



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E ÓTICAS DE FILMES PLANOS
DE PEBDL SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO**

Rodrigo da Silva Foster

00143169

Professor Orientador: Ruth Marlene Campomanes Santana

Dezembro

2012

AGRADECIMENTOS

À professora orientadora Ruth Marlene Campomanes Santana, pelo comprometimento e pelo tempo dedicado a meu trabalho.

Aos colegas do LAPOL que me ajudaram com os materiais e equipamentos, principalmente à mestranda Carolina Branco, ao Giordano, à Luisa e à Bruna.

Ao professor Roberto L. R. Ferreira, que através da professora Ruth, proporcionou o meu acesso ao pessoal do IFSul.

Ao IFSul, escola em que estudei, por permanecer de portas abertas e fornecer equipamentos necessários a complementação desse trabalho.

À professora Carmem Iara Walter Calcagno, pelas recomendações e pela disponibilidade em me atender no IFSul.

Ao Nickolas, pelo tempo e disponibilidade dedicados no acompanhamento e orientação dos ensaios mecânicos e preparação de corpos de prova.

À UFRGS e a todos os professores da escola de engenharia que me oportunizaram o conhecimento.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para com a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. Polímeros.....	12
3.1.1. Polietileno de Baixa densidade (PEBD).....	14
3.1.2. Polietileno de Baixa densidade Linear (PEBDL).....	15
3.1.3. Influência da estrutura química.....	17
3.2. O processo de extrusão.....	22
3.2.1. Extrusão de Filmes Tubulares.....	24
3.2.2. Extrusão de Filmes Planos.....	26
3.2.3. Processos de orientação.....	27
3.3. Aplicações.....	28
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.1. Materiais.....	29
4.2. Processamento.....	29
4.3. Caracterização.....	30
4.3.1 Densidade.....	30
4.3.2 Dimensões do filme (largura e espessura)	31
4.3.3 Propriedades ópticas: Brilho, opacidade.....	31
4.3.4 Propriedades colorimétricas.....	31
4.3.5 Propriedade mecânica: Tração.....	32
4.3.6 Propriedade térmica: DSC.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. Propriedades físicas.....	35
5.2. Propriedades ópticas.....	39

5.3. Propriedades colorimétricas.....	40
5.4. Propriedades mecânicas.....	41
5.5. Propriedades térmicas.....	44
6. CONCLUSÕES.....	47
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de PE per capita (Kg/hab.ano) [24]	13
Figura 2. Esquema comparativo da estrutura molecular do PEBDL e PEBD [23]..	16
Figura 3. Representação esquemática de estruturas (a) lineares; (b) ramificadas; (c) reticuladas [12]	17
Figura 4. Comportamento físico-mecânico de um polímero em função da sua massa molecular e das suas temperaturas Tg e Tm [34]	19
Figura 5. Esferulito observado em um microscópio ótico com luz polarizada [19] ...	21
Figura 6. Representação esquemática dos principais componentes de uma extrusora de rosca simples [20].....	23
Figura 7. Principais parâmetros em filmes tubulares [31].....	25
Figura 8. Esquema simplificado de uma linha de processo de fabricação de filmes planos [31].....	26
Figura 9. Extrusora usada no trabalho (esquerda) e detalhe da matriz (direita).....	29
Figura 10. Geometria do modelo de cores CIELAB.....	32
Figura 11. Aparato usado na confecção dos corpos de prova (esquerda) e aspecto dos corpos de prova obtidos (direita)	33
Figura 12. Filme preso a máquina pronto para ser ensaiado (esquerda) e filme durante o teste (direita).....	33
Figura 13. Imagens das amostras dos filmes de diversas condições de processamento.....	35
Figura 14. Espessura e largura dos filmes em função das condições de processo.....	36
Figura 15. Parâmetros usados para calculo de razão de estiramento [32]	37
Figura 16. Opacidade e brilho dos filmes em função das condições de processo	40

