




C A P Í T U L O 4

Introdução aos Polímeros

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.130112602034>

Rayanne Penha Wandenkolken Lima

Fabrício Uliana

Vadilson Malaquias dos Santos

Eloi Alves da Silva Filho

PLÁSTICOS, SOCIEDADE E MEIO AMBIENTE

Ao longo da história, destaca-se a importância do uso de diferentes materiais na delimitação dos períodos evolutivos. No período Paleolítico o ser humano utilizou a pedra lascada como principal ferramenta para obtenção de alimentos e proteção contra animais. Os sumérios implementaram o primeiro sistema de escrita em 3400 a.C. utilizando material cerâmico como meio para a fixação de pictogramas. Já no período das Grandes Navegações, em 1500 d.C., há o relato da utilização de betume como impermeabilizante das caravelas.¹ Atualmente, os materiais mais comuns utilizados pelo ser humano são os plásticos, os metais e as cerâmicas. Conforme destacado por Nunes *et al.*² com a otimização dos processos de fabricação industrial e expansão das vantagens de produção a baixo custo, houve a necessidade de aplicação de novos materiais, como os plásticos, nos sistemas de separação por membranas. A versatilidade dos polímeros é um dos fatores que os torna essenciais em diversas aplicações industriais, desde embalagens até componentes eletrônicos.

Atualmente polímeros sintéticos, também chamados de materiais plásticos, são os materiais mais consumidos no mundo. Isso é decorrente da sua praticidade e versatilidade, possibilitando que estejam presentes em praticamente todos os

produtos e utensílios desejados e indispensáveis para a sociedade moderna.³ Os Polímeros estão presentes na vida dos seres humanos desde a antiguidade. Mesmo antes do início do estudo desses materiais, os polímeros de origem natural desempenhavam um importante papel na construção e evolução da sociedade, eles possibilitaram grandes avanços em diversas áreas abrindo as portas para que fosse possível chegar aonde à sociedade moderna se encontra.⁴ A partir dos anos de 1900, teve início uma onda de sucessivos avanços na ciência e no estudo de materiais poliméricos. A síntese do Baquelite, marca o início da produção de materiais poliméricos sintéticos com finalidade de substituir produtos e insumos de origem natural como madeira, metais, marfim, couro, dentre outros. Isso possibilitou uma redução nos custos de produção tornando o produto, que até então eram considerados artigos de luxo consumidos apenas pela elite financeira da época, mais acessíveis para pessoas com baixa renda.^{5,6}

A primeira metade do século XX foi bastante turbulenta do ponto de vista histórico sendo marcada por duas grandes guerras. No entanto, nessa época ocorreram grandes avanços científicos e tecnológicos,⁷ os materiais poliméricos sintéticos foram ganhando cada vez mais espaço aumentado em número e em variedade. Nesse período, as resinas fenólicas, o nylon, o policloreto de vinila (PVC), começaram a ser produzidos e incorporados como matérias primas para a produção de vários produtos tecnológicos desenvolvidos como carcaças de telefone, discos de vinil, tornando-os cada vez mais indispensáveis.⁴ Durante a segunda metade do século XX, o desenvolvimento tecnológico foi crescendo exponencialmente e cada vez mais os materiais poliméricos foram ganhando espaço. Novas pesquisas e tecnologias foram desenvolvidas tendo em vista esses materiais,⁸⁻¹¹ isso permitiu o aprimoramento dos seus processos de produção e beneficiamento para atender a demanda que crescia cada vez mais e ilustrado na Figura 1.⁵

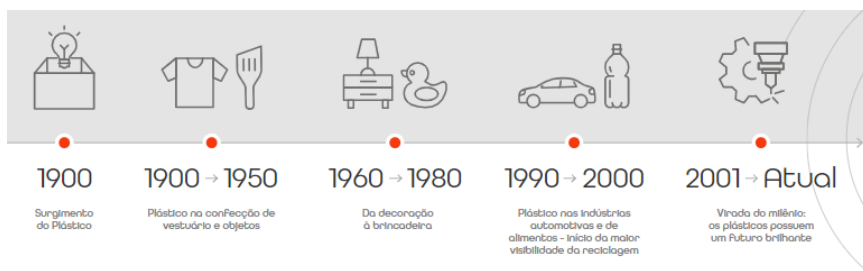


Figura 1: Ilustração da evolução do uso de materiais plásticos (adaptado do perfil Abiplast 2020).

Os avanços tecnológicos são marcos históricos na sociedade do século XXI. A melhoria na qualidade de vida da população global é acompanhada pelo aumento no número de habitantes, especialmente nos centros urbanos, demandando um planejamento urbano eficiente. Uma pesquisa realizada em cidades da Europa demonstrou um aumento de 10 a 20% no consumo de plásticos de vida única durante o isolamento social na pandemia de COVID-19, exemplos incluem o uso de produtos como máscaras descartáveis, luvas, garrafas, equipamentos de proteção individual e uso de embalagens descartáveis na venda de alimentos.^{12,13} A revisão bibliográfica de 2024 de Unni e Joseph¹⁴ relata que 90,6% da produção de plástico mundial é de origem fóssil como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policloreto de vinila PVC, sendo amplamente utilizados em indústrias como a de embalagens (39%), construção (23%) e automotiva (8%). O uso excessivo e o descarte incorreto desses materiais podem aumentar a poluição ambiental nas regiões metropolitanas. Além da poluição de materiais sólidos, o impacto de materiais particulados acumulados em recursos hídricos é outro fator preocupante a ser enfrentado pelo poder público. Há uma série de evidências subsequentes dos efeitos tóxicos em organismos aquáticos quando efluentes industriais e municipais são lançados para o meio ambiente sem um tratamento eficaz.

Essa problemática foi observada no fim de 2019 em recursos hídricos no Rio de Janeiro, onde o rio Guandu apresentou uma superpopulação de algas consequente do acúmulo de poluentes em seu leito, resultando numa crise de abastecimento de água pela CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgoto).¹⁵ A melhora da qualidade de vida da população mundial atual é acompanhada pelo aumento quantitativo no número de habitantes mundiais, principalmente nos centros urbanos, onde influencia diretamente na demanda de um planejamento urbano eficiente. A associação entre ferramentas tecnológicas, conhecimento científico, o engajamento entre poder público e sociedade é a base para o desenvolvimento de “Cidades Inteligentes”. Tratando-se de um sistema complexo, cuja multiplicidade envolve o desenvolvimento da inteligência artificial, coletiva e humana para resolução de problemáticas em centro urbanos, como as sociais, econômicas e ambientais. As Cidades Inteligentes constituem uma das temáticas mais debatidas e desejadas no planejamento urbanos ao redor do mundo.¹⁶ Segundo o *Ranking Connected Smart Cities 2024*,¹⁷ o município de Vitória é a segunda cidade mais inteligentes do país, destacando-se pela implementação de projetos na área social, educacional, segurança, urbanismo, de turismo e ambiental. A sustentabilidade de uma cidade envolve responsabilidade social e ambiental de toda sociedade, respeitando o meio ambiente, fazendo uso racional dos recursos naturais e tomando medidas para prevenir a poluição com o uso de tecnologias limpas e sustentáveis. Os desafios ambientais causados pela produção e descarte de plásticos podem ser superados pelo uso de alternativas como polímeros biodegradáveis e bio-baseados, tecnologias de reciclagem avançada e o conceito de economia circular.¹⁸

O desenvolvimento de pesquisas de reciclagem de plásticos e suas problemáticas são uma ferramenta fundamental na resolução dos problemas de poluição ambiental. A reciclagem mecânica é a técnica mais aplicada no tratamento de plásticos de pós-consumo, com foco na ressignificação física e sem alteração estrutural química do material. Entretanto, podem diminuir a qualidade do plástico, resultando em materiais reciclados de menor valor, limitando suas aplicações. Já a reciclagem química envolve a quebra dos polímeros em seus monômeros constituintes, que podem ser reutilizados em novos materiais de alta qualidade se comparados aos produzidos a partir de matéria-prima virgem.¹⁴ Outro ponto a ser destacado é a importância da ressignificação de insumos anteriormente sem valor econômico. Isso é particularmente importante em setores que abordam a estratégia da economia circular, buscam reduzir suas pegadas de carbono e minimizar o uso de recursos não renováveis.

