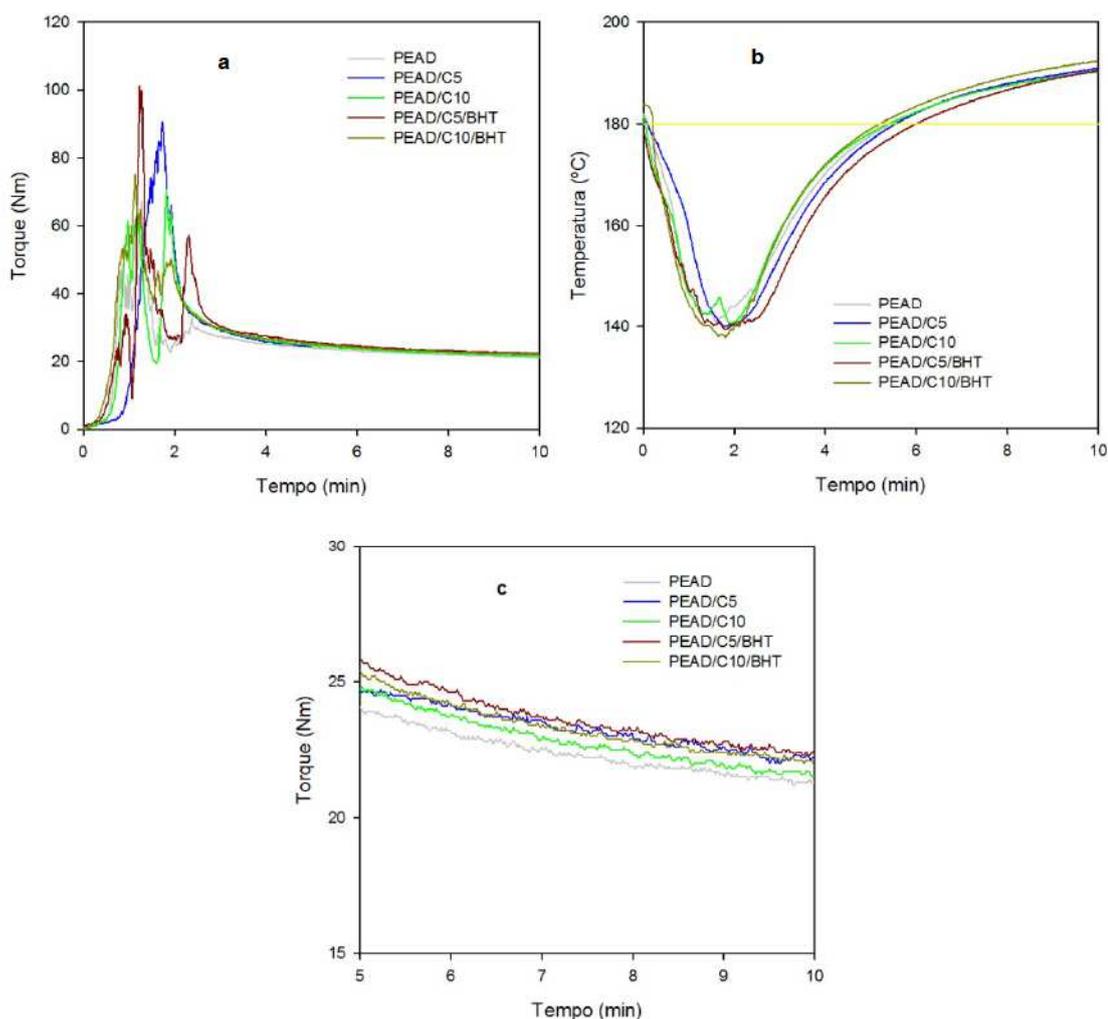


Figura 45 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e as blendas PEAD/C, PEAD/C/BHT no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).

Para os compósitos de PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10 com antioxidantes (BHT e BHA), Figuras 46 e 47, também se observa um comportamento similar aos compósitos sem antioxidantes. Após a adição da quitosana observa-se o aumento do torque, que reflete o incremento da viscosidade, no intervalo de tempo, entre 7 e 10 min, de acordo com a porcentagem adicionada (5% e 10% quitosana), posteriormente a estabilidade do torque é obtida em aproximadamente 8 min, indicando a homogeneização do sistema.

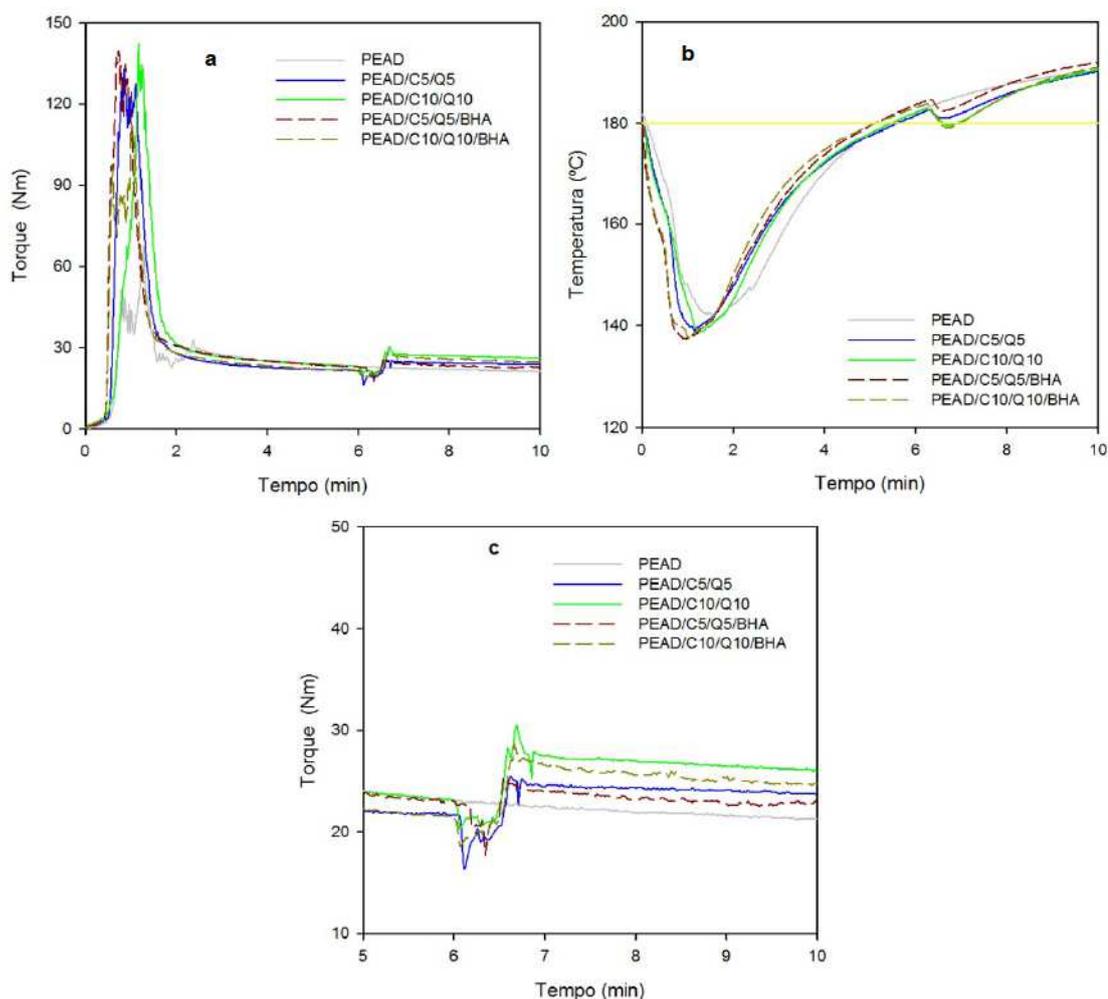


Figura 46 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos de PEAD/C/Q e PEAD/C/Q/BHA no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).