Figura 17. Módulo elástico (MPa) na direção da máquina (DM) e na direção transversal a máquina (DT).....	41
Figura 18. Grau de cristalinidade para o 1 ^o aquecimento e para o 2 ^o aquecimento.....	45

Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista das unidades repetitivas dos materiais poliméricos mais comuns [12].....	12
Tabela 2. Propriedades que variam com o aumento da densidade.....	14
Tabela 3. Guia de temperaturas de extrusão para os principais tipos de PE [31]....	24
Tabela 4. Amostras e respectivas condições de processamento de filme.....	30
Tabela 5. Razões de estiramento para as 8 condições na matriz de 200 mm.....	38
Tabela 6. Densidade das amostras correspondentes as diversas condições de processamento.....	38
Tabela 7. Parâmetros a e b em função das condições de processamento.....	41
Tabela 8. Resultados do ensaio de tração das amostras (na direção longitudinal e transversal da máquina) processadas nas diversas condições.....	43
Tabela 9. Resultados das propriedades térmicas obtidas por DSC.....	44

RESUMO

Devido ao seu balanço de propriedades, o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), possui vasta aplicabilidade e participa em quase todos os mercados tradicionais de polietileno. Usado desde simples sacolas à geomembranas, o PEBDL permite utilização de menor espessura do que PEBD comparativamente.

Como todo termoplástico, o PEBDL também apresenta resistência limitada ao calor e por isso, o presente trabalho possui a finalidade de promover um estudo comparativo, assim como avaliar o comportamento deste material sob condições de processamento brandas e severas, incluindo o uso de estiramento. O material usado nesse estudo foi o PEBDL específico para filmes o qual foi processado em uma extrusora de rosca simples, com perfis de temperatura 180-200-240°C e 160-180-200°C, velocidades de rosca 75rpm e 90rpm, e velocidades de estiramento de 2,06 e 2,52 m/min.

Resultados da avaliação da aparência física apontam que o aumento da temperatura no processamento influenciou na diminuição da espessura e largura dos filmes, ainda assim, quando o critério avaliado são as propriedades óticas a influência do aumento da temperatura de processamento também tem um impacto na diminuição da opacidade e do brilho.

Os estudos complementares de propriedades térmicas comprovaram ainda que as amostras que apresentaram maior opacidade foram aquelas que também apresentaram maior grau de cristalinidade, e para as propriedades de mecânicas se constatou, conforme esperado, maior módulo de elasticidade nas amostras coletadas na direção da máquina. O módulo também foi observado comparando as amostras apenas em termos da variação das temperaturas de processamento, sendo que este foi superior para as amostras processadas com perfil de temperatura de 200°C na saída da matriz.

1. INTRODUÇÃO

O polietileno, PE, entre os plásticos, é o que tem a estrutura mais conhecida e simples entre os polímeros comerciais. [1] Dentre os polímeros mais usados para fazer filmes, encontram-se o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), o qual, como filme possui propriedades óticas pobres, processabilidade difícil, mas boas propriedades mecânicas [2]. Ainda, o PEBDL é um termoplástico com alta capacidade de selagem a quente, e por esse motivo é muito utilizado em embalagens de espécies de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações [3, 4].

No processamento do plástico, por qualquer tipo de processo, são empregadas temperaturas que fundem totalmente a resina, para que ela possa fluir. Durante o fluxo, o escoamento das moléculas umas sobre as outras causa o efeito da orientação axial, e essa orientação proporciona mudanças de propriedades nos artigos plásticos na direção de orientação da máquina ou na direção transversal a esta. Pode-se com este efeito, aumentar a resistência de um produto em uma direção ou em outra. A orientação molecular é muito usada em extrusão de filme para fabricação de filme contrátil [1]. Como somente o material de boa qualidade poderá competir com produtos mais valorizados e consolidados no mercado, é importante a otimização do processo de extrusão para a obtenção da máxima qualidade do produto final [5].

O uso principal desses filmes de polietileno é na área de embalagens. Conseqüentemente, eles devem ser transparentes para permitir a visualização da mercadoria pelo consumidor. Durante o processamento, torna-se necessário, então, aperfeiçoar as propriedades óticas desses filmes, tais como brilho e opacidade.