ESTRUTURA MOLECULAR DOS POLÍMEROS

Os materiais poliméricos são constituídos de macromoléculas formadas por unidades repetitivas, chamadas meros. Que podem ser classificados de acordo com sua origem em sintéticos (como as poliamidas, polissulfonas e policloreto de vinila) ou naturais (como o amido, proteínas e látex). Quanto às reações de obtenção, podem ser classificados como polímeros de adição, caso ocorra perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular durante a polimerização, ou como polímeros de condensação, quando dois grupos funcionais reagem entre si, eliminando moléculas menores. A cadeia polimérica pode ser composta de monômeros de mesma natureza, originando homopolímeros, ou por mais de uma unidade repetitiva, onde a macromolécula resultante é designada por copolímero. Dependendo das funções químicas presentes nos monômeros, são formados diferentes tipos de polímeros, como: as poliolefinas originadas de hidrocarbonetos alifáticos insaturados (ex.: polietileno e polipropileno); os dienos que compõem as borrachas; o poliestireno e seus copolímeros; os clorados como o policloreto de vinila; os fluorados como politetrafluoretileno conhecido pela sua alta estabilidade térmica; os derivados do ácido acrílico como o polimetilmetacrilato; os poliésteres como o PET (polietileno tereftalato); os policarbonatos da engenharia; as poliamidas nos tecidos sintéticos; e os poliuretanos.¹⁹ Em termos de estrutura das moléculas poliméricas ainda é possível identificar quatro grupos sendo eles: Polímeros lineares, Polímeros ramificados, Polímeros reticulados e Polímeros em rede.²⁰

Polímeros lineares, como representado na Figura 2, onde cada esfera corresponde a um mero. possuem longas cadeias. Em geral apresentam uma estrutura com cadeias

carbônicas longas, normalmente mantidas unidas, pelas interações Van der Waals ou ligações hidrogênio. Como esses tipos de interação são relativamente fáceis de romper com o calor, os polímeros lineares são tipicamente termoplásticos. O calor faz com que a força das interações não seja suficiente para manter a estrutura rígida permitindo que as cadeias fluam umas sobre as outras, possibilitando que o material seja remoldado. Ao resfriar o polímero, as interações entre as cadeias são reestabelecidas, ou seja, o polímero se torna novamente rígido.^{20,21}

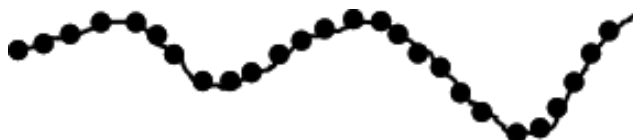


Figura 2: Representação de polímero de cadeia linear.

Polímeros ramificados, Figura 3, se assemelham a polímeros lineares com a adição de cadeias laterais mais curtas conectadas na sua espinha dorsal. Como essas cadeias laterais podem interferir no empacotamento eficiente dos polímeros, os polímeros ramificados tendem a ser menos densos do que os polímeros lineares semelhantes. O calor normalmente tem facilidade em romper as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas ramificadas e permite que o polímero seja um termoplástico, embora existam alguns polímeros ramificados muito complexos que resistem a esse processo e, portanto, se decompõem antes do amolecimento, ou seja, são termofixos.^{20,21}



Figura 3: representação de polímero com cadeia ramificada.

Polímeros reticulados tem como principal característica estruturas as ligações cruzadas que ocorre entre as cadeias poliméricas. Assim, ao contrário dos polímeros lineares que são mantidos juntos por forças de van der Waals ou ligações hidrogênio,

os polímeros reticulados são unidos por meio de ligações covalentes. Essa ligação torna a maioria dos polímeros reticulados termofixos, com apenas algumas exceções.^{20,21}

Polímeros em rede como ilustrado na Figura 4, são polímeros complexos que estão fortemente ligados para formar uma rede complexa de ligações tridimensionais. Esses polímeros são quase impossíveis de amolecer quando aquecidos sem que haja a degradação da sua estrutura e, portanto, são polímeros termofixos.²⁰ Atualmente, encontra-se em estudo, uma classe de materiais poliméricos com capacidade que podem sofrer alterações na sua estrutura de rede. Os Polímeros de rede covalente dinâmica (DCPN do inglês *dynamic covalent polymer networks*), possuem as características de termofixos, mas quando submetidos a certas condições podem ser moldados como termoplásticos.²²



Figura 4: representação de polímero com estrutura em rede.

A estrutura interna dos polímeros é composta por regiões cristalinas e amorfas, representadas pela Teoria da Micela Franjada ou o Modelo das Cadeias Dobradas (Figura 5.b). Nas regiões cristalinas, as cadeias poliméricas estão organizadas de maneira ordenada na célula unitária, resultando em maior resistência mecânica e estabilidade térmica. Já nas regiões amorfas, a disposição das cadeias é desordenada, conferindo flexibilidade ao material. Devido às diferentes naturezas da sua estrutura interna, as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros variam bastante. A complexidade da estrutura molecular dos polímeros atribui a essa classe de materiais diversas características térmicas ou mecânicas importantes e desejáveis no estudo de novos materiais. Os termoplásticos são polímeros com capacidade de serem moldados por alteração da temperatura ou pressão e solúveis em solventes específicos. Sua microestrutura apresenta-se parcialmente cristalizada ou amorfa, com cadeias poliméricas lineares ou ramificadas. Exemplos de termoplásticos incluem o polietileno (PE), o policarbonato (PC), a poliamida (PA), o poliestireno (PS) e o polipropileno (PP). Já os polímeros termofixos possuem alta rigidez, são insolúveis, infusíveis, resistentes a temperatura e suas microestruturas são totalmente amorfas

com realização de ligação cruzadas pela cadeia polimérica. Exemplos são as resinas de epóxis, poliéster e o politetrafluoretileno.

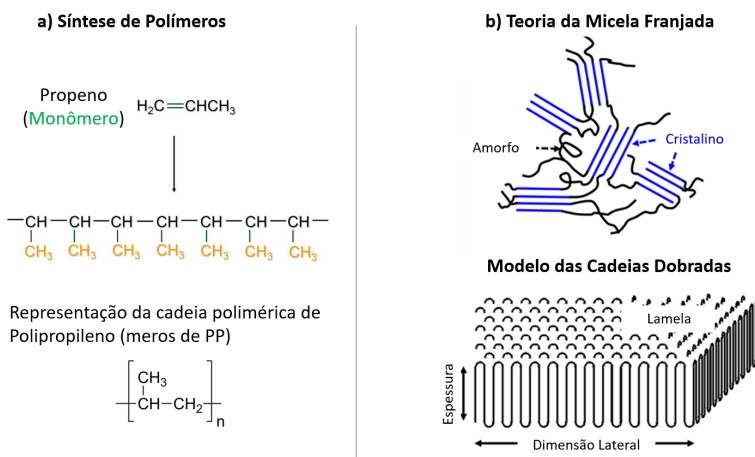


Figura 5: a) Representação da síntese de polímeros; b) Morfologia polimérica pela Teoria da Micela Franjada e pelo Modelo das Cadeias Dobradas.¹⁹

As poliamidas pertencem a uma família de materiais semicristalinos, tipicamente resultantes de reações poliméricas entre uma amida e um ácido. As principais características das poliamidas são: alta resistência mecânica, resistência ao envelhecimento e a produtos químicos, boa fluidez, considerável absorção de água, estabilidade térmica e excelente balanço custo/desempenho.²³ A Poliamida 11 (PA11) destaca-se devido a uma combinação única de propriedades mecânicas, sendo conhecida como um polímero de engenharia. Sua resistência química é excepcional, tornando-a adequada para ambientes agressivos e para contato com uma ampla gama de substâncias. Na Figura 1.3 é demonstrada a estrutura do tipo cadeia dobrada da poliamida 11 realizada por Choi *et al.*,²⁴ onde os autores descrevem dois tipos de cristalização das poliamidas 11 e 12, incluindo suas estruturas cristalinas α e γ . Para a PA11 a fase α que consiste em lâminas empilhadas de cadeias de polímero ligadas por pontes de hidrogênio (Figura 6), formando uma estrutura triclinica. Sob aquecimento, a fase α se converte para uma fase pseudo-hexagonal (δ), onde ocorre o aumento da distância interlamelar. De maneira similar, na PA 12 ocorre a conversão da fase cristalina γ na fase mesomórfica, denominada γ' , em condições de super-resfriamento.^{24,25}

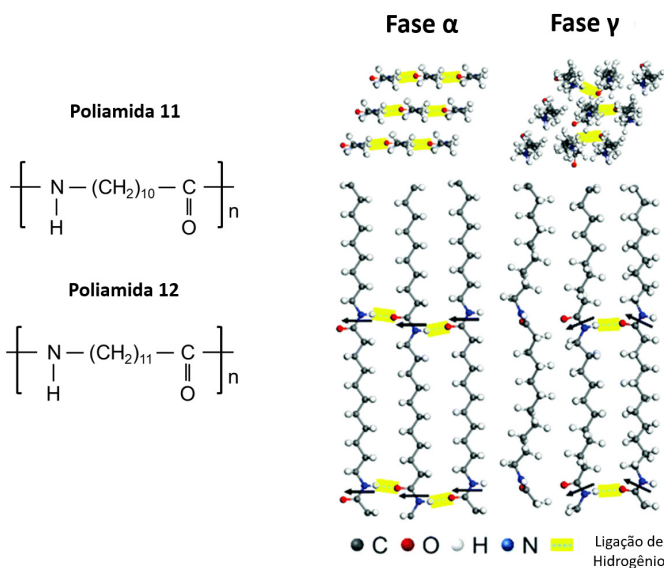


Figura 6: Estruturas moleculares das poliamidas 11 e 12, com demonstração das estruturas cristalina da fase α e γ e das interações de hidrogênio (região amarela amarelas) em suas seqüências.²⁴

Além das poliamidas, o polipropileno (PP) é outro exemplo de polímero termoplástico e um *commodities* com alta demanda industrial mundial, onde metade de sua produção é destinada a embalagens e materiais de uso único.²⁶ Em 2015 a produção global de polipropileno foi de 68 milhões de toneladas gerando um resíduo de lixo plástico de 55 milhões de toneladas²⁷ e apenas em 2019 o mercado de PP movimentou 124 bilhões de dólares. No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Plásticos, cerca de 23,8% do PP utilizado foi reciclado em 2023. O uso de polipropileno de pós-consumo despertou o interesse industrial da sua reciclagem, onde diversos estudos abordam metodologias diferentes de reciclagem mecânica e química. Por ser um polímero obtido a partir da polimerização linear do propeno (Figura 5.a), seu mero possui um radical metil que é associado à sua estrutura por meio da taticidade ou estereotaticidade, definindo a organização das unidades dos monômeros adjacentes. Iedema *et al.*²⁸ descreveram a estrutura do PP conforme o radical metil, onde uma unidade de monômero no PP pode formar uma seqüência de duas unidades com a mesma orientação, chamada de meso (m), ou ter uma seqüência de duas unidades com orientação oposta, conhecida como racêmico (r) (Figura 7). Além disso, pode-se usar a terminologia isotático para radicais metil na seqüência meso (orientados apenas de um lado da cadeia), sindiotático

para os radicais na sequência racêmico (grupos metil são alternados) ou atático para sequências de misturas mesos e racêmicas.