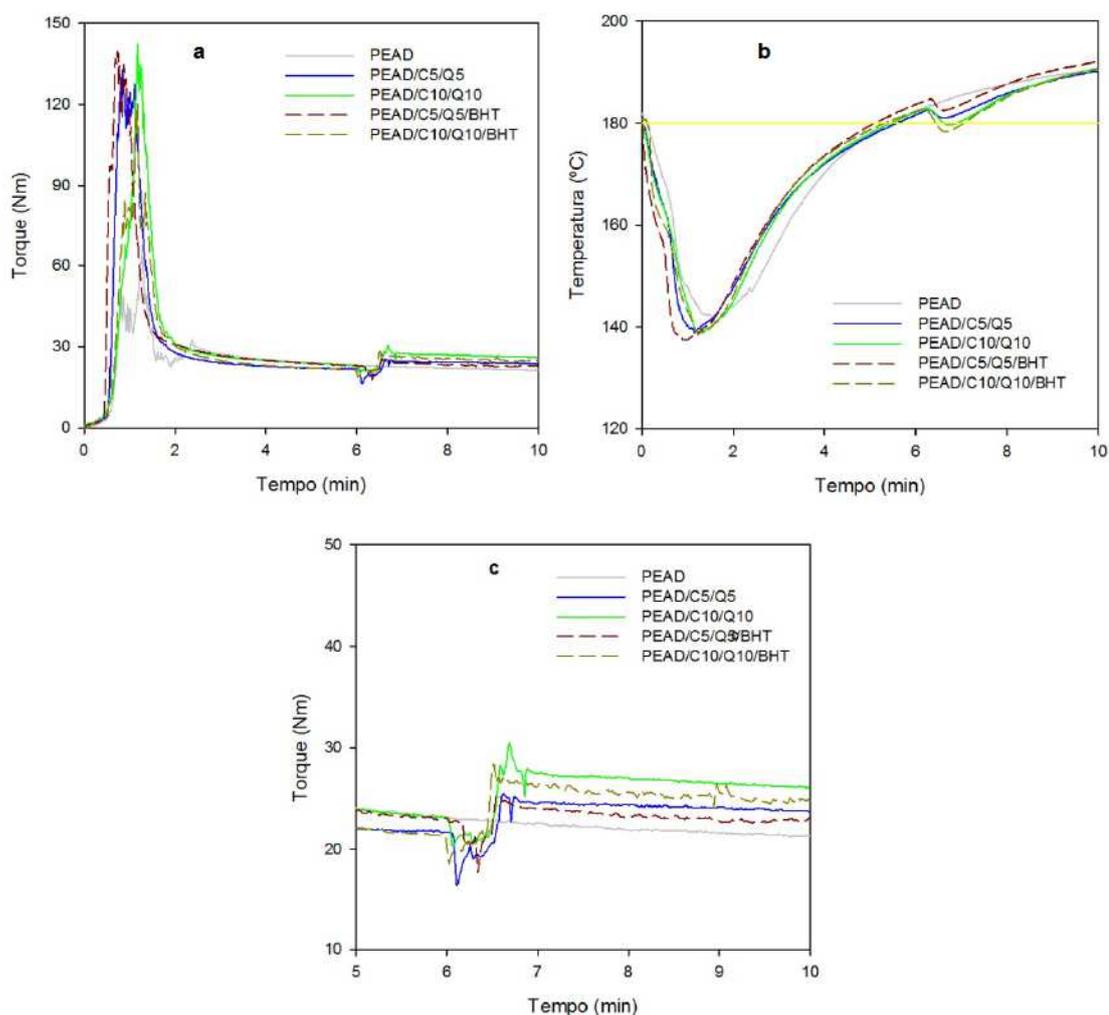


Figura 47 - Curvas de temperatura (a) e torque (b) versus tempo para o processamento PEAD e os compósitos de PEAD/C/Q e PEAD/C/Q/BHT no misturador interno de laboratório; detalhe do torque no intervalo de 5-10 min (c).

Tal como feito anteriormente, para uma avaliação mais detalhada, foi estimada a variação do torque corrigido a 180°C por meio da Equação 14, entre 9 e 10 min, para composições de PEAD/C5, PEAD/C10, PEAD/C10/Q5 e PEAD/C10/Q10 sem e com antioxidantes.

De acordo com as Figura 48 (a, b, c, d) observa-se que o torque corrigido permanece aproximadamente constante no tempo, sugerindo que as flutuações na curva torque versus o tempo estão relacionadas ao aumento da temperatura na câmara de processamento e não à degradação do polímero.

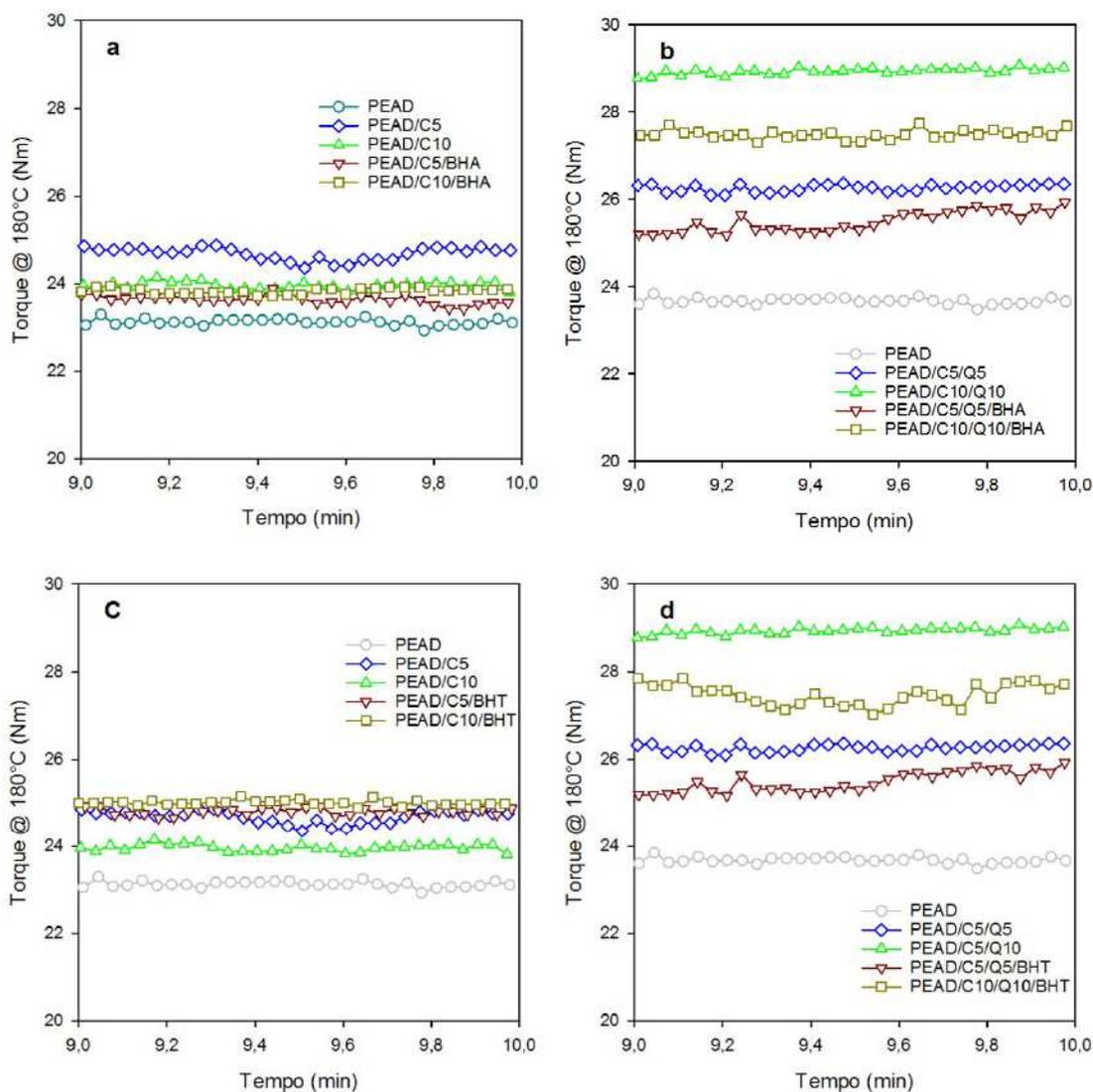


Figura 48 - Torque a 180°C (Z^*) como função do tempo no intervalo 9-10 min: (a) para o PEAD e as blendas PEAD/C sem o com BHA (b) e os compósitos PEAD/C/Q sem e com BHA (c) e com (c) o PEAD e as blendas PEAD/C sem e com BHT e (d) compósitos PEAD/C/Q sem e com BHT.

A Tabela 15 apresenta os valores médios no intervalo 9-10 min da temperatura, do torque e do torque “corrigido” a 180°C. No caso presente, as composições analisadas com antioxidante não apresentaram variações significativas de torque no intervalo investigado (9 a 10 min), quando comparadas às blendas PEAD/C (média $24,4 \pm 0,5$ Nm) e aos compósitos PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10 com valores em aproximadamente 26,3 Nm e 28,3 Nm, respectivamente.

Tabela 15 - Temperatura e torque médio no intervalo 9-10 min das composições com e sem antioxidantes.