Para filmes de polietileno o espalhamento da luz e a reflexão/refração ocorrem por causa do volume da massa e da estrutura de superfície. A dispersão ocorre por causa de morfologias que podem estar relacionadas à estrutura cristalina do volume da massa ou então a superfície dos filmes de PE. O grau de espalhamento dependerá do tamanho das estruturas cristalinas presentes no material. Se tais estruturas cristalinas existirem na escala de comprimento de onda da luz, consideráveis reflexões, refrações e espalhamentos ocorrerão. Resultando em turbidez. Assim sendo, o tamanho e a organização das estruturas cristalinas em

escala micrométrica desempenham um papel importante na decisão das propriedades óticas dos filmes [6].

Neste trabalho é mostrado um estudo comparativo de como se dá a resposta do PEBDL submetido à variação de parâmetros que são comuns ao processamento por extrusão. Para a análise dos resultados foram feitos basicamente testes de propriedades mecânicas, como ensaios de tração, e ensaios de propriedades óticas, como por exemplo, opacidade, brilho e cor. Com o intuito de refinar um pouco mais os estudos, foram feitos ainda ensaios para avaliação das propriedades térmicas.

2. OBJETIVOS

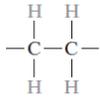
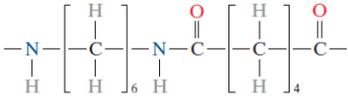
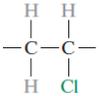
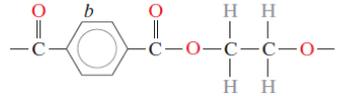
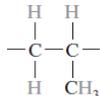
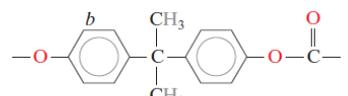
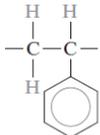
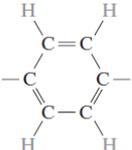
Neste trabalho busca-se avaliar qual a influência dos parâmetros de processamento por extrusão (perfil de temperatura, velocidade da rosca e do bobinamento) no que diz respeito a propriedades óticas e mecânicas do PEBDL, partindo da elaboração e preparação de diferentes amostras submetidas a diferentes condições de processamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Polímeros são quaisquer materiais, normalmente orgânicos, mas que podem ser inorgânicos e ao mesmo tempo ser naturais ou sintéticos; com alto peso molecular, cuja estrutura é constituída de pequenas unidades que se repetem. Tais unidades repetitivas são denominadas de “meros” e a união dessas estruturas constitui a cadeia polimérica [1].

Tabela 1: Lista das unidades repetitivas dos materiais poliméricos mais comuns [7]

<i>Polymer</i>	<i>Repeat Unit</i>	<i>Polymer</i>	<i>Repeat Unit</i>
Polyethylene (PE)		Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)	
Poly(vinyl chloride) (PVC)		Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)	
Polypropylene (PP)		Polycarbonate (PC)	
Polystyrene (PS)		<p>^b The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as </p>	

O produto polimérico em si tem início na utilização das matérias primas como a nafta ou gás natural para a obtenção dos produtos petroquímicos básicos. Tais produtos, provenientes da primeira geração, são transferidos para as empresas da segunda geração, as quais irão transformá-los em resinas plásticas. Estas resinas são transformadas em plásticos, em geral, através de processos de extrusão, injeção, sopro, e outros, resultando numa grande diversidade de produtos, que atendem aos mais diversos setores da economia [8]. Cerca de 65% da demanda de termoplásticos no Brasil corresponde as poliolefinas, que são em geral, polímeros do tipo commodities, com um vasto campo de aplicação e baixo custo. O polietileno (PE) corresponde a cerca de 43% dessa demanda de poliolefinas registrada no

Brasil. A nível mundial, as poliolefinas representam cerca de 60% da demanda de termoplásticos, e o PE encontra-se por volta dos 40% dessa demanda [4].