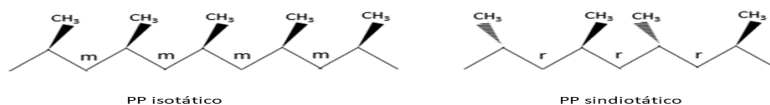


Figura 7: Representação da estereotaticidade da estrutura de polipropileno. Adaptado.^{28,29}

Como discutido anteriormente, a quantidade de interações intermoleculares presentes na cadeia dos polímeros é determinante nas diferenças das propriedades térmicas, mecânicas, no comportamento de cristalização e fusão e na solubilidade de polímeros em solventes. Por isso a taticidade é um fator importante para a conformação em cada cadeia polimérica.³⁰ Bourbigot *et al.*³¹ analisaram a taticidade do PP pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido, os autores observaram que o PP sindiotático atua como agente nucleante quando misturado com PP isotático, influenciando a taxa de cristalização. Em misturas 50/50% (m/m), eles identificaram mudanças significativas na morfologia, com a presença de fases amorfas livres, amorfas restritas e regiões cristalinas com diferentes mobilidades moleculares. A técnica de RMN se baseia na influência de um campo magnético externo na rotação spin de núcleos específicos, como o carbono 13 e hidrogênio. Quando submetido a ondas de rádio de frequência específica, os núcleos absorvem energia e mudam seu estado de spin. Quando retornam ao estado inicial, liberam energia, e ao se medir os tempos de relaxação é possível obter informações sobre a estrutura molecular e o ambiente químico ao redor dos núcleos, como a proximidade de outras moléculas, interações e dinâmicas moleculares.³² A análise por RMN revela como a taticidade influencia a organização do material, sendo essencial para compreender as transições estruturais que afetam as propriedades físicas dos polímeros.

COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS

O comportamento térmico dos polímeros corresponde a um dos aspectos mais fundamentais para o entendimento e a previsão do desempenho desses materiais em aplicações industriais, científicas e tecnológicas. A forma como os polímeros reagem à variação de temperatura está diretamente relacionada à sua estrutura interna, ao tipo de ligações presentes, à organização das cadeias e à presença de compostos auxiliares incorporados à matriz polimérica. Essas variáveis influenciam desde processos de moldagem e extrusão até a estabilidade em operação sob condições severas de temperatura. Compreender essas propriedades térmicas é essencial para determinar se determinado polímero será apto a suportar o ambiente desejado ou se precisará ser modificado.³³

A estrutura química da cadeia polimérica exerce influência direta nas propriedades térmicas. Polímeros com alta rigidez, ligações covalentes estáveis e organização regular tendem a apresentar elevadas temperaturas de transição vítrea (T_g – *glass transition temperature*) e de fusão (T_m – *melt temperature*), como ocorre com o politetrafluoretileno (PTFE), que mantém sua integridade mesmo quando exposto a temperaturas superiores a 300 °C. Por outro lado, estruturas com ligações mais flexíveis, presença de ramificações e menor organização estrutural apresentam resposta mais suscetível ao calor, como no caso do polietileno de baixa densidade (LDPE), cuja fusão ocorre em faixas muito inferiores, próximo a 110 °C, refletindo sua menor resistência térmica.³⁴

A natureza das interações intermoleculares entre as cadeias também exerce papel importante. Polímeros com alto número de ligações de hidrogênio ou interações dipolares entre segmentos diferentes da cadeia mostram maior coesão e, conseqüentemente, maior estabilidade térmica. Esses sistemas tendem a apresentar um comportamento mais previsível sob aquecimento gradual. Em contrapartida, polímeros apolares ou com baixa polaridade interna não dispõem de interações moleculares que favoreçam a estabilidade térmica, o que pode levá-los a processos de refluência ou degradação estrutural em temperaturas relativamente baixas.³⁵ Outro aspecto de destaque refere-se ao grau de cristalinidade do polímero. Sistemas semicristalinos apresentam regiões organizadas (cristalinas) intercaladas com zonas desordenadas (amorfas), o que confere ao material uma combinação de propriedades distintas. As regiões cristalinas garantem estabilidade dimensional e resistência térmica devido ao ordenamento das cadeias e à densidade de empacotamento. Já as regiões amorfas permitem flexibilidade e absorção de deformações térmicas. A proporção entre essas regiões determina o ponto de fusão, a transição vítrea e a capacidade de resistência térmica do polímero em operação contínua.³³

A transição vítrea (T_g) representa uma mudança no estado físico das regiões amorfas do polímero, onde o material passa de um estado rígido e frágil para uma condição mais flexível e dúctil. Esse fenômeno não implica fusão completa, mas uma alteração significativa na mobilidade das cadeias. A temperatura na qual ocorre essa transição depende do espaçamento entre as cadeias, da densidade de interações secundárias e da presença de plastificantes ou aditivos que podem deslocar esse ponto. O conhecimento preciso do T_g é fundamental para aplicações em ambientes com variações térmicas, evitando falhas por fragilidade ou perda de desempenho mecânico.³⁶ A temperatura de fusão (T_m), por sua vez, é associada à degradação das regiões cristalinas e à quebra das interações estruturais que mantêm o empacotamento das cadeias. Diferente da transição vítrea, o ponto de fusão implica na transformação do estado sólido para líquido e está presente exclusivamente em polímeros semicristalinos. Polímeros totalmente amorfos não possuem T_m definido, mas apenas T_g . O controle da T_m é essencial em processos de extrusão, moldagem por injeção e impressão 3D, onde o aquecimento deve ocorrer em faixas que permitam a manipulação do material sem induzir sua degradação.^{37,38}

O estudo da degradação térmica também faz parte da análise do comportamento térmico dos polímeros. A degradação ocorre quando há quebra das cadeias principais, levando à formação de fragmentos menores e à liberação de substâncias voláteis. Esse processo é amplamente influenciado pela presença de oxigênio, pela temperatura de operação e pela arquitetura da cadeia. Polímeros contendo grupos instáveis ou suscetíveis à oxidação, como poliuretanos e polivinil-alcoóis, mostram degradação acelerada se expostos ao calor excessivo sem proteção adequada. Técnicas como termogravimetria e espectroscopia infravermelha auxiliam na detecção desses fenômenos.³⁸ A incorporação de aditivos pode modificar significativamente o perfil térmico do polímero. Estabilizadores térmicos, agentes de retardo à chama, antioxidantes e modificadores reológicos são introduzidos para conferir maior resistência às variações de temperatura ou retardar o processo de degradação. A adição de compostos como óxidos metálicos, fosfatos ou compostos halogenados pode elevar a temperatura de decomposição e reduzir a inflamabilidade. Contudo, essa modificação pode comprometer outras propriedades do polímero, como a transparência, flexibilidade ou resistência mecânica, exigindo análise cuidadosa para formulações equilibradas.³³

O comportamento térmico também varia de acordo com o processamento prévio do polímero, incluindo histórico térmico, taxa de resfriamento e grau de orientação induzido. Polímeros resfriados rapidamente tendem a apresentar menor cristalinidade e T_g mais baixa em comparação com os que foram submetidos a resfriamento lento. Esse efeito é particularmente relevante na produção de filmes finos, fibras e peças moldadas, onde a uniformidade térmica é crucial para o desempenho funcional

do material. A análise diferencial exploratória (DSC) e técnicas de calorimetria de varredura modulada oferecem informações sobre essas transições térmicas e níveis de organização da estrutura.³⁹

Os autores Verkinderen *et al.*²⁵ a utilizaram a DSC para estudar a cristalização de poliamida 11 e 12 em condições isotérmicas e não isotérmicas ao longo de uma ampla faixa de temperatura, cobrindo desde a temperatura de transição vítrea até o ponto de fusão. Essa técnica é baseada na quantidade de calor absorvida ou liberada por um material em função da temperatura empregada, permitindo a análise de transições térmicas, como fusão, cristalização e transições vítreas dos materiais poliméricos. Já Drzezdzon *et al.*⁴⁰ destacam a importância da técnica DSC na caracterização do comportamento térmico dos materiais poliméricos pela determinação da entalpia de transição, do grau de cristalinidade e da condutibilidade térmica. As propriedades térmicas de um polímero, como a capacidade calorífica, T_g, temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão, correlacionam os tipos de interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio identificadas na Figura 6, de forma qualitativa e quantitativa. Meng e Liu⁴¹ estudaram a cristalização isotérmica de poliamidas semi-aromáticas pela técnica de DSC e observaram que as propriedades de cristalização são diretamente dependentes da temperatura de cristalização ao qual foi submetida, Figura 7. Os autores indicam que em isotermais de cristalização em baixas temperaturas a energia livre de nucleação torna-se baixa, facilitando a formação de cristais e elevando a temperatura de fusão do polímero.