Sistema	\bar{T} (°C)	\bar{Z} (Nm)	\bar{Z}^* (Nm)
PEAD	189,9 ± 0,3	20,9 ± 0,1	23,7 ± 0,1
PEAD/C5	190,2 ± 0,4	22,3 ± 0,2	24,7 ± 0,1
PEAD/C10	189,7 ± 0,4	21,7 ± 0,1	24,0 ± 0,1
PEAD/C5/Q5	189,4 ± 0,5	23,9 ± 0,1	26,3 ± 0,1
PEAD/C10/Q10	189,7 ± 0,6	26,3 ± 0,1	28,3 ± 0,1
PEAD/C5/BHA	191,0 ± 0,3	21,2 ± 0,1	23,6 ± 0,1
PEAD/C10/BHA	191,4 ± 0,3	21,3 ± 0,1	23,8 ± 0,1
PEAD/C5/BHT	189,7 ± 0,5	22,5 ± 0,1	24,8 ± 0,1
PEAD/C10/BHT	191,7 ± 0,4	22,2 ± 0,1	25,0 ± 0,1
PEAD/C5/Q5/BHA	191,3 ± 0,5	22,8 ± 0,1	25,5 ± 0,0
PEAD/C10/Q10/BHA	190,1 ± 0,6	24,7 ± 0,2	27,5 ± 0,1
PEAD/C5/Q5/BHT	191,3 ± 0,5	22,8 ± 0,1	25,5 ± 0,2
PEAD/C10/Q10/BHT	189,7 ± 0,6	24,9 ± 0,3	27,5 ± 0,3

4.2.2 Caracterização Térmica

4.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 49 apresenta as curvas de DSC referentes à taxa de cristalização a partir do fundido em função da temperatura para as amostras de PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante. Os dados apresentados foram todos obtidos pelo programa INTEGRAL a partir das curvas de DSC, conforme descrito na Seção 3.24.4.

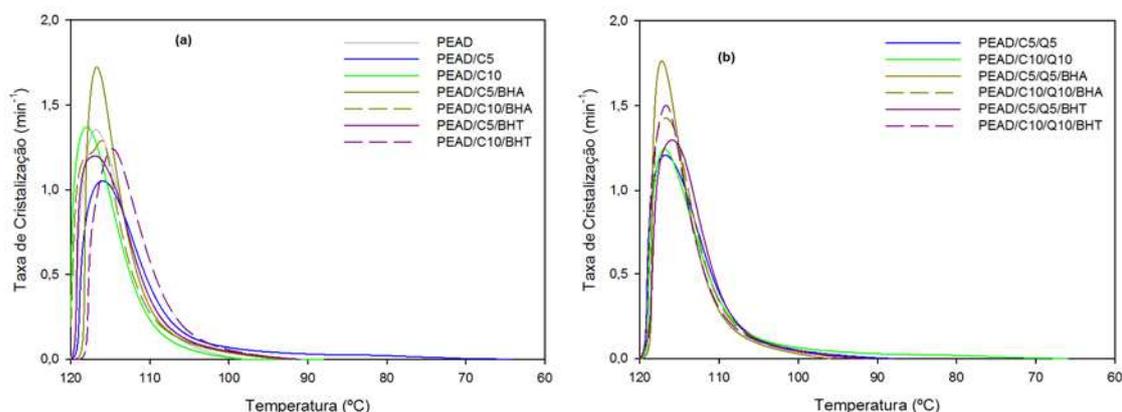


Figura 49 - Curvas de DSC da Taxa de Cristalização: PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante, no resfriamento.

Os picos de cristalização são virtualmente independentes do tipo e teor de antioxidante. Observando-se um comportamento semelhante ao observado em ausência de antioxidante, com picos assimétricos. O intervalo de temperatura de cristalização encontra-se entre 120 e 100°C, e a cristalização se completa em torno de 70°C. Foram observadas taxas máximas de cristalização entre 1 e 2 min^{-1} .

Os resultados numéricos de alguns parâmetros de cristalização são apresentados na Tabela 16. A presença do antioxidante não alterou o pico exotérmico de cristalização, apresentando uma média de temperatura do pico de aproximadamente $116,4 \pm 0,7$ °C.

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c) observa-se pequenas variações para os sistemas com antioxidantes, independente do tipo, obtendo valor médio do grau de cristalinidade em torno de $67,8 \pm 2,3\%$.

Tabela 16 - Parâmetros de **crystalização** retirados das curvas de DSC para o PEAD, PEAD/C sem e com antioxidante, no resfriamento.

<i>Amostra</i>	ΔT_m (1-99%) (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min^{-1})	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PEAD	119,4-102,9	116,9	168,8	57,6	1,4	6,8	0,54
PEAD/C5	116,9-81,6	116,0	200,4	68,4	1,1	7,4	0,73
PEAD/C10	118,9-69,2	116,0	215,0	73,4	1,1	7,9	0,65
PEAD/C5/BHA	118,3-99,5	116,7	197,7	67,5	1,7	4,8	0,45
PEAD/C10/BHA	119,9-99,2	116,1	189,6	64,7	1,3	6,6	0,54
PEAD/C5/BHT	119,3-98,0	116,9	201,6	68,8	1,2	7,3	0,54
PEAD/C10/BHT	117,8-98,1	114,7	193,6	66,1	1,2	7,3	0,59
PEAD/C5/Q5	119,5-96,3	116,8	190,7	65,1	1,2	7,3	0,67
PEAD/C10/Q10	119,2-79,0	116,9	204,0	69,6	1,2	6,5	0,57
PEAD/C5/Q5/BHA	118,6-101,4	117,2	201,0	68,6	1,8	4,7	0,45
PEAD/C10/Q10/BHT	118,6-97,8	116,7	200,9	68,6	1,4	6,0	0,49
PEAD/C5/Q5/BHT	118,8-98,4	115,9	195,2	66,6	1,3	6,7	0,58
PEAD/C10/Q10/BHT	119,1-99,2	116,7	194,9	66,5	1,5	5,6	0,50

A Figura 50 apresenta as curvas de DSC referentes à taxa de fusão em função da temperatura para o PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante.

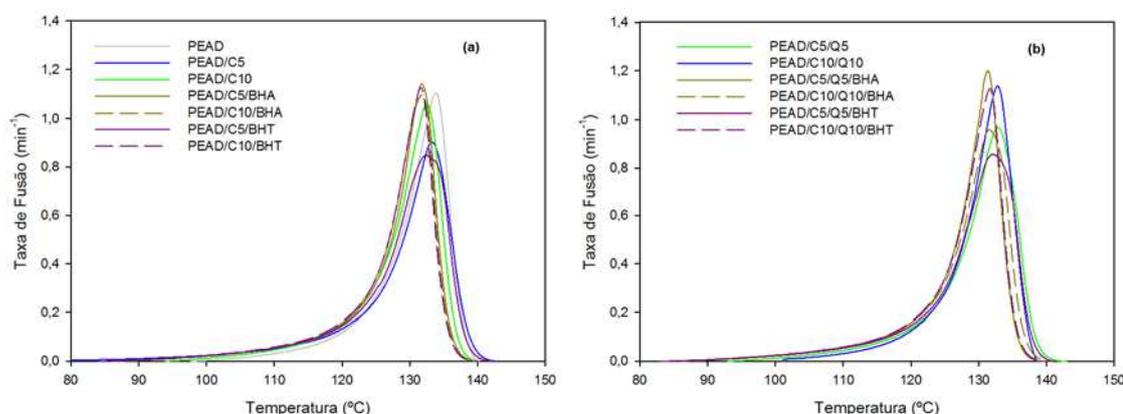


Figura 50 - Curvas de DSC da taxa de fusão: PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem e com antioxidante, no segundo aquecimento.

Os picos de fusão também são virtualmente independentes do tipo e teor de antioxidante. Observa-se um comportamento semelhante na ausência de antioxidante, com picos assimétricos. O intervalo de temperatura de fusão encontra-se em aproximadamente 100 e 140°C, e a fusão se inicia em torno de 80°C. Foram observadas taxa máximas de fusão entre 0,8 e 1,2 min⁻¹.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros de fusão referentes ao segundo aquecimento. A temperatura média de fusão dos sistemas encontra-se em aproximadamente 132,5 ± 0,9°C. Porém, não se verifica mudança significativa entre as diferentes composições.

Com relação ao grau de cristalinidade o sistema sem antioxidante apresentou o valor médio de 65,3 ± 5,2%, e o sistema com antioxidante o valor médio de 74,4 ± 1,8%, tem-se uma diferença de aproximadamente 12% entre as médias, que podem ser consideradas variações significativas.

Tabela 17 - Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PEAD, PEAD/C e PEAD/C/Q sem com antioxidante, segundo aquecimento.