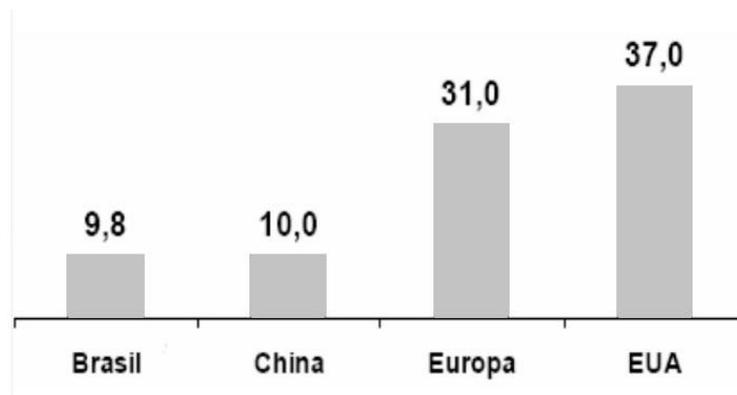


Figura 1: Consumo de PE per capita (Kg/hab.ano) (24)

Uma importante característica dos materiais plásticos é o seu comportamento termofísico, sendo classificados em termoplásticos e termofixos [1, 10]. Os materiais termoplásticos compõem quase integralmente o volume dos plásticos utilizados como embalagens primárias em alimentos. Já os termofixos, são produtos de polimerização em que ocorre a formação de elevado número de ligações cruzadas, conferindo-lhes características de extrema rigidez [10].

O polietileno é um polímero termoplástico parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina. Quando são consideradas condições normais de processamento pode-se dizer que os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo assim ser utilizados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares [3, 4].

O parâmetro de controle mais importante nas propriedades do polietileno é a densidade, sendo que em virtude disso, o polietileno é classificado da seguinte maneira: [11, 4].

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): 0,910 - 0,940 g/cm³;
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL): 0,910 - 0,925 g/cm³;
- Polietileno de Média Densidade (PEMD): 0,925 - 0,940 g/cm³;

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD): 0,940 - 0,970 g/cm³;

Como a densidade é uma propriedade alterada com a temperatura, ela é sempre representada com a temperatura com a qual foi determinada [1].

Dois aspectos importantes tornam a avaliação dessa propriedade bastante útil para o setor de materiais plásticos. O primeiro deles é a determinação da produtividade e conseqüentemente a relação custo x benefício do polímero. O segundo aspecto importante baseia-se no fato de que a densidade é indicadora da cristalinidade do produto final, indicando a quantidade de regiões cristalinas e amorfas do filme, por exemplo. Para o polietileno de baixa densidade (PEBD) espera-se que o nível de cristalinidade tenha reflexo em outras características do produto final, tais como as apresentadas na Tabela 2 [1].

Tabela 2: Propriedades que variam com o aumento da densidade

Resistência a Tração	Aumenta
Resistência a Abrasão	Aumenta
Temperatura de Amolecimento	Aumenta
Temperatura Mínima de Soldagem	Aumenta
Resistência Química	Aumenta
Resistência ao Rasgo	Diminui
Permeabilidade	Diminui

3.1.1 Polietileno de Baixa densidade (PEBD)

Foi o precursor da família das poliolefinas, tendo sido obtido acidentalmente em 1933 durante uma experiência do Dr. A. Michels. A Imperial Chemical Industrial Ltda. foi a pioneira na produção comercial do PEBD, no ano de 1939, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, com altas temperaturas e pressões [12], cerca de 1000 e 3000 atm associadas a temperaturas que variam de 100 a 300^oC. [4].

A polimerização do PEBD se dá de forma radicalar, sendo que os iniciadores podem ser peróxidos orgânicos como o peróxido de benzoíla, por exemplo. Uma grande quantidade de ramificações da cadeia é o resultado da natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões, sendo que tais ramificações tem uma

importante relação com as propriedades do polímero, determinando, por exemplo, o grau de cristalização (X_c); as temperaturas de transição (T_g) e a viscosidade do material. Ainda vale destacar que o PEBD é um polímero parcialmente cristalino, cerca de 50 – 60%, cuja temperatura de fusão (T_m) situa-se entre 110 e 115⁰C e que apresenta ramificações tão longas quanto a sua cadeia principal [4].