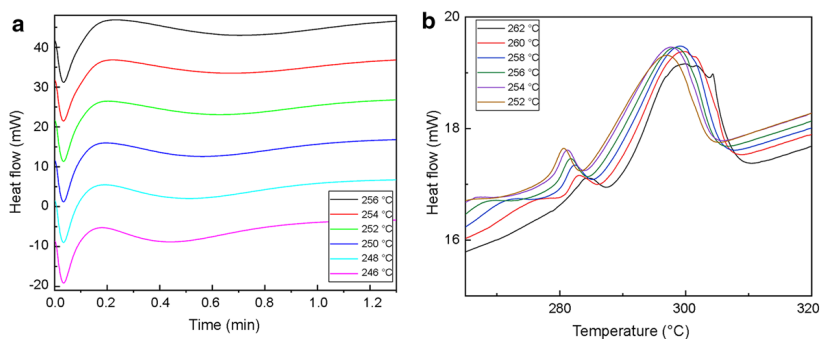


Figura 7: Curvas térmica de DSC da PA/T/56 após isotermias de cristalização. (a) fluxo de calor em função do tempo e (b) fluxo de calor em função da temperatura.⁴¹

Por ser polímero de *commodities*, o poliestireno (PS) é muito utilizado em embalagens de alimentos, e diferente do PP apresenta estrutura amorfa, transparente e de fácil processamento. No entanto, o PS é comumente encontrado em sua forma sindiotática e é relativamente frágil, limitando seu uso em aplicações que exigem

resistência ao impacto. Esse comportamento também é influenciado pela sua Tg ser de aproximadamente 100 °C, ou seja, em temperatura ambiente ele encontra-se em seu estado vítreo com baixo movimento conformacional de suas cadeias, deixando sua estrutura rígida. Chen *et al.*⁴² realizaram estudos sobre a cristalização a frio do PS sindiotático e correlacionaram com a obtenção de frações amorfas móveis oriundas da interação entre as regiões cristalinas e amorfas do material, influenciando sua resistência térmica. Os autores determinaram que a fração amorfa rígida da amostra diminui com o aumento da cristalinidade, refletindo uma organização mais ordenada das cadeias. Já a morfologia foi fortemente influenciada pelas condições de cristalização, com regiões cristalinas bem definidas, que coexistem com áreas amorfas móveis e rígidas, impactando diretamente a rigidez e a estabilidade térmica do material. Parameswaranpillai *et al.*⁴³ que explorou a mistura de PP com PS e o uso de moléculas de agentes compatibilizantes para aumentar interações intermoleculares entre a matriz promovendo uma melhor dispersão e interação entre os componentes. Para isso, os autores avaliaram as propriedades térmicas utilizando a técnica de DSC e observaram que, nas misturas sem o agente compatibilizante, a fase amorfa do PS deslocou ligeiramente a temperatura de cristalização (Tc) para valores mais baixos, em torno de 110 °C, e a temperatura de fusão (Tm) do PP para aproximadamente 163 °C. Já na mistura compatibilizada, foi observado um aumento tanto na Tc (115 °C) quanto na Tm (165 °C), sugerindo a melhora da dispersão da fase PS na matriz de PP, promovendo uma cristalização mais eficiente do PP.

Além das propriedades térmicas tradicionais, alguns polímeros exibem resposta específica a estímulos térmicos, como os polímeros inteligentes ou termossensíveis. Esses materiais reagem à variação de temperatura promovendo mudanças estruturais, de forma, coloração ou condutividade elétrica. Polímeros com LCST, como os derivados de N-isopropilacrilamida, passam por processo reversível de precipitação ao alcançar temperaturas críticas, sendo explorados em sistemas de liberação controlada, sensores térmicos e componentes biomédicos. Esse comportamento acrescenta funcionalidades adicionais aos materiais, ampliando seu campo de aplicação em setores estratégicos.³³ Ou seja, conhecer a estrutura química dos polímeros, os tipos de interações que a macromolécula realiza e suas transições térmicas são essenciais para prever e controlar o comportamento dos materiais em diferentes condições de uso. Entretanto, vale ressaltar a importância das interações que a macromolécula polimérica realiza com seu meio, como aquelas que ocorrem em meio a outros componentes ou em soluções, são igualmente cruciais para desenvolvimento de novos materiais funcionais.

BLENDAS POLIMÉRICAS

A ciência de materiais aborda principalmente as características macromoleculares que envolvem propriedades físicas e químicas, a associação dessas características à estrutura molecular de cada material e as possíveis modificações dessas propriedades de modo a se obter materiais mais robustos e com novas tecnologias de implementação. O desenvolvimento e estudo de blendas poliméricas são importantes ferramentas na obtenção de novos materiais com propriedades mais equilibradas e inovadoras, uso de reaproveitamentos de resíduos de polímero, custo reduzido do material obtido e variabilidade da composição das blendas. Como, por exemplo, a blenda de PP/PA que combinam a resistência química e térmica do PP com a resistência mecânica e à absorção de impacto da PA. A mistura entre os polímeros pode ser realizada por meio: da técnica de *compounding*, onde o aquecimento da mistura acima do valor da T_m combinado com o cisalhamento mecânico em extrusão leva a mistura mecânica os polímeros; ou por meio da solubilização de polímeros em um bom solvente, ou mistura de solventes, e serem dispersos por meio de agentes emulsificantes.⁴⁴

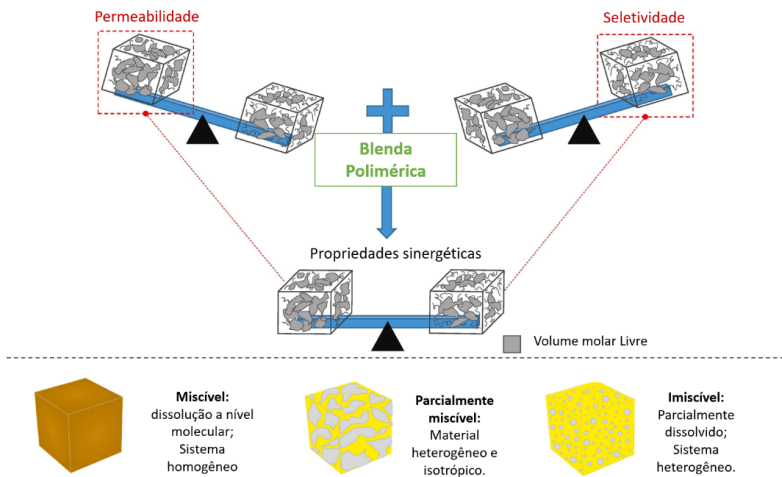


Figura 8: Esquema de combinação de propriedades sinérgicas entre dois polímeros e a obtenção de blendas poliméricas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscível. Adaptado.⁴⁵

Blendas poliméricas são definidas como a mistura mecânica, sem reação química, de dois ou mais tipos distintos de polímeros, onde a matriz resultante possui propriedades físicas intermediárias àquelas apresentadas pelos polímeros puros, se obtendo uma homogeneidade macroscópica.⁴⁶ As propriedades termodinâmicas de mistura dos polímeros são um fator importante na determinação do tipo de

blenda obtida: blendas miscíveis, imiscíveis ou compatíveis (Figura 8). Os termos miscível e imiscível são usados quando se avalia as propriedades intrínsecas do par de polímero, não podendo ser alterada. A maioria dos polímeros forma blendas imiscíveis, com separação de fase e estrutura opaca, pois sua entalpia de mistura e interações interfaciais são do tipo desfavoráveis. As blendas miscíveis apresentam homogeneidade ao nível molecular, com redução do valor da variação de entalpia e interações interfaciais favoráveis a mistura. Já o termo compatível ou incompatível trata-se das características de desempenho do material, não importando a morfologia. As variações dessas propriedades são dependentes de fatores como temperatura de processamento, viscosidade da mistura, cinética de processamento e presença de aditivos.^{45,47} Akcelrud⁴⁷ relata como exemplo de blenda miscível a mistura de poli(óxido de fenileno) e PS, onde foi observado o surgimento de um novo valor de Tg da blenda quando comparado aos valores de Tg dos polímeros individualmente, demonstrando uma variação favorável a formação da blenda. O poliestireno possui alto valor de Tg (210 °C) e alta viscosidade, prejudicando as condições de processamento dele, o uso do poli(óxido de fenileno), cuja Tg é 105 °C, possibilitou a diminuição do valor da Tg e consequente melhoria do processamento e dos produtos comerciais obtidos.