Amostra	ΔT_m (1-99%) (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$c_{m\acute{a}x}$ (min ⁻¹)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PEAD	107,6-137,8	133,9	177,8	60,7	1,1	7,0	3,1
PEAD/C5	91,1-140,0	133,6	202,4	69,1	1,0	8,2	5,5
PEAD/C10	106,5-136,8	132,5	222,9	69,1	1,1	7,0	4,3
PEAD/C5/BHA	98,5-136,2	131,8	217,0	74,1	1,1	6,1	4,0
PEAD/C10/BHA	98,7-136,0	131,8	211,4	72,1	1,1	6,5	3,9
PEAD/C5/BHT	97,1-138,1	132,4	221,4	75,6	0,9	8,91	4,2
PEAD/C10/BHT	96,5-139,6	134,2	209,8	71,6	0,7	9,6	4,4
PEAD/C5/Q5	96,5-138,3	132,8	202,5	69,1	1,0	7,9	3,9
PEAD/C10/Q10	102,2-138,0	132,8	172,0	58,7	1,1	6,9	5,6
PEAD/C5/Q5/BHA	98,2-135,6	131,3	225,8	77,1	1,2	5,8	4,0
PEAD/C10/Q10/BH	96,3-136,8	131,6	220,2	75,2	1,0	7,7	4,2
PEAD/C5/Q5/BHT	96,9-137,7	132,1	219,8	75,0	0,9	9,0	4,3
PEAD/C10/Q10/BH	96,9-135,8	131,7	218,5	74,6	1,1	6,2	4,1

4.2.2.2 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das composições PEAD/C sem e com antioxidantes estão apresentadas na Figura 51. Foi possível observar que as composições exibiram o mesmo perfil de decomposição das amostras sem antioxidantes. Tais perdas ocorrem em apenas uma única etapa, variando entre 295 - 510°C, com perda média de massa equivalente a $98,1 \pm 0,9\%$, como pode ser visto na Tabela 18.

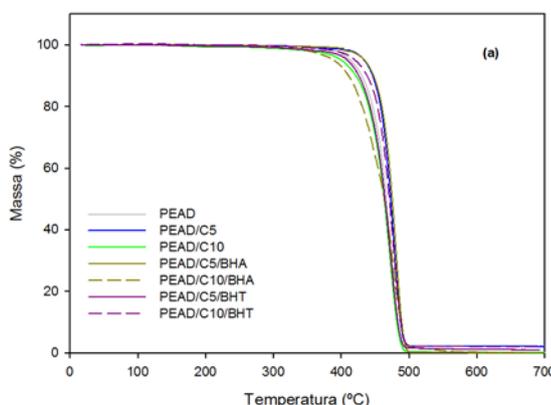


Figura 51 - Curvas termogravimétricas: PEAD/C sem e com antioxidante.

A Figura 52 ilustra as curvas termogravimétricas das composições PEAD/C/Q sem e com antioxidantes. Todas as composições apresentaram três etapas de perda de massa: a primeira de 100 a 150°C correspondente a perda de água presente na quitosana; a segunda, de 218 a 364°C atribuída à degradação da quitosana e a última entre 364-507°C referente à decomposição do polímero e aos resíduos carbonáceos formados na segunda etapa da quitosana.

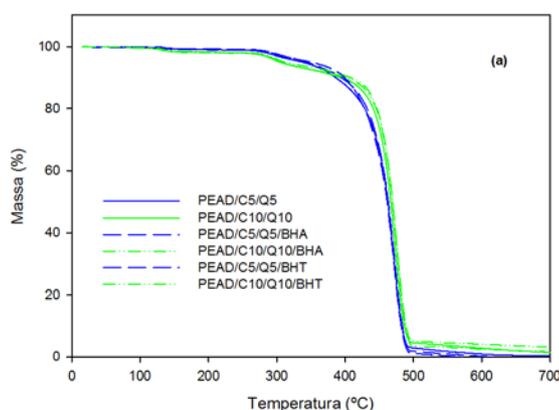


Figura 52 – Curvas termogravimétricas: a) do PEAD/C/Q sem e com antioxidante e b) ampliação.

Tabela 18 - Porcentagem das perdas de massa obtidas das curvas termogravimétricas referente ao sistema PEAD/Q/C.

Amostra	Etapas	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{1/2} (°C)	ΔM (%)	Resíduo a 700°C
PEAD/C5	I	320,2	510,8	470,2	97,3	2,2
PEAD/C10	I	295,1	500,0	463,5	99,2	0,2
PEAD/C5/BHA	I	375,6	500,1	471,5	98,9	0,1
PEAD/C10/ BHA	I	298,7	500,2	462,4	98,5	0,1
PEAD/C5/BHT	I	309,3	497,3	460,4	97,4	1,1
PEAD/C10/BHT	I	314,3	500,9	472,8	97,3	2,1
PEAD/C5/Q5	I	114,5	165,7	141,5	0,5	-
PEAD/C10/Q10	I	112,5	170,7	133,3	0,9	-
PEAD/C5/Q5/BHA	I	115,5	150,1	134,6	0,8	-
PEAD/C10/Q10/BHA	I	119,9	152,7	129,3	2,2	-
PEAD/C5/Q5/BHT	I	102,1	150,1	126,5	0,6	-
PEAD/C10/Q10/BHT	I	119,9	150,7	126,5	1,5	-
PEAD/C5/Q5	II	245,8	350,2	295,6	2,9	-
PEAD/C10/Q10	II	218,3	364,5	291,4	3,2	-
PEAD/C5/Q5/BHA	II	254,3	358,4	354,9	9,9	-
PEAD/C10/Q10/BHA	II	257,3	330,2	355,1	9,7	-
PEAD/C5/Q5/BHT	II	258,9	316,6	357,9	9,2	-
PEAD/C10/Q10/BHT	II	256,1	332,1	360,2	10	-
PEAD/C5/Q5	III	350,2	502,2	465,6	88,8	0,4
PEAD/C10/Q10	III	364,5	507,3	467,2	84,1	1,5
PEAD/C5/Q5/BHA	III	337,4	507,8	466,5	87,7	0,2
PEAD/C10/Q10/BHA	III	330,2	503,1	470,6	83,9	3,2
PEAD/C5/Q5/BHT	III	310,9	497,5	464,6	88,8	0,1
PEAD/C10/Q10/BHT	III	314,1	501,5	474,2	84,3	1,7

Temperatura Inicial (T_i), Temperatura Final (T_f), Temperatura Média (T_{1/2}) e Perda de Massa (ΔM).

De acordo com a Tabela 18, fica evidenciado que a presença dos antioxidantes, independentemente do tipo, contribuiu para o aumento da estabilidade térmica dos compósitos, conforme valores de $T_{1/2}$, os quais foram de $293,5 \pm 2,9$ para os compósitos sem antioxidante e de $357 \pm 2,5$ °C para os compósitos preparados com antioxidante.

4.2.3 Caracterização Mecânica

As composições, com 5 % e 10 % de quitosana, foram selecionadas para a avaliação das propriedades mecânicas, por apresentarem melhor processabilidade.

4.2.3.1 Propriedades Mecânicas Sob tração

A Figura 53 apresenta o perfil das curvas de tensão versus deformação, do PEAD e das composições PEAD/C5, PEAD/Q5 e PEAD/C5/Q5.

Observa-se que o PEAD e o PEAD/C5 apresentam inicialmente uma região elástica, seguida de uma região de deformação plástica, comportamento típico de polímeros termoplásticos. Com a adição de 5 % de quitosana a região de deformação plástica até a ruptura diminui, acarretando em um menor alongamento, apresentando um comportamento típico de materiais rígidos (Da Luz *et al.*, 2006). A presença do agente compatibilizante tende a aumentar o módulo elástico, podendo esse comportamento ser um indicador de que o PE-g-MA atuou como agente de compatibilizante para o sistema PEAD/quitosana.

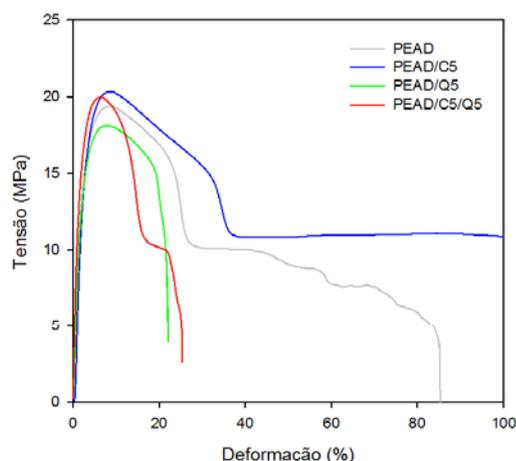


Figura 53 - Curva tensão versus deformação: do PEAD, PEAD/Q e PEAD/Q/C sem e com antioxidante.

Na Tabela 19 e na Figura 54 estão apresentados os valores médios das propriedades mecânicas referentes: ao módulo elástico (ME), a resistência à tração máxima (RT) e ao alongamento na ruptura (Along.) do PEAD, do PEAD/C e dos compósitos PEAD/C/Q sem e com antioxidante.