Esse material está entre os polímeros mais utilizados na fabricação de filmes e apresenta boas propriedades óticas aliadas a uma boa processabilidade [2]. Além disso, o polietileno de baixa densidade consegue ao mesmo tempo portar de maneira satisfatória, uma boa combinação de tenacidade, resistência ao impacto, flexibilidade e propriedades elétricas [4].

3.1.2 Polietileno de Baixa densidade Linear (PEBDL)

Na década de 70, a Union Carbide introduziu o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) utilizando tecnologia própria de fase gasosa [12]. A motivação para o surgimento do PEBDL foi devido ao interesse considerável por polímeros olefínicos com estruturas e propriedades intermediárias ao PEBD e o PEAD, sendo que os PEBDL eram obtidos por processo Ziegler-Natta a partir de copolimerização de etileno com uma alfa-olefina [13]. Somente ao final da década de 80, com a utilização de catalisadores metallocênicos, é que se tornou possível um maior controle sobre o processo e a produção de polietilenos com uma distribuição de massa molar mais estreita. A Dow Chemical, em 1993, introduziu os catalisadores homogêneos de geometria restrita para produzir polietilenos com alfa-olefina do tipo 1-octeno [14].

As resinas de PEBDL obtidas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, devido a diversidade dos sítios ativos nestes, apresentam uma distribuição composicional heterogênea, assim como uma distribuição de massas molares mais larga também com uma grande parcela de moléculas de baixa e de alta massa molar. As moléculas de baixas massas molares irão atuar como plastificante e conseqüentemente irão proporcionar uma melhor processabilidade nas indústrias de

transformação. As moléculas portadoras de alta massa molar irão contribuir para o aumento da resistência do fundido [15].

Os PEBDL tem adquirido uma grande importância comercial ultimamente devido ao seu desempenho mecânico, que é superior aos polietilenos de baixa densidade. Mesmo que as densidades destes polímeros sejam, em alguns grades ou tipos, semelhantes, suas estruturas são bastante distintas já que os PEBDL se caracterizam por apresentarem ramificações curtas ao longo da sua cadeia principal, ao contrario dos polietilenos de baixa densidade (PEBD) [16].

As ramificações de cadeia curta proporcionam uma influência sobre a morfologia, tanto no PEBDL quanto no PEBD, sendo que algumas outras propriedades físicas sofrem essa influência também, tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência a tração. Tal situação ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas não proporciona um arranjo impecavelmente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa que estão presentes no PEBD tem um efeito mais pronunciado na reologia do fundido devido a diminuição do tamanho molecular e ao aumento dos emaranhamentos [17, 18].

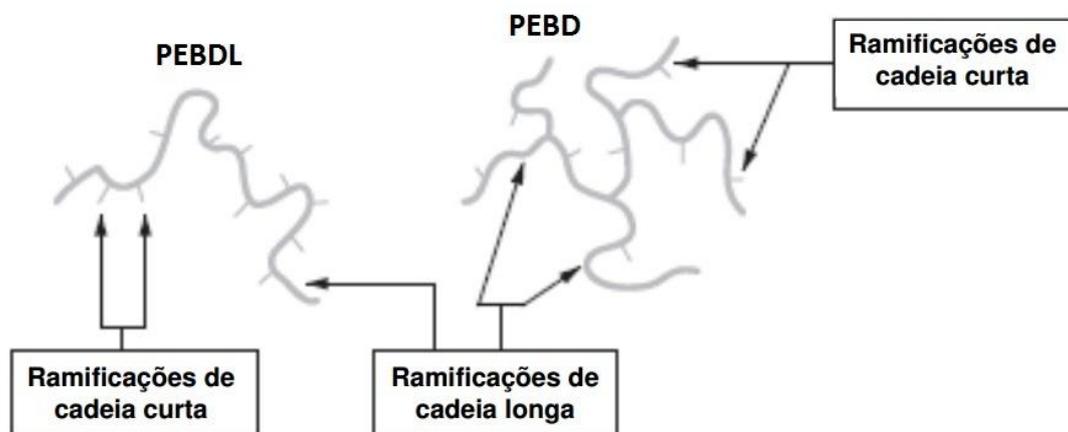


Figura 2: Esquema comparativo da estrutura molecular do PEBDL e PEBD [4]