O estudo de Shi *et al*⁴⁸ demonstrou que blendas de PP e PA são parcialmente miscíveis entre si, entretanto o uso da estratégia de *design* interfacial possibilitou a formação de blendas com propriedades melhores, como a diminuição da absorção de água e redução do custo do material. As blendas foram preparadas pela mistura mecânica, onde o PP fundido foi recristalizado, após o resfriamento foi adicionada PA e seguido do recozimento do sistema. Isso possibilitou a formação de cristais com estruturas fibrosas que interagem na superfície interfacial dos polímeros, favorecendo a miscibilidade deles. Já Lin *et al*⁴⁹ abordaram o estudo cristalino e térmico de blendas de PP/PA6, onde o uso da poliamida resultou no controle da nucleação da forma α cristalina do polipropileno, podendo-se utilizar a PA como agente supressor da nucleação da forma β cristalina do PP. Uma maneira de diminuir a imiscibilidade de uma blenda é a introdução de agentes compatibilizantes na sua formulação, que atuam na redução da tensão interfacial melhorando a adesão e dispersão homogênea da fase dispersa. Eles basicamente atuam como emulsificantes, estabilizando as gotas da fase dispersa e prevenindo a coalescência, evitando a separação de fases, especialmente em processos de moldagem ou extrusão. Sua estrutura molecular apresenta regiões distintas que interagem de forma favorável com cada polímero dissolvendo-se na fase polimérica correspondente, por isso normalmente são copolímeros enxertados ou em bloco⁴⁴.

No artigo de Gadgeel e Mhaske⁵⁰ é estudado o uso do compatibilizante PP-g-AM (polipropileno enxertado com anidrido maléico) em blendas de PP/PA11, o PP-g-AM é um copolímero de PP que foi enxertado com grupos de anidrido maleico.

Os autores destacam que a adição de PP-g-AM reduziu significativa o tamanho das partículas dispersas de PP na matriz de PA11, promovendo uma distribuição mais uniforme, melhorando a coalescência das fases e propriedades mecânicas. Isso é devido à ligação química formada entre os oxigênios da carbonila dos grupos anidros do PP-g-AM com os terminais amina da PA11 que possibilita a interação polar, já a parte apolar de hidrocarbonetos do PP-g-AM interagem com a fase contínua do PP. Um comportamento similar é relatado por Parameswaranpillai *et al.*,⁵¹ em blendas de PP/PS compatibilizadas com PP-g-AM, onde a similaridade entre sua cadeia principal garante boa miscibilidade com a fase de PP, atuando como uma “ponte” entre as fases imiscíveis. E os grupos anidros do PP-g-AM formam ligações covalentes ou fortes interações dipolares com o grupo benzil do PS, melhorando a adesão interfacial entre as fases, reduzindo a tensão interfacial e prevenindo a coalescência das partículas dispersas de PS na matriz de PP. Essa melhora na interação interfacial é essencial para evitar a separação de fases que ocorre em blendas não compatibilizadas. Entretanto o uso do compatibilizante alterou as propriedades morfológicas e mecânicas da blenda PP/PS, o PP-g-AM melhorou a coalescência da matriz levando à formação de uma morfologia mais fina e homogênea e, conseqüentemente, melhora nas propriedades mecânicas.

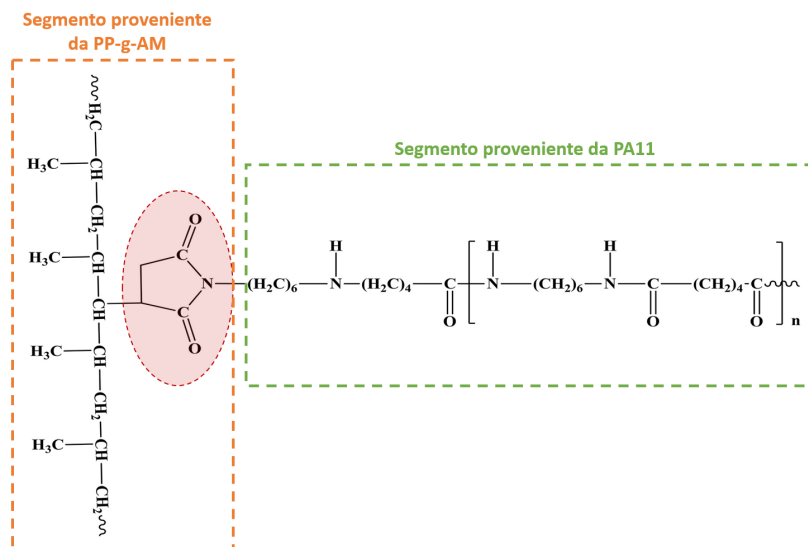


Figura 9: Demonstração da compatibilização entre PP/PA11 por meio da amida cíclica (destaque em vermelho) residual do anidrido maléico proveniente do PP-g-AM.⁵⁰

O uso de compatibilizantes também influencia as propriedades termodinâmicas das blends poliméricas, a miscibilidade entre polímeros é uma propriedade intrínseca do sistema e depende do valor da variação molar de energia de Gibbs (equação 1.1).⁴⁴ A mistura de PP/PA11 é naturalmente imiscível devido às suas estruturas químicas distintas: o PP é apolar e altamente cristalino, enquanto a PA 11 é polar e apresenta fortes interações intermoleculares (como ligações de hidrogênio). Essas diferenças resultam em uma alta energia de interação, levando a uma energia livre de Gibbs positiva (ΔG_m) e indicando separação de fases. A presença do PP-g-AM faz com que a energia livre de Gibbs local na interface seja menos positiva ou até negativa em algumas regiões, promovendo a miscibilidade interfacial e maior estabilidade morfológica⁵⁰. O mesmo ocorre para a blend PP/PS: o PS é um polímero rígido, amorfo e apolar, enquanto o PP, apesar de ser apolar, possui uma cristalinidade significativa, o que resulta em imiscibilidade entre as duas fases. A energia livre de Gibbs do sistema é fortemente positiva (ΔG_m), mas o PP-g-AM reduz a energia de interação (ΔG_m), promovendo a adesão interfacial mais forte e resultando na diminuição da entalpia da mistura (ΔH_m).

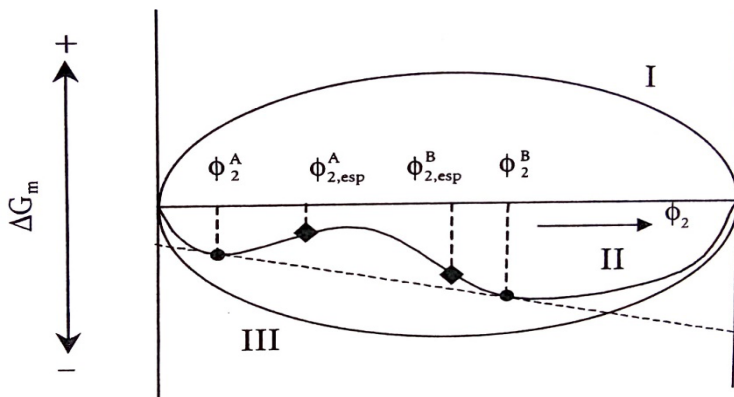


Figura 10: Representação da dependência da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) em função da fração volumétrica do componente 2 (ϕ_2) para uma blend polimérica⁴⁷. Onde os pontos ϕ_2^A e ϕ_2^B indicam a separação em duas fases na curva de miscibilidade parcial (curva II) e os pontos $\phi_2^{A,esp}$ e $\phi_2^{B,esp}$ são referentes aos pontos de espinoideais.

A energia de Gibbs é uma função termodinâmica dependente de fatores entálpicos e entrópicos, $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, mas também pode ser interpretado em função da fração volumétrica do polímero, conforme a equação 1.9 e demonstrado no gráfico da Figura 10.⁵² No gráfico apresentado, temos a fase instável, representado pela região I, cujo

valor de χ_{ij} e o sistema busca minimizar a energia, levando à completa separação de fases. Já a região II os valores de χ_{ij} são pequenos, indicando imiscibilidade parcial do sistema e geração de uma região metaestável, com regiões localmente miscíveis. Para a região III, é apresentado um equilíbrio estável das fases caracterizado por valores de χ_{ij} , especificamente para a região onde a curvatura da função de ΔG_m é positiva. Essa é uma segunda característica necessária para que a miscibilidade entre dois polímeros ocorra sendo definida pela derivada segunda de ΔG_m apresentada na equação 1 abaixo.⁴⁷

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2}\right)_{T,p} > 0 \quad (\text{Equação 1})$$

Ademais, vale destacar na Figura 10 os pontos das composições $\phi_{2,esp}^A$ e $\phi_{2,esp}^B$ como os pontos da espinoidal, onde a instabilidade se torna espontânea, levando à separação de fases sem necessidade de perturbações adicionais. O interessante é que na região metaestável, apenas ocorrerá separação de fases quando for alterada a composição dos polímeros.