Pode-se observar que a adição de compatibilizante ao PEAD independente do teor 5 e 10 % (PEAD/C5 e PEAD/C10), não acarretou em mudanças significativas nos valores do módulo elástico (média de 1053 MPa) e resistência à tração (média 19 Mpa). Por outro lado, o alongamento na ruptura aumentou consideravelmente.

Com a incorporação da quitosana ao PEAD o valor do módulo elástico, para a composição PEAD/Q5 foi praticamente o mesmo do PEAD, mas para a composição com maior teor de quitosana (PEAD/Q10) houve um aumento de 18%. Tal comportamento pode ser atribuído à restrição dos movimentos das cadeias da matriz de PEAD na presença da quitosana. Sabe-se que as cargas com rigidez mais elevada do que a matriz podem aumentar o módulo de materiais compósitos, mas geralmente causam uma redução drástica no alongamento na ruptura. Os valores de resistência à tração dos compósitos PEAD/Q5 e PEAD/Q10 foram semelhantes ao do PEAD (média de 19,34 MPa). Com relação aos dados de alongamento na ruptura tem-se uma redução de 75% e 86% com a incorporação de 5% e 10% de quitosana ao PEAD (Tabela 19 e Figura 50), respectivamente. Comportamento semelhante foi reportado por Husseinsyah *et al.* (2011) para os compósitos polipropileno/quitosana não tratados e tratados com ácido acrílico.

Os compósitos compatibilizados (PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10) apresentaram valores de módulo elástico superiores àqueles dos não compatibilizados (PEAD/Q5 e PEAD/Q10). Acredita-se que a presença do compatibilizante reduziu a formação de aglomerados e aumentou a adesão interfacial entre a matriz a carga. A resistência à tração foi mantida em torno de 21,21 Mpa. O alongamento apresentou uma pequena redução, efeito ocasionado pela presença do compatibilizante que tende a reduzir ainda mais os movimentos das cadeias da matriz de PEAD. Segundo os autores Salmah e Azieyanti (2011), a melhoria da adesão interfacial entre a carga e a matriz, torna os compósitos mais frágeis. Esses resultados corroboram com os resultados morfológicos observados no MEV apresentados na seção 4.1.3.2 (Figura 42).

Tabela 19 - Propriedades mecânicas do PEAD, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q.

Amostra	ME (MPa)	RT (MPa)	Along. (%)
PEAD	1046 ± 17	19,5 ± 0,3	117,8 ± 31
PEAD/C5	1068 ± 41	20,0 ± 0,3	Não registrado*
PEAD/C10	1047 ± 47	19,5 ± 0,3	Não registrado *
PEAD/Q5	1084 ± 57	18,2 ± 0,5	28,9 ± 3,9
PEAD/Q10	1238 ± 94	19,5 ± 0,5	16,1 ± 5,1
PEAD/C5/Q5	1412 ± 109	20,8 ± 0,6	18,9 ± 3,6
PEAD/C10/Q10	1499 ± 94	21,6 ± 0,2	11,6 ± 1,6
PEAD/C5/BHA	1051 ± 43	19,6 ± 0,1	165,1 ± 35
PEAD/C10/BHA	1011 ± 84	19,4 ± 0,3	155,8 ± 17
PEAD/C5/BHT	947 ± 71	19,9 ± 0,3	190,4 ± 24
PEAD/C10/BHT	960 ± 76	19,3 ± 0,3	160,7 ± 31
PEAD/C5/Q5/BHA	1083 ± 124	20,6 ± 0,8	19,8 ± 3,1
PEAD/C10/Q10/BHA	1116 ± 42	20,2 ± 0,4	15,3 ± 1,7
PEAD/C5/Q5/BHT	1031 ± 65	19,2 ± 1,1	26,9 ± 0,2
PEAD/C10/Q10/BHT	1134 ± 75	20,3 ± 0,4	12,7 ± 3,1

* O material apresentou alongamento máximo e não rompeu dentro do limite de capacidade do equipamento.

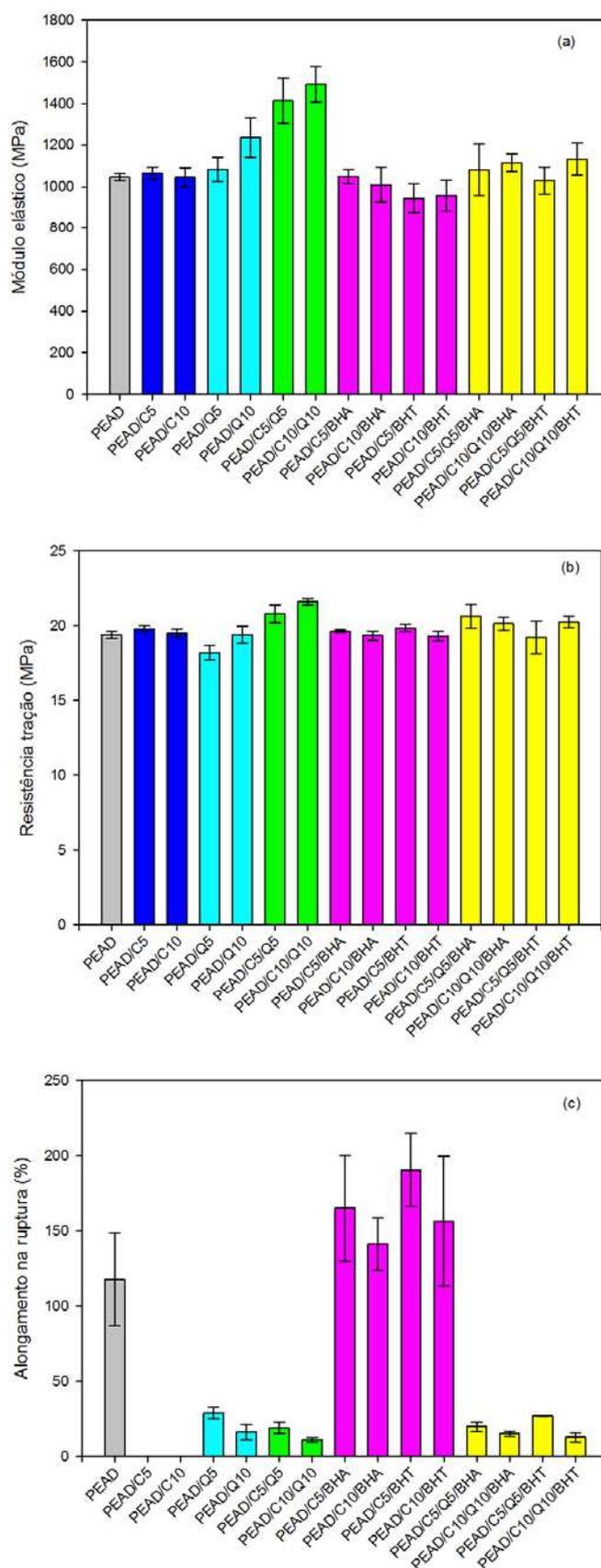


Figura 54 - Propriedades mecânicas: a) Módulo Elástico, b) Resistência a Tração e c) Alongamento na ruptura das blends PEAD/C, dos compostos PEAD/Q e PEAD/C/Q sem e com antioxidantes.

Comparando-se os valores médios obtidos na Tabela 19 e a Figura 54, observa-se que as propriedades mecânicas das composições aditivadas com antioxidantes (BHT e BHA) quando comparada ao PEAD puro, apresentaram pequena variação entre eles. No geral estão dentro do erro experimental, sugerindo que a incorporação dos mesmos não interfere significativamente no comportamento mecânico.

4.2.3.2 Resistência ao Impacto

A Tabela 20 e a Figura 55 apresentam os valores médios dos sistemas investigados referente à resistência ao impacto. Observa-se que as composições de PEAD/C não apresentaram mudanças significativas de resistência ao impacto, ou seja, de energia absorvida quando comparado ao PEAD, é similar com um valor médio de 60 (J/m).

Nos compósitos PEAD/Q, observou-se que a adição da quitosana ocasionou uma queda da resistência ao impacto, principalmente, para a amostra PEAD/Q10 uma redução de 20%, que pode ser atribuída à menor mobilidade molecular da matriz à medida que o percentual de carga (quitosana) aumentou.

Para os compósitos compatibilizados PEAD/C/Q houve uma pequena redução na resistência ao impacto, mesmo havendo uma boa adesão interfacial entre a matriz polimérica e fase dispersa (Figura 56). Isto pode ser atribuído ao maior número de grupos terminais do compatibilizante (polímero com baixa massa molar) gerando pontos concentradores de tensão e também devido ao aumento da rigidez do material.

Tabela 20 - Propriedades de Impacto do PEAD, PEAD/C, PEAD/Q e PEAD/C/Q, sem e com adição de antioxidantes BHA e BHT, amostras injetadas.