A utilização de misturas físicas, chamadas de blendas, de PEBD e PEBDL é comum quando se quer obter filmes com boa processabilidade, boas propriedades óticas e boa resistência mecânica, tendo em vista que o PEBDL consegue trazer consigo tal propriedade. Com o aumento da quantidade de PEBDL nas blendas, as opacidades totais diminuem e o brilho aumenta, já que este último varia inversamente com a opacidade superficial. O valor da cristalinidade “aparente” do

filme de PEBDL puro é levemente maior do que o das blendas, ou seja, o percentual de cristalinidade não é o único fator determinante das propriedades óticas do filme [2].

3.1.3 Influência da estrutura química

As características físicas de um polímero dependem não somente do seu peso molecular e forma, mas também das diferenças na estrutura molecular das cadeias. Técnicas modernas de síntese de polímeros permitem controles consideráveis de varias possibilidades estruturais. Algumas das estruturas moleculares encontradas em polímeros com maior frequência estão representadas na Figura 3 abaixo:

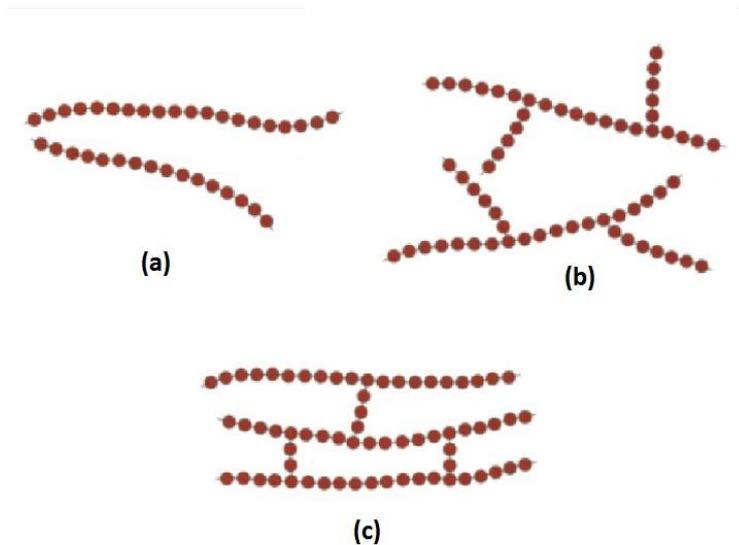


Figura 3: Representação esquemática de estruturas (a) lineares; (b) ramificadas; (c) reticuladas [7].

Os polímeros lineares são aqueles em que as unidades monoméricas estão unidas e terminam em cadeias simples, sendo que tais cadeias são longas e podem ser comparadas a massa de espaguete. Em polímeros lineares podem existir extensas ligações de Van der Waals e hidrogênio entre as cadeias. Alguns exemplos de polímeros que apresentam estrutura linear são o polietileno (PE), poliestireno (PS) e o poli-metil metacrilato (PMMA) [7].

Os ramificados são aqueles polímeros nas quais ramos laterais de cadeias estão conectados a cadeia principal. As ramificações, consideradas como sendo parte da molécula da cadeia principal, são o resultado das reações laterais que ocorrem durante a síntese do polímero. A eficiência de empacotamento da cadeia é reduzida com a formação das ramificações laterais, resultando em uma diminuição da densidade polimérica. Os polímeros que formam estruturas lineares também podem se apresentar com estruturas ramificadas [7].