Outra propriedade termodinâmica é a entropia de misturas de polímeros, referente aos números de combinações distintas das moléculas do polímero arranjadas no retículo cristalino. A maioria dos polímeros forma sistemas imiscíveis, isso é devido à variação de entropia combinatória da mistura dos polímeros, representada na equação abaixo:

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R}\right) \left[\left(\frac{\phi_1}{X_1}\right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2}\right) \ln \phi_2 \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Onde temos R: constante dos gases; V: volume da blenda; V_R : volume de referência (volume molar da menor unidade repetitiva); ϕ_1 : fração volumétrica do polímero 1; ϕ_2 : fração volumétrica do polímero 2; χ_{ij} : Parâmetro de interação de Flory-Huggins da mistura de polímeros; e os coeficientes i e j como referência aos polímeros utilizados na blenda⁴⁷.

Como polímeros são macromoléculas de alto peso molecular, sua organização espacial possui poucas combinações possíveis e isso gera valores ΔS_m pequenos e insignificativos para influenciar a energia livre de Gibbs. Portanto, para que $\Delta G_m < 0$, o valor ΔH_m deve ser obrigatoriamente igual ou inferior a zero.^{47,53} A entalpia de mistura é o fator mais relevante nos sistemas de misturas poliméricas, estando diretamente ligado aos tipos de interações intermoleculares realizadas pelas diferentes cadeias poliméricas das blendas. Quando dois ou mais polímeros apresentam interações intermoleculares fortes e específicas, ocorre a miscibilidade do sistema pelo fator

entálpico ser ΔH_m , diminuindo a variação de energia de Gibbs do sistema. Já para moléculas de polímeros imiscíveis entre si, interações repulsivas predominam no sistema fazendo $\Delta H_m > 0$. Podendo ser expressa como um parâmetro de interação adimensional por segmento de polímero (χ_{ij}), que utiliza a fórmula de van Laar⁵²:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (\text{Equação 3})$$

Onde temos R: constante dos gases; T é a temperatura; V: volume da blenda; V_R : volume de referência (volume molar da menor unidade repetitiva); ϕ : fração volumétrica do polímero; χ_{ij} : Parâmetro de interação de Flory-Huggins da mistura de polímeros; e os coeficientes i e j como referência aos polímeros utilizados na blenda.⁴⁷

Para que dois polímeros sejam miscíveis entre si é necessário que existam interações intermoleculares favoráveis entre os componentes da blenda que podem ser contabilizadas pelo parâmetro χ_{ij} . A teoria de Flory-Huggins permite prever a miscibilidade de blendas poliméricas pela quantificação das interações atrativas ou repulsivas. Valores negativos de χ_{ij} ($\chi < 0$) indicam interações favoráveis e miscibilidade entre os polímeros, valores positivos ($\chi > 0$) são associados ao aumento da repulsão e imiscibilidade do sistema. Padmarajah e Kalpathy⁵⁴ exploraram a teoria de Flory-Huggins para calcular os parâmetros de interação entre os pares de componentes poly(sodium 4-styrenesulfonate)-água e poly(sodium 4-styrenesulfonate)-1,4-butanodiol e realizaram um estudo do comportamento de fase de misturas ternárias para determinar as curvas de solubilidade e as lacunas de miscibilidade no sistema. Para isso, os autores utilizaram a linearização da curva do ponto de turbidez pela técnica de extrapolação linear, essa abordagem permite estimar a solubilidade do sistema em uma faixa mais ampla de composições. Os resultados mostraram que poly(sodium 4-styrenesulfonate) interage favoravelmente com a água (χ negativo), enquanto as interações com o 1,4-butanodiol são desfavoráveis (χ positivo), refletindo a natureza miscível da água com o polímero, e a tendência do 1,4-butanodiol de promover a separação de fases. No sistema estudado, os autores determinaram que a entropia conformacional e a entalpia de mistura de Flory-Huggins são os principais fatores que influenciam a energia livre de Gibbs, com contribuições menores das interações eletrostáticas e da entropia dos contra-íons. O parâmetro de interação de Flory-Huggins pode ser determinado experimentalmente por meio de técnicas como DSC, espalhamento de raios-X e análise dinâmico-mecânica (DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*). Deimede *et al.*⁵⁵ trabalharam com blendas de poliamida 11 (PA 11) e polissulfona sulfonada (SPSF) preparadas em solução a partir de dimetilformamida (DMF). Eles utilizaram a técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória para determinar o parâmetro de interação dos polímeros pela equação de Nishi e Yang abaixo:

$$\left(\frac{1}{T_{mb}^{\circ}} - \frac{1}{T_m^{\circ}} \right) = \frac{Rv_1}{\Delta H_f^{\circ} v_2} X_{12} \phi_2^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde temos: T_{mb}° a temperatura de fusão no equilíbrio da blenda; T_m° a temperatura de fusão no equilíbrio do polímero semicristalino puro (2); constante universal dos gases; ΔH_f° entalpia de fusão; v o volume molar; X_{12} parâmetro de Flory-Huggins; e ϕ_2 fração volumétrica do polímero mais cristalino; e os índices (1) e (2) são referentes ao polímero menos cristalino e mais cristalino, respectivamente.

Essa metodologia utiliza a temperatura de fusão no equilíbrio (T_m°) da blenda e do polímero puro, permitindo a eliminação de interferências pela morfologia da amostra nos parâmetros termodinâmicos. A T_m° é determinada usando o procedimento descrito por Hoffman que envolve o aquecimento isotérmico da amostra em pontos de cristalização em diferentes temperaturas, onde esses valores são plotados em função da temperatura de fusão (T_m) obtida. Sabe-se que a T_m pode sofrer alteração em função da temperatura em que os cristais são formados na matriz polimérica (referente a T_c), essa relação ocorre linearmente e a extrapolação dos valores obtidos até a reta onde $x = y$. Ou seja, $T_m = T_c$ é a determinação algébrica da T_m° . As diferentes temperaturas de cristalização são utilizadas a fim de se obter estruturas cristalinas distintas, eliminando assim a interferência morfológica no parâmetro de interação polímero-polímero. Esse procedimento também foi utilizado por Serio *et al.*⁵⁶ que investigaram o efeito de fosfato na estrutura de híbridos de poliamida 11, eles partiram da equação 4 para construir o gráfico abaixo:

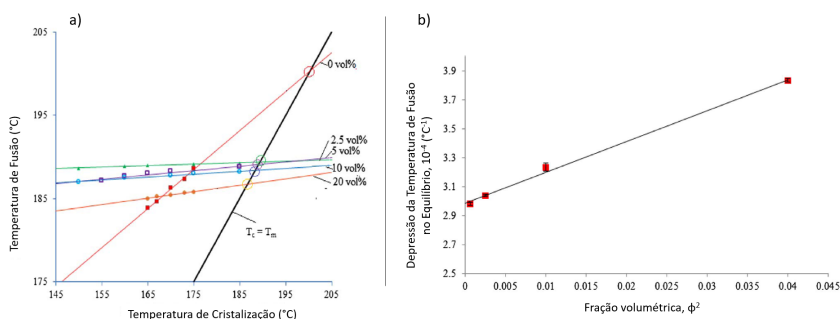


Figura 11: Relação de Nishi e Yang para a temperatura de fusão e cristalização (a) e gráfico de decaimento do ponto de fusão em função da fração volumétrica Hoffman para as blends de PA11 e fosfato (b).⁵⁶

O lado esquerdo da equação 4 é conhecido como o valor de decaimento do ponto de fusão que quando é plotado em função da fração volumétrica do fosfato, o coeficiente angular da relação linear obtida é o valor do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{ij}) entre a poliamida 11 e o fosfato.⁵⁶ O valor obtido pelos autores foi de -0,012 indicando interações intermoleculares positivas, ou atrativas, e favorecimento da miscibilidade entre os materiais, corroborando com os demais dados da literatura que foram investigados por eles.

A teoria de Hoffman⁵⁷ descreve a cristalização de polímeros por meio da cinética e termodinâmica da superfície de nucleação. Essa teoria se baseia no modelo onde a superfície é totalmente cristalina e esse processo é descrito pelos parâmetros de energia superficial, o que pode ser associado com o parâmetro de Flory-Huggins. Entre a temperatura de vitrificação (T_g) e a T_m as cadeias poliméricas possuem baixa mobilidade, entretanto podem formar regiões amorfas ou cristalinas. Abaixo da T_g as cadeias poliméricas param de se mover, assim a região amorfa não pode ser transformada em regiões cristalinas e o polímero atinge o máximo de sua cristalinidade. O artigo de Marand *et al.*⁵⁸ publicado em 1998 é uma referência base para o estudo de cristalização em polímeros e a temperatura de fusão no equilíbrio. Segundo os autores a nada mais é do que a temperatura de fusão de um polímero cristalino onde a estrutura da cadeia possui uma extensão cristalina longa e basicamente infinita. Essa quantidade é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes da cristalização de cadeias poliméricas e está estritamente relacionada ao direcionamento das forças de cristalização já definidas. Normalmente o processo de cristalização de polímeros ocorre com a sequência primária de nucleação e mecanismo de crescimento cristalino.⁵⁸ No caso de polímeros semicristalinos há maior influência da força cinética do que das propriedades termodinâmicas no crescimento do cristal, assim a T_m° pode ser obtida pela regressão linear da extrapolação da curva de T_m em função de diferentes valores da T_c .