Amostra	RI (J/m)
PEAD	63 ± 2,8
PEAD/C5	58 ± 6,6
PEAD/C10	59 ± 3,2
PEAD/Q5	55 ± 4,4
PEAD/Q10	50 ± 2,0
PEAD/C5/Q5	39 ± 3,3
PEAD/C10/Q10	41 ± 2,5
PEAD/C5/BHA	51 ± 2,2
PEAD/C10/BHA	58 ± 3,4
PEAD/C5/BHT	67 ± 6,1
PEAD/C10/BHT	57 ± 4,3
PEAD/C5/Q5/BHA	55 ± 5,8
PEAD/C10/Q10/BHA	48 ± 3,8
PEAD/C5/Q5/BHT	46 ± 2,2
PEAD/C10/Q10/BHT	41 ± 1,8

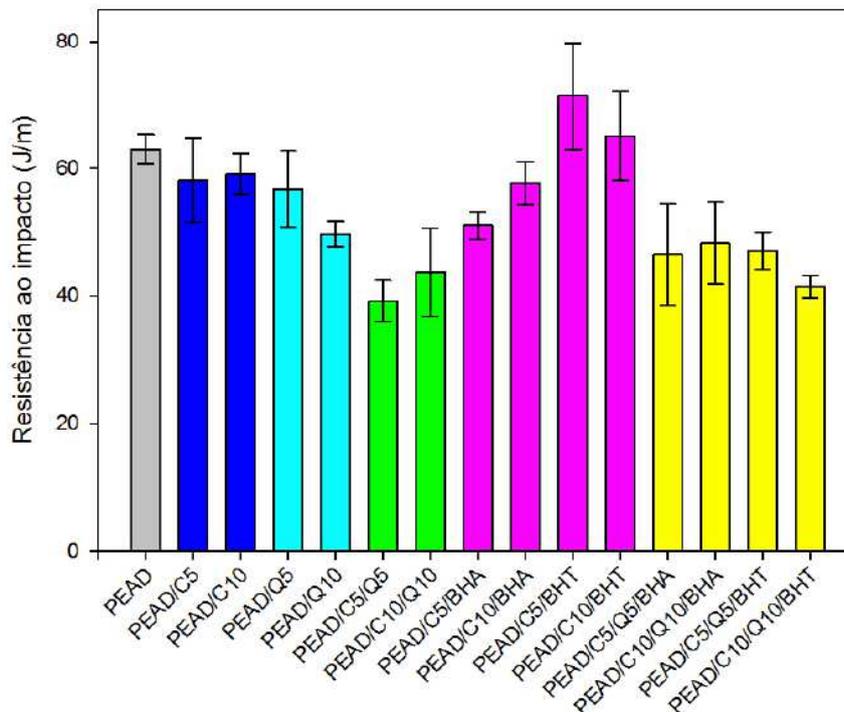
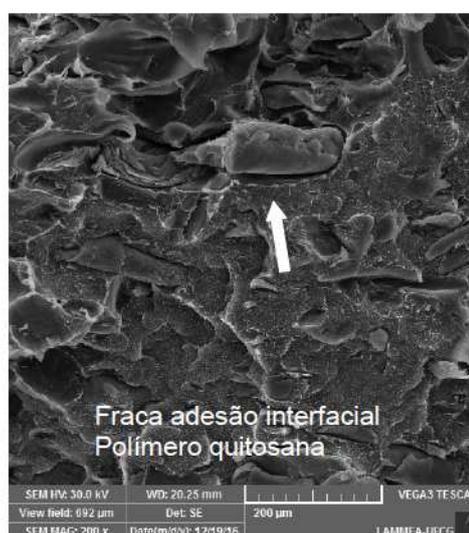


Figura 55 - Resistência ao impacto das blendas PEAD/C, dos compósitos PEAD/Q e PEAD/C/Q sem e com antioxidantes.

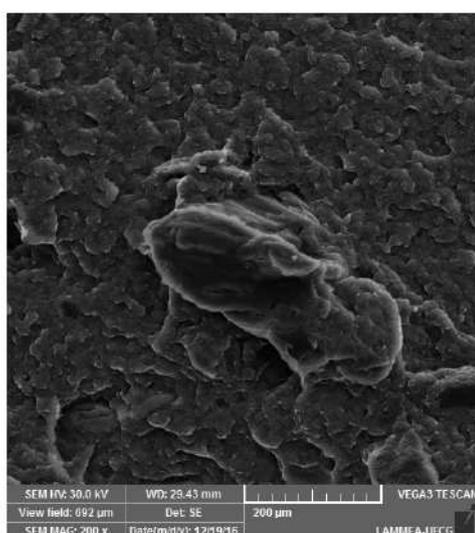
Visando correlacionar os resultados do teste de impacto com a morfologia dos compósitos com quitosana, sem e com compatibilizante (PEAD/Q5, PEAD/Q10; PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10), a superfície de fratura dos corpos de prova, após ensaio de impacto, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo a Figura 56, os compósitos PEAD/Q5 e PEAD/Q10 apresentaram uma fraca adesão interfacial na superfície de fratura, conforme evidenciado pela presença de vazios entre a matriz e carga (indicado pela seta). No entanto, os compósitos compatibilizados, PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10, Figura 57, apresentaram uma melhoria na adesão interfacial entre a matriz polimérica e fase dispersa.



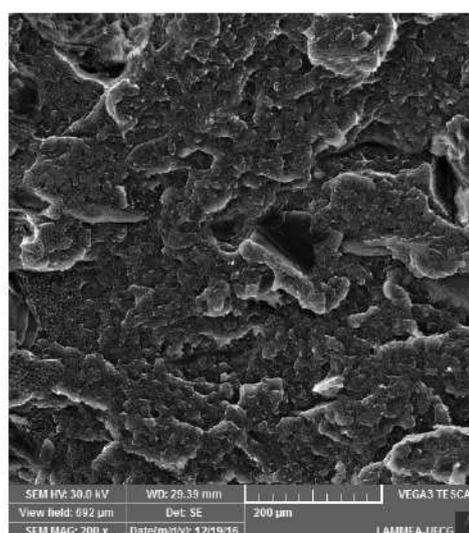
a) PEAD/Q5



b) PEAD/Q10



c) PEAD/C5/Q5



d) PEAD/C10/Q10

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV: PEAD/Q5, PEAD/Q10, PEAD/C5/Q5 e PEAD/C10/Q10, fratura de impacto, ampliação 200x.

5 CONCLUSÃO

Compósitos de PEAD/quitosana compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maleico e aditivados com antioxidantes foram preparados por fusão, em misturador interno de laboratório, empregando as mesmas condições de processamento do PEAD. Dados reológicos sugerem que a presença dos aditivos (quitosana, compatibilizante e antioxidante) não afetaram a estabilidade térmica da matriz polimérica no tempo e temperatura de processamento estudados, mesmo para os maiores teores de quitosana. Contudo, a presença de quitosana e/ou compatibilizante promoveu o aumento da viscosidade dos sistemas. Todos os sistemas estudados apresentam fortes características viscoelásticas, com significativos componentes elásticos, moderadamente mais elevados nos compósitos do que nos sistemas sem carga, especialmente em maiores taxas de cisalhamento. Com relação ao comportamento térmico ficou evidenciado que a temperatura de fusão da matriz polimérica não foi afetada pela presença dos aditivos e o início da degradação dos compósitos ocorreu em temperaturas intermediárias entre a quitosana (temperatura menor) e o PEAD (temperatura maior), limitando a processabilidade dos compósitos até 200°C. De forma geral, os compósitos compatibilizados, ao contrário dos não compatibilizados, apresentaram uma distribuição homogênea da carga e forte interação interfacial, conforme dados morfológicos. Com relação às propriedades mecânicas em tração, os compósitos, comparados ao PEAD puro, apresentaram dentro do erro experimental o mesmo valor de resistência a tração, um aumento do módulo elástico e uma redução do alongamento na ruptura. No que concerne a resistência ao impacto, houve uma tendência a diminuição com a incorporação da quitosana e compatibilizante. A incorporação dos antioxidantes não alterou o comportamento mecânico das amostras preparadas. Com base nestes resultados fica evidenciado que embalagens de compósitos PEAD/quitosana, compatibilizados e aditivados com antioxidantes, poderão ser produzidos em escala industrial com os mesmos equipamentos e condições de processamento utilizados na produção de embalagens de PEAD. Isso porque as características reológicas, térmicas e mecânicas do PEAD não foram alteradas significativamente pela adição da quitosana.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades antioxidantes e antimicrobianas das amostras dos compósitos PEAD/quitosana obtidos.
- Preparar compósitos, na forma de filmes, com polietileno de baixa densidade (PEBD)/quitosana e com a mistura PEAD/PEBD/quitosana e avaliar as propriedades de barreira a oxigênio, vapor d'água, propriedades antioxidantes e antimicrobianas para que os mesmos possam ser empregados em embalagens de carnes e peixes.
- Investigar o efeito de outros tipos de compatibilizantes na preparação dos compósitos poliolefinas/quitosana com formulação otimizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 837-842, 2010. ISSN 0023-6438.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007. ISBN 852041561X.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- ALVES, T. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Engineering modeling of laboratory internal mixer. 72th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2014), Las Vegas NV., 2014.
- AMRI, F.; HUSSEINSYAH, S.; HUSSIN, K. Mechanical, morphological and thermal properties of chitosan filled polypropylene composites: The effect of binary modifying agents. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2012. ISSN 1359-835X.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Elsevier, 1989. ISBN 0080933696.
- BEACH, D. L.; KISSIN, Y. V. **High Density Polyethylene em: H. Mark e J.I.Kroschoitz. Encyclopedia of Polymer process**. 3rd Ed. Wiley-Interscience, New York, pag 354-356. 2003.
- BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids**. Vol. 1: Fluid mechanics, 1987.
- BLYLER, L.; DAANE, J. An analysis of Brabender torque rheometer data. **Polymer Engineering & Science**, v. 7, n. 3, p. 178-181, 1967. ISSN 1548-2634.
- BRETAS, R. E. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2005.
- CALLISTER, W. D. J. **Fundamentos da Ciências e Engenharia de Materiais**. LTC 2006.
- CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório. **Workshop CDF/UFMG**. Campina Grande,. 2015
- CARREAU, P. J.; DE KEE, D.; CHHABRA, R. P. **Rheology of polymeric systems: principles and applications**. Hanser Publishers Munich, 1997. ISBN 1569902186.