Nos polímeros reticulados, cadeias lineares adjacentes estão unidas a outras varias posições por ligações covalentes. O processo de reticulação é alcançado, ou durante a síntese ou através de reações químicas não reversíveis que normalmente acontecem em uma temperatura elevada. Frequentemente o processo de reticulação é realizado por adição de átomos ou moléculas que são ligadas covalentemente as cadeias. Muitos dos materiais elásticos borrachudos são reticulados, sendo que em borrachas o processo é chamado de vulcanização [7].

Quando temos a modificação dessas estruturas poliméricas, seja com o rompimento de cadeias, reticulação ou oxidação, pelo emprego de temperatura, pode-se verificar o quão estável termicamente é o material. A estabilidade térmica refere-se a resistência que o material apresenta ao calor, que pode ser expressa em termos da temperatura em que tem inicio uma modificação química desse material. Também pode ser expressa em termos do tempo em que o material fica submetido a temperatura. Para os polímeros ela está ligada a flexibilidade da cadeia de tal forma que na medida em que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as ligações intermoleculares. Quanto mais flexíveis forem as cadeias do polímero, a mobilidade translacional será adquirida mais facilmente, com o deslizamento de umas cadeias sobre as outras. O limite para a degradação térmica se encontra no ponto em que as vibrações dos segmentos adquirem tal amplitude que rompem as ligações interatômicas [19].

A temperatura na qual um polímero vítreo passa para o estado borrachoso é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto que a temperatura de fusão (T_m) é a temperatura em que um polímero cristalino passa para o estado líquido. Os polímeros vítreos não apresentam T_m porque não possuem cristalinidade, e a T_g está associada unicamente com a parte amorfa de polímeros semi-cristalinos. Estes poderão apresentar ambas as transições [19].

Acima da T_m , o material vai se comportar como um líquido viscoso, sendo que a viscosidade dependerá da sua massa molar e do tempo. Esse comportamento viscoelástico se deve a dificuldade de movimentação das cadeias, devido ao tamanho e ao emaranhamento. Vale ainda ressaltar que como o tamanho dos cristais varia com a taxa de resfriamento, a localização da T_m pode estar sujeita a efeitos de histerese, tendo em vista que cristais maiores se fundem em temperaturas maiores do que os menores [19].

Entre T_m e T_g , o comportamento do material vai depender da regularidade estrutural e da taxa de resfriamento. A parcela amorfa irá se comportar como um líquido super-resfriado enquanto que a porção cristalina irá atuar como reforço e poderá funcionar como se fosse uma “reticulação” no comportamento mecânico da amostra. Se o material não possuir cristalinidade, ele se apresentará com um comportamento borrachoso [19].

A localização da T_g depende da taxa de resfriamento e tem um importante significado na caracterização de um material polimérico. Abaixo da T_g o material terá um comportamento vítreo, rígido e com baixo coeficiente de expansão térmica. O estado vítreo acaba sendo denominador comum a todos os polímeros porque as propriedades mecânicas sofrem grandes mudanças em T_g [19].