Entretanto, salienta-se que a teoria de Hoffmann não é indicada para os estudos cristalográficos por apresentar imprecisões, mas pode ser utilizada para obtenção do parâmetro de interação polímero-polímero com base no desenvolvimento termodinâmico, sendo considerada, para este caso, analiticamente simples e de fácil implementação experimental.^{58,59} Diversos trabalhos na atualidade utilizam adequações desse modelo e um exemplo é a pesquisa de Meng e Liu⁴¹, anteriormente mencionada, que observaram a isoterma de cristalização para blendas de poliamida semi-aromática e relacionaram que as propriedades de cristalização são fortemente dependentes da temperatura. O processo de cristalização tornou-se mais longo e a velocidade de cristalização diminuiu, ambos como resultado do aumento do valor da T_c durante a isoterma. Para chegar a essa conclusão foi necessário a associação da teoria de Hoffman com demais técnicas de caracterização, um exemplo foi o uso

do espalhamento de raios-X a baixo ângulo que permitiu a confirmação de que o modo de crescimento do cristal da poliamida nas isotermais coexistem na forma unidimensional em agulha e bidimensional em folha.

Já Bouzid *et al.*⁶⁰ destacam a importância da Tg na miscibilidade de blendas poliméricas, onde sistemas miscíveis entre si apresentam apenas um valor de Tg e os imiscíveis, ou parcialmente miscíveis, possuem dois valores de Tg. Os autores utilizaram os parâmetros de solubilidade dos polímeros previamente escolhidos em modelos matemáticos baseados na teoria de Flory-Huggins para determinar os valores de Tg por simulação. As blendas analisadas (P3HT:CNPh-PPV, P3HT:PCBM e PMMA:PS) pela simulação tiveram os valores de Tg similares aos valores experimentais da literatura, demonstrando ser possível a adaptação matemática da teoria de Flory-Huggins para diferentes sistemas com análise de parâmetros de solubilidade. Uma técnica muito precisa para determinação da Tg em polímeros é a Análise Dinâmica Mecânica (DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*) que mede a deformação mecânica em materiais viscoelásticos, como os polímeros, aplicando uma tensão oscilatória (dinâmica) em função de variações de temperatura, tempo ou frequência. Quando submetido à tensão, os polímeros possuem característica elástica, que permite que voltem ao estado inicial quando removida a tensão aplicada (esse comportamento é medido pelo módulo de armazenamento, E'), e viscosa, onde parte da energia interna do material é dissipada irreversivelmente (medido pelo módulo de perda, E''). As propriedades mecânicas e térmica dos materiais podem associar características importantes nas blendas, como: variação da rigidez em função da temperatura; influência da frequência na estrutura ao longo do tempo; análise de degradação térmica ou envelhecimento transição vítrea; as relaxações β e γ , que correspondem a movimentos locais das cadeias poliméricas em regiões amorfas do material.^{61,62}

O trabalho de Collar e Martínez⁶³ utilizou o DMA para investigar o efeito de compatibilizantes na mistura 50/50% m/m de PP e PA6, verificar se conseguiam diminuir a separação de fases e aumentar a interação entre as fases de PP e PA6, melhorando a miscibilidade da blenda. Os autores discutiram que ocorreu um ligeiro deslocamento dos valores de Tg do PP nas blendas compatibilizadas, principalmente para a blenda com 9% de aPP-SASA (polipropileno atático enxertado com anidrido succínico) que otimizou a morfologia e sugeriram que esse nível de compatibilizante foi suficiente para melhorar as interações entre as fases, sem comprometer as propriedades do material. Além disso, o E' foi usado para avaliar a melhora da rigidez das amostras, enquanto E'' revelou a quantidade de energia dissipada durante a deformação, associada ao comportamento viscoso. O artigo destaca a importância do DMA como uma ferramenta versátil para a análise de blendas poliméricas, especialmente para entender a dinâmica de compatibilização e miscibilidade em materiais compostos por polímeros reciclados.

REFERÊNCIAS

- (1) Soroush, M.; Grady, M. C. Polymers, Polymerization Reactions, and Computational Quantum Chemistry. In *Computational Quantum Chemistry*; Elsevier, 2019; pp 1–16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815983-5.00001-5>.
- (2) Geyer, R. A Brief History of Plastics. In *Mare Plasticum - The Plastic Sea: Combatting Plastic Pollution Through Science and Art*; Streit-Bianchi Marilena and Cimadevila, M. and T. W., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 31–47. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38945-1_2.
- (3) Bain, C. & Energy, G. Relatório 4 – Poliuretanos e Seus Intermediários. **2014**, 1–42.
- (4) Feldman, D. Polymer History. *Des. Monomers Polym.* **2008**, *11* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- (5) Gaspar, R. C. A Trajetória Da Economia Mundial: Da Recuperação Do Pós-Guerra Aos Desafios Contemporâneos. *Cadernos Metr pole* **2015**, *17* (33), 265–296. <https://doi.org/10.1590/2236-9996.2015-3312>.
- (6) Tomaszewska, J.; Sterzyński, T.; Woźniak-Braszak, A.; Banaszak, M. Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (24), 4336. <https://doi.org/10.3390/polym13244336>.
- (7) Ariati, R.; Sales, F.; Souza, A.; Lima, R. A.; Ribeiro, J. Polydimethylsiloxane Composites Characterization and Its Applications: A Review. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (23), 4258. <https://doi.org/10.3390/polym13234258>.
- (8) Vadivelu, M. A.; Kumar, C. R.; Joshi, G. M. Polymer Composites for Thermal Management: A Review. *Composite Interfaces*. Taylor and Francis Ltd. November 21, 2016, pp 847–872. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1176853>.
- (9) Hiremath, A.; Murthy, A. A.; Thipperudrappa, S.; K N, B. Nanoparticles Filled Polymer Nanocomposites: A Technological Review. *Cogent Eng.* **2021**, *8* (1). <https://doi.org/10.1080/23311916.2021.1991229>.
- (10) UOL, N. *Coronavírus: medo de contaminação traz de volta o plástico, inimigo do meio ambiente*. <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/rfi/2020/05/21/medo-de-covid-19-traz-de-volta-o-plastico-inimigo-do-meio-ambiente.htm> (accessed 2021-06-04).
- (11) Bezerra, E. B.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; De Mélo, T. J. A. Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a Partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6. *Polimeros* **2014**, *24* (3), 381–387. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.023>.

(12) Beena Unni, A.; Muringayil Joseph, T. Enhancing Polymer Sustainability: Eco-Conscious Strategies. *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI) July 1, 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16131769>.

(13) G1. *Crise da água : veja perguntas e respostas sobre o tema*.

(14) NALINI, J. R.; LEVY, W. Cidades Inteligentes e Sustentáveis: Desafios Conceituais e Regulatórios. *Revista de Direito da Administração Pública* **2017**, *2*.

(15) VITÓRIA, R. F. *VITÓRIA É A SEGUNDA CIDADE MAIS INTELIGENTE E CONECTADA DO BRASIL*. <https://portal.connectedsmartcities.com.br/2024/09/03/vitoria-e-a-segunda-cidade-mais-inteligente-e-conectada-do-brasil/> (accessed 2024-10-09).

(16) Bohr, S. J.; Wang, F.; Vukusic, J. L.; Sapalidis, A.; Ulbricht, M.; Nestler, B.; Barbe, S. State-of-the-Art Review of Porous Polymer Membrane Formation Characterization—How Numerical and Experimental Approaches Dovetail to Drive Innovation. *Frontiers in Sustainability* **2023**, *4* (1093911.). <https://doi.org/10.3389/frsus.2023.1093911>.

(17) NAVARRO, R. F. A Evolução Dos Materiais. Parte1: Da Pré-História Ao Início Da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v **2006**, *1* (1), 1–11.

(18) Nunes, S. P.; Culfaz-Emecen, P. Z.; Ramon, G. Z.; Visser, T.; Koops, G. H.; Jin, W.; Ulbricht, M. Thinking the Future of Membranes: Perspectives for Advanced and New Membrane Materials and Manufacturing Processes. *J. Memb. Sci.* **2020**, *598* (December 2019), 117761. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>.

(19) Canevarolo Jr, S, V. *Ciência Dos Polímeros*; 2006; Vol. 1.

(21) Tadokoro, H. *Polymer Reviews Structure and Properties of Crystalline Polymers*; 1984.

(22) Zheng, N.; Xu, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic Covalent Polymer Networks: A Molecular Platform for Designing Functions beyond Chemical Recycling and Self-Healing. *Chemical Reviews*. American Chemical Society February 10, 2021, pp 1716–1745. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00938>.

(23) Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; E-Papers: Rio de Janeiro, 2001.

(24) Potential, F.; Gul, S.; Kausar, A.; Mehmood, M.; Muhammad, B. Progress on Epoxy / Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Progress on Epoxy / Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Introduction , Application , and Future Potential. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (17), 1842–1862. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1185628>.