CARVALHO CANELLA, K. M. N.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel—influência do método de preparação e do solvente. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.

CARVALHO, L.; CANEDO, E.; NETO, S. F.; DE LIMA, A. B.; SILVA, C. Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. In: (Ed.). **Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials**: Springer, p.37-62, 2013. ISBN 3642374689.

CORREA, A. C.; FONSECA, P. N. C.; NEVES, S. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003. ISSN 0104-1428.

COX, W.; MERZ, E. Rheology of polymer melts. A correlation of dynamic and steady-flow measurement. **Am. Soc. Testing Material Spec. Techn. Publ**, v. 247, p. 178-188, 1958.

CROSS, M. M. Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. **Journal of colloid science**, v. 20, n. 5, p. 417-437, 1965. ISSN 0095-8522.

DA LUZ, S. M.; GONÇALVES, A.; DEL ARCO, A. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.

DANTAS, M. J. L.; FIDÉLIS, T. B.; CARRODEGUAS, R. G.; FOOK, M. V. L. Obtenção e caracterização de esferas de quitosana/hidroxiapatita gerada in situ. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 1, 2016.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R.; CHIELLINI, E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011. ISSN 0079-6700.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber São Paulo, 2009. ISBN 858809844X.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. Structure and rheology of molten polymers. **Hanser, Munich**, 2006.

DODANE, V.; VILIVALAM, V. D. Pharmaceutical applications of chitosan. **Pharmaceutical Science & Technology Today**, v. 1, n. 6, p. 246-253, 9/1/ 1998. ISSN 1461-5347. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1461534798000595> >.

EHRENSTEIN, G. W. **Polymeric materials: structure, properties, applications**. Hanser: Munich, 2001. ISBN 3446434135.

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

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. ESTUDO DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE BIODIESEL B100 OBTIDO DE ÓLEO DE SOJA E GORDURA DE PORCO: DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO. **Quim. Nova**, v. 37, n. 2, p. 244-248, 2014.

GLEISSLE, W.; HOCHSTEIN, B. Validity of the Cox–Merz rule for concentrated suspensions. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 47, n. 4, p. 897-910, 2003. ISSN 0148-6055.

HORNSBY, P. R. **Preparation and mixture characterization of particulate-filled polymer compounds**. In: Particulate-Filled Polymer Composites. Longman Scientific & Technical, New York, 1995.

HUSSEINSYAH, S.; AMRI, F.; HUSIN, K.; ISMAIL, H. Mechanical and thermal properties of chitosan-filled polypropylene composites: The effect of acrylic acid. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 17, n. 2, p. 125-131, 2011. ISSN 1548-0585.

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

JAMES, D. Linear **Low Density Polyethylene**. In: J. I. Kroschwitz (ed), Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley-Interscience. p. 352-354, 1990.

JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2411-2422, 4// 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103001332>>.

KISSIN, Y. V. **Polyethylene: end-use properties and their physical meaning**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. ISBN 1569905215.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. **Trans. Soc. Rheol**, v. 3, n. 1, p. 137-152, 1959.

LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. D. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LAUN, H. Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 30, n. 3, p. 459-501, 1986. ISSN 0148-6055.

LEGUENZA, E. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**: Curitiba, 1999.

LEI, Y.; WU, Q.; YAO, F.; XU, Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1664-1674, 2007. ISSN 1359-835X.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S.; SANTOS, B. F.; TAVARES, A. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 4, p. 775-787, 2017. ISSN 0884-2914.

MALPASS, D. B. **Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 1118031792.

MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P.; CORTEZ-ROCHA, M. O.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; BURGOS-HERNÁNDEZ, A.; EZQUERRA-BRAUER, J. M.; PLASCENCIA-JATOMEA, M. Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 666-674, 1/16/ 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712008661> >.

MAURANO, C. H. F.; GALLAND, G. L. B.; MAULER, R. S. Influencia da estrutura de diferentes copolimeros de etileno e alfa-olefinas na funcionalizacao com anidrido maleico. **Polimeros: Sao Carlos: ciencia e Tecnologia**. Sao Carlos, Sp. Vol. 8 n. 3 p. 79-88, 1998. ISSN 0104-1428.

MÉLO, T. J.; AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M. 1. Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, 2009.

MIR, S.; YASIN, T.; HALLEY, P. J.; SIDDIQI, H. M.; NICHOLSON, T. Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 414-421, 2011. ISSN 0144-8617.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

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

PEACOCK, A. **Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications**. CRC Press, 2000. ISBN 0824795466.

QUIROZ-CASTILLO, J.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, D.; GRIJALVA-MONTEVERDE, H.; DEL CASTILLO-CASTRO, T.; PLASCENCIA-JATOMEA, M.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; HERRERA-FRANCO, P. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 1094-1100, 2014. ISSN 0144-8617.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Editora. São Paulo,. 2000.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755, 2006. ISSN 0100-4042.

RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014. ISBN 1569905398.

RAVI KUMAR, M. N. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000. ISSN 1381-5148.

REESHA, K.; KUMAR, P. S.; BINDU, J.; VARGHESE, T. Development and characterization of an LDPE/chitosan composite antimicrobial film for chilled fish storage. **International journal of biological macromolecules**, v. 79, p. 934-942, 2015. ISSN 0141-8130.

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

SANTOS, C. P.; DANTAS, S. L. **Avaliação de uma amostra de quitosana comercial para uso no tratamento de efluentes têxteis**. 48º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro,. 2008.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; FILHO CAMPANA, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 4, 2003. ISSN 0104-1428.

SEVERINO, P.; SANTANA, M. H. A.; MALMONGE, S. M.; SOUTO, E. B. Polímeros usados como sistemas de transporte de princípios ativos. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 361-368, 2011.

SHARMA, V.; MCKINLEY, G. H. An intriguing empirical rule for computing the first normal stress difference from steady shear viscosity data for concentrated polymer solutions and melts. **Rheologica acta**, v. 51, n. 6, p. 487-495, 2012. ISSN 0035-4511.

SHENOY, A. V.; SAINI, D. **Thermoplastic melt rheology and processing**. 1996.

SHIH, C.; WETZEL, M. D. Continuous process visualization: visual observation, on-line monitoring, model-fluid extrusion and simulation. In: I. Manas-Zloczower (ed), **Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice**. 2nd Ed. Hanser; Munich. p. 473-576. In: (Ed.), 2009.

SILVA, S. M.; BRAGA, C. R.; FOOK, M. V.; RAPOSO, C. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites. In: (Ed.). **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**: InTech, 2012.

SUNILKUMAR; FRANCIS, T.; THACHIL, E. T.; SUJITH, A. Low density polyethylene–chitosan composites: a study based on biodegradation. **Chemical engineering journal**, v. 204, p. 114-124, 2012. ISSN 1385-8947.

SUNILKUMAR, M.; FRANCIS, T.; THATCHIL, E. T.; SUJITH, A. Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, 2012. ISSN 1385-8947.

TADMOR; GOGOS. **Principles of polymer processing**. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0471792764.

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

VALSAMIS, L.; CANEDO, E.; DONOIAN, G. Evaluating the performance of internal mixers. In: (Ed.). **The Mixing of Rubber**: Springer, 1997. p.221-235. ISBN 9401064601.

VAN KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers, 4th Ed.** . Elsevier: Amsterdam, 2008.

VASILE, C.; DARIE, R.; SDROBIS, A.; PASLARU, E.; PRICOPE, G.; BAKLAVARIDIS, A.; MUNTEANU, S.; ZUBURTUKUDIS, I. Effectiveness of chitosan as antimicrobial agent in LDPE/CS composite films as minced poultry meat packaging materials. **Cellul Chem Technol**, v. 48, p. 325-336, 2014.

VASILE, C.; PASCU, M. **Practical guide to polyethylene**. iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 1859574939.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

WALSH, D.; ZOLLER, P. **Standard pressure volume temperature data for polymers**. CRC Press, 1995. ISBN 1566763282.

WESSLING, C.; NIELSEN, T.; GIACIN, J. R. Antioxidant ability of BHT-and α -tocopherol-impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 2, p. 194-201, 2001. ISSN 1097-0010.

WINTER, H. H. Three views of viscoelasticity for Cox–Merz materials. **Rheologica acta**, v. 48, n. 3, p. 241-243, 2009. ISSN 0035-4511.

XANTHOS, M. Reactive extrusion: principles and practice. **Hanser Publishers(Germany)**, 1992. p. 304.

_____. Compatibilizers – Mechanisms and Theory. In: MANAS-ZLOCZOWER, I. (Ed.). **Mixing (Second Edition)**: Hanser, 2009. p.757-767. ISBN 978-3-446-40773-2.

YUI, T.; IMADA, K.; OKUYAMA, K.; OBATA, Y.; SUZUKI, K.; OGAWA, K. Molecular and crystal structure of the anhydrous form of chitosan. **Macromolecules**, v. 27, n. 26, p. 7601-7605, 1994. ISSN 0024-9297.

ANEXOS

Measurement Results

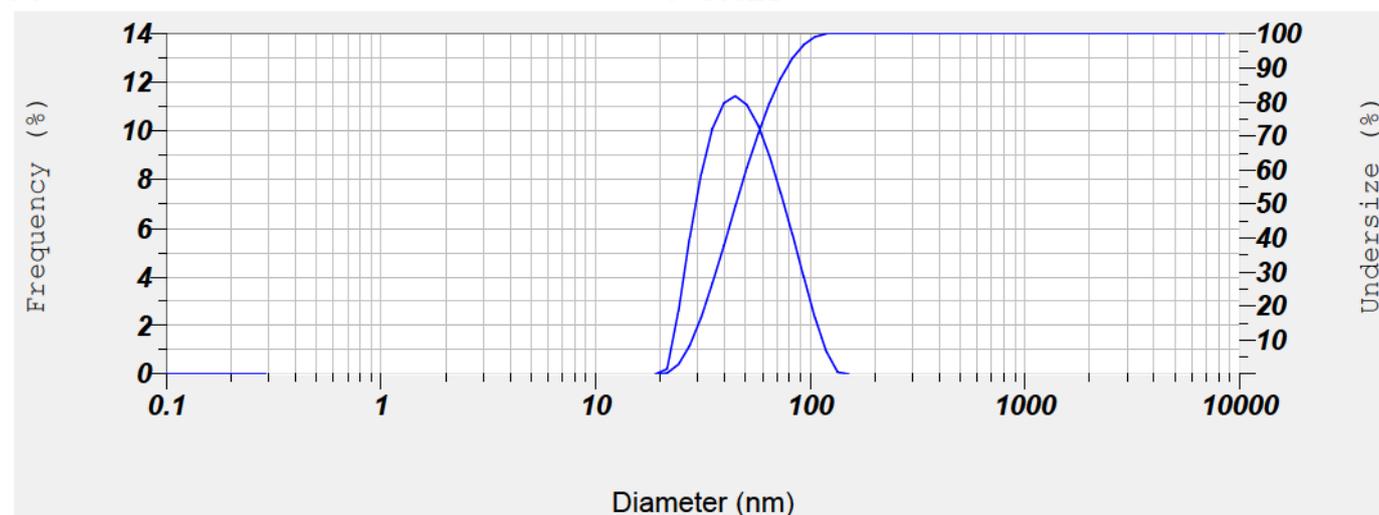
Date : quinta-feira, 7 de julho de 2016 12:26:12
 Measurement Type : Particle Size
 Sample Name : Q'i
 Scattering Angle : 90
 Temperature of the holder : 25.0 °C
 T% before meas. : 31767
 Viscosity of the dispersion medium : 0.895 mPa·s
 Form Of Distribution : Standard
 Representation of result : Scattering Light Intensity
 Count rate : 114 kCPS

Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	49.4 nm	19.4 nm	42.1 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	49.4 nm	19.4 nm	42.1 nm

Cumulant Operations

Z-Average : 49.1 nm
 PI : 0.423



No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.34	0.000	0.000	29	10.34	0.000	0.000	57	315.27	0.000	100.000
2	0.38	0.000	0.000	30	11.68	0.000	0.000	58	356.20	0.000	100.000
3	0.43	0.000	0.000	31	13.20	0.000	0.000	59	402.44	0.000	100.000
4	0.49	0.000	0.000	32	14.91	0.000	0.000	60	454.69	0.000	100.000
5	0.55	0.000	0.000	33	16.84	0.000	0.000	61	513.71	0.000	100.000
6	0.62	0.000	0.000	34	19.03	0.000	0.000	62	580.41	0.000	100.000
7	0.70	0.000	0.000	35	21.50	0.209	0.209	63	655.76	0.000	100.000
8	0.80	0.000	0.000	36	24.29	2.557	2.766	64	740.89	0.000	100.000
9	0.90	0.000	0.000	37	27.45	5.575	8.341	65	837.07	0.000	100.000
10	1.02	0.000	0.000	38	31.01	8.217	16.558	66	945.74	0.000	100.000
11	1.15	0.000	0.000	39	35.03	10.094	26.653	67	1068.52	0.000	100.000
12	1.30	0.000	0.000	40	39.58	11.143	37.796	68	1207.24	0.000	100.000
13	1.47	0.000	0.000	41	44.72	11.433	49.229	69	1363.97	0.000	100.000
14	1.66	0.000	0.000	42	50.53	11.082	60.311	70	1541.04	0.000	100.000
15	1.87	0.000	0.000	43	57.09	10.218	70.529	71	1741.10	0.000	100.000
16	2.11	0.000	0.000	44	64.50	8.966	79.495	72	1967.14	0.000	100.000
17	2.39	0.000	0.000	45	72.87	7.442	86.936	73	2222.51	0.000	100.000
18	2.70	0.000	0.000	46	82.33	5.753	92.689	74	2511.05	0.000	100.000
19	3.05	0.000	0.000	47	93.02	4.006	96.695	75	2837.04	0.000	100.000
20	3.45	0.000	0.000	48	105.10	2.327	99.022	76	3205.35	0.000	100.000
21	3.89	0.000	0.000	49	118.74	0.909	99.931	77	3621.48	0.000	100.000
22	4.40	0.000	0.000	50	134.16	0.069	100.000	78	4091.63	0.000	100.000
23	4.97	0.000	0.000	51	151.57	0.000	100.000	79	4622.81	0.000	100.000
24	5.61	0.000	0.000	52	171.25	0.000	100.000	80	5222.96	0.000	100.000
25	6.34	0.000	0.000	53	193.48	0.000	100.000	81	5901.02	0.000	100.000
26	7.17	0.000	0.000	54	218.60	0.000	100.000	82	6667.10	0.000	100.000
27	8.10	0.000	0.000	55	246.98	0.000	100.000	83	7532.65	0.000	100.000
28	9.15	0.000	0.000	56	279.04	0.000	100.000	84	8510.56	0.000	100.000

Polietileno de Alta Densidade JV060U
Descrição:

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

Aditivação:

Antioxidante; Anti-UV; Anti-ácido.

Aplicações:

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

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

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

Propriedades Típicas:
Propriedades de Referência de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	28
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1360
Dureza Shore D	D 2240	-	65
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	36
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F50	10
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^c	D 1693	h/F50	15
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	125
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	71

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

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

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

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25087-34-7.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

CERTIFICADO DE ANÁLISES

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

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

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

Controle químico Alimento

Alexandre Cabral Craveiro

Data: 06/2012



Technical Information

www.chemtura.com
Effective: 06.24.2008

Polybond® 3009

Polymer Modifier

Polybond 3009 is a chemically modified polyolefin.

Chemical Structure

Composition: Maleic anhydride modified high density polyethylene

Applications

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

Typical Physical Properties

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

JV 060
Fg/10min

Properties in 20% Glass-filled High Density Polyethylene

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

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

Suggested Processing Temperatures

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

Storage and Handling Precautions

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

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

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