- (25) Choi, Y. S.; Kim, S. K.; Williams, F.; Calahorra, Y.; Elliott, J. A.; Kar-Narayan, S.; Li, R.; Chemcomm, /. The Effect of Crystal Structure on the electromechanical Properties of Piezoelectric-11 Nanowires. *Chem. Commun* **2018**, *54*, 6863. <https://doi.org/10.17863/CAM.22784>.
- (26) Verkinderen, O.; Baeten, D.; Van Puyvelde, P.; Goderis, B. The Crystallization of PA11, PA12, and Their Random Copolymers at Increasing Supercooling: From Eutectic Segregation to Mesomorphic Solid Solutions. *Polymer Crystallization* **2021**, *4* (6), 1–18. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10216>.
- (27) Matei, E.; Râpă, M.; Andras, Á. A.; Predescu, A. M.; Pantilimon, C.; Pica, A.; Predescu, C. Recycled Polypropylene Improved with Thermoplastic Elastomers. *Int. J. Polym. Sci.* **2017**, *2017*. <https://doi.org/10.1155/2017/7525923>.
- (28) de Camargo, R. V.; Saron, C. Mechanical–Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene Waste with Polypropylene. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28* (3), 794–802. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01642-5>.
- (29) Iedema, P. D.; Remerie, K.; Seegers, D.; McAuley, K. B. Tacticity Changes during Controlled Degradation of Polypropylene. *Macromolecules* **2021**, *54* (19), 8921–8935. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01383>.
- (30) B. de Souza, A.; Caroline C. Santos, A.; de A. Santana, J.; Clara P. Cruz, M. Plástico No Mar: Polímeros à Deriva! *Química Nova na Escola* **2022**, *44* (3). <https://doi.org/10.21577/0104-8899.20160284>.
- (31) Furushima, Y.; Schick, C.; Toda, A.; Takahashi, H.; Tatsuki, T.; Fujiwara, S.; Okada, K.; Ohkura, M. Crystallization and Melting Kinetics of Low Tacticity Polypropylene in Relation to Preformed Nuclei and Uncrystallizable Defects. *Polymer (Guildf)*. **2023**, *269*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125761>.
- (32) Bourbigot, S.; Garnier, L.; Revel, B.; Duquesne, S. Characterization of the Morphology of IPP/SPP Blends with Various Compositions. *Express Polym. Lett.* **2012**, *7* (3), 224–237. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.21>.
- (33) Canevarolo jr, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004; Vol. 430.
- (34) Qu, T.; Nan, G.; Ouyang, Y.; Bieketuexun, B.; Yan, X.; Qi, Y.; Zhang, Y. Structure–Property Relationship, Glass Transition, and Crystallization Behaviors of Conjugated Polymers. *Polymers*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI) November 1, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15214268>.

(35) Zeng, S.; Lu, D.; Yang, R. Effects of Crystallinity and Branched Chain on Thermal Degradation of Polyethylene: A SCC-DFTB Molecular Dynamics Study. *Polymers (Basel)*. **2024**, *16* (21). <https://doi.org/10.3390/polym16213038>.

(36) Sahputra, I. H.; Echtermeyer, A. The Effects of the van Der Waals Potential Energy on the Young's Modulus of a Polymer: Comparison between Molecular Dynamics Simulation and Experiment. *Journal of Polymer Research* **2021**, *28* (2). <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02413-4>.

(37) Müller, M.; Hoffmann, T. Glass Transition and Thermal Degradation of Amorphous Polymers: A Molecular Dynamics Study. *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *200*, 109974. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109974>.

(38) Chen, X.; Liu, Y.; Zhao, J. Influence of Polymer Chain Structure on Thermal Transitions and Mechanical Properties. *Polymers (Basel)*. **2024**, *16* (21), 3038. <https://doi.org/10.3390/polym16213038>.

(39) Zhou, Y.; Wang, L.; Zhang, H. Thermal Behavior and Stability of Polymer Composites under High Temperature Conditions. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15* (21), 4268. <https://doi.org/10.3390/polym15214268>.

(40) Wiles, D.; Scott, G. *Polymer Degradation and Stabilization*; Springer, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-51670-2>.

(41) Drzeżdżon, J.; Jacewicz, D.; Sielicka, A.; Chmurzyński, L. Characterization of Polymers Based on Differential Scanning Calorimetry Based Techniques. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *110*, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.037>.

(42) Meng, C.; Liu, X. Isothermal Crystallization Kinetics of Bio-Based Semi-Aromatic High-Temperature Polyamide PA5T/56. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* **2022**, *31* (5), 605–617. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-01012-w>.

(43) Chen, B.; Torkelson, J. M. Rigid Amorphous Fraction and Crystallinity in Cold-Crystallized Syndiotactic Polystyrene: Characterization by Differential Scanning Calorimetry. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *230*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124044>.

(44) Parameswaranpillai, J.; Joseph, G.; Chellappan, R. V.; Zahakariah, A. K.; Hameed, N. The Effect of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride on the Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends. *Journal of Polymer Research* **2015**, *22* (2). <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0641-y>.

(45) UTRACKI, L. A. *Polymer Blends Handbook*; WILKIE, C. A., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002.

(46) Silva, D. F.; Luna, C. B. B.; Araújo, E. M.; Silva, A. L. da. Blendas Poliméricas: Conceito, Obtenção e Aplicações. *Revista de Engenharia e tecnologia* **2016**, *8* (1), 58–77.

(47) Akcelrud, L. *Fundamentos Da Ciência Dos Polímeros*; Manole Ltda, 2007.

(48) Yong, W. F.; Zhang, H. Recent Advances in Polymer Blend Membranes for Gas Separation and Pervaporation. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *116* (March 2020), 100713. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100713>.

(49) Shi, S.; Huang, P.; Nie, M.; Wang, Q. Polypropylene/Polyamide Blend Featuring Mechanical Interlocking via Controlled Interfacial Diffusion and Recrystallization. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *132*, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.059>.

(50) Lin, Z.; Guan, Z.; Zhang, Z.; Mai, K. The Effect of Thermal History of Polyamide 6 on the Crystallization and Melting Behavior of β -Nucleated Polypropylene/Polyamide 6 Blends. *Thermochim. Acta* **2012**, *543*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.003>.

(51) Gadgeel, A. A.; Mhaske, S. T. Novel Approach for the Preparation of a Compatibilized Blend of Nylon 11 and Polypropylene with Polyhydroxybutyrate: Mechanical, Thermal, and Barrier Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (43). <https://doi.org/10.1002/app.48152>.

(52) Parameswaranpillai, J.; Joseph, G.; Jose, S.; Hameed, N. Phase Morphology, Thermomechanical, and Crystallization Behavior of Uncompatibilized and PP-g-MAH Compatibilized Polypropylene/Polystyrene Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (24). <https://doi.org/10.1002/app.42100>.

(53) Caddeo, C.; Ackermann, J.; Mattoni, A. A Theoretical Perspective on the Thermodynamic Stability of Polymer Blends for Solar Cells: From Experiments to Predictive Modeling. *Solar RRL* **2022**, *6* (9). <https://doi.org/10.1002/solr.202200172>.

(54) Padmarajan, R.; Kalpathy, S. K. Estimation of Flory–Huggins Interaction Parameters and Miscibility Gaps in Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) - Water - 1,4-Butanediol Mixtures via Linearized Cloud Point Curve Correlations. *Fluid Phase Equilib.* **2024**, *576*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113935>.

(55) Deimede, V. A.; Fragou, K. V.; Koulouri, E. G.; Kallitsis, J. K.; Voyiatzis, G. A. Miscibility Behavior of Polyamide 11 / Sulfonated Polysulfone Blends Using Thermal and Spectroscopic Techniques. **2000**, *41*, 9095–9101.

(56) Serio, L.; Gawne, D. T.; Bao, Y. Effect of Tin Fluoride Content on the Structure and Properties of Phosphate Glass – Polyamide 11 Hybrids. *Eur. Polym. J.* **2018**, *99* (August 2017), 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.012>.

(57) Hoffman, J. D.; Weeks, J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene. **1962**, *66* (February).

(58) Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman-Weeks Extrapolations. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8219–8229. <https://doi.org/10.1021/ma980747y>.

(59) Nishi, T.; Wang, T. T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly (Vinylidene Fluoride) -Poly (Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1975**, *8* (6), 909–915.

(60) Bouzid, L.; Zohra, F.; Hiadsi, S. Platform for Studying Properties of Blend Systems. *Algerian Journal of Chemical Engineering* **2021**, *02*, 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.4776594>.

(61) Menard, K. P. *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*, 2nd ed.; CRC Press, 2008.

(62) Patra, S.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N. Dynamic Mechanical Analysis in Materials Science: The Novice's Tale. *Oxford Open Materials Science*. Oxford University Press 2021. <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itaa001>.

(63) Collar, E. P.; García-Martínez, J. M. A Dynamic Mechanical Analysis on the Compatibilization Effect of Two Different Polymer Waste-Based Compatibilizers in the Fifty/Fifty Polypropylene/Polyamide 6 Blend. *Polymers (Basel)*. **2024**, *16* (17). <https://doi.org/10.3390/polym16172523>.