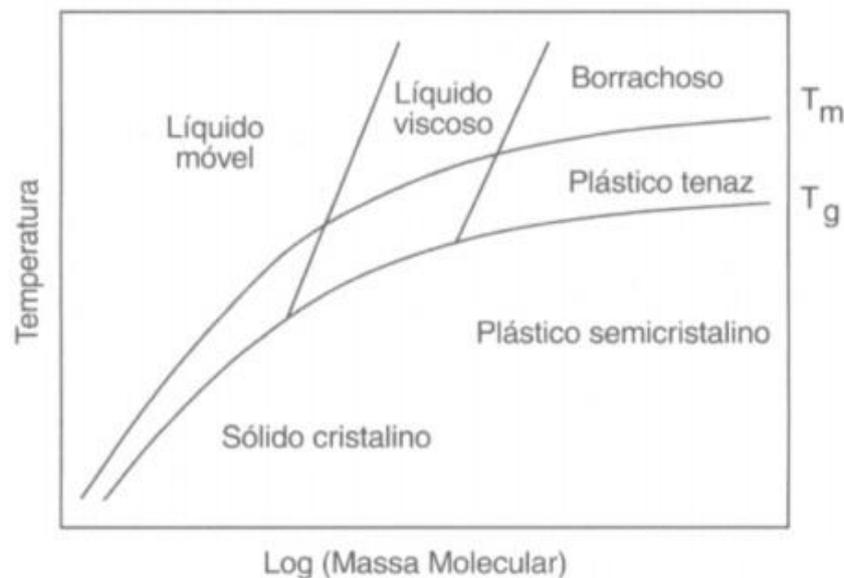


Figura 4: Comportamento físico-mecânico de um polímero em função da sua massa molecular e das suas temperaturas T_g e T_m [20]

Quando se fala em moléculas poliméricas logo se associa o fato da sua habilidade de cristalização, sendo que e a forma de ocorrência dessa cristalização dependerá do tipo de polímero e da sua microestrutura. Polímeros fundidos cristalizados nunca são completamente cristalinos. Isso se deve ao fato de que existe um enorme número de envoltórios entre cadeias do fundido e é impossível, com a quantidade de organização que se tem, formar um polímero totalmente cristalino [21].

O grau de cristalinidade é de grande importância prática e tecnológica em alguns métodos e a equação abaixo mostra como se pode determinar o grau de cristalinidade X_c da amostra com densidade ρ e que possui uma densidade de fase amorfa ρ_a associada a uma densidade de fase cristalina ρ_c [21].

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

A cristalização de um polímero a partir do fundido é acompanhada pela redução do volume em espécie devido ao aumento da densidade. Isso se deve ao fato de que os cristais tem uma maior densidade do que um polímero fundido ou um material não cristalino [21].

A característica principal de um polímero cristalino, que os distingue da maioria dos outros sólidos cristalinos, é que na verdade eles são materiais semi-cristalinos. Isso é evidente por si só a partir do fato de que a densidade de um polímero cristalino está normalmente entre o esperado para um polímero 100% cristalino e um polímero amorfo [21].

O grau de cristalinidade e o tamanho e o arranjo dos cristalitos em um polímero semi-cristalino tem um efeito profundo no quesito de propriedades físicas e mecânicas e por isso a cristalização em polímeros se tornou algo de enorme importância tecnológica. Muitos polímeros termoplásticos irão cristalizar até certo ponto quando o fundido polimérico for resfriado abaixo do ponto de fusão da fase cristalina. Esse é um processo na qual ocorre repetidamente durante o processamento do material e a presença dos cristais tem um importante efeito quando o foco são as propriedades do polímero. Existem muitos fatores que podem

afetar a taxa e a extensão de cada cristalização que ocorre para cada polímero em particular, sendo que a maioria envolve variáveis de processamento, tais como: taxa de resfriamento, a presença de orientação do fundido e a sua temperatura. Outros fatores incluem a taticidade e massa molar do polímero, a quantidade de ramificações na cadeia e a presença de algum aditivo, como por exemplo, agentes nucleantes.

Um dos mais importantes fatores que determinam a extensão da cristalização e a estrutura dos cristais é a taticidade. Em geral, polímeros isotáticos e sindiotáticos irão cristalizar enquanto que polímeros atáticos são não-cristalinos [21]. Polímeros amorfos que forem livres de cargas ou impurezas serão transparentes e não irão apresentar opacidade. Já os polímeros cristalinos, poderão ser mais ou menos transparentes, dependendo do grau de cristalinidade. Se os cristalitos dos polietilenos forem de diâmetro menor que o comprimento de onda da luz incidente, o material será transparente. Esta propriedade é dependente do grau de cristalinidade dos polietilenos, de tal forma que quanto mais ramificado for o polímero, menor será a sua cristalinidade e maior será a sua transparência [13].

Se um fundido cristalizado for preparado na forma de um filme fino e posteriormente conduzido ao microscópio ótico para análise, normalmente se consegue obter estruturas características que lembram e seguem um padrão semelhante a cruz de malta. Tais estruturas são denominadas de esferulitos. Um esferulito típico pode ser visto na Figura 5 abaixo [21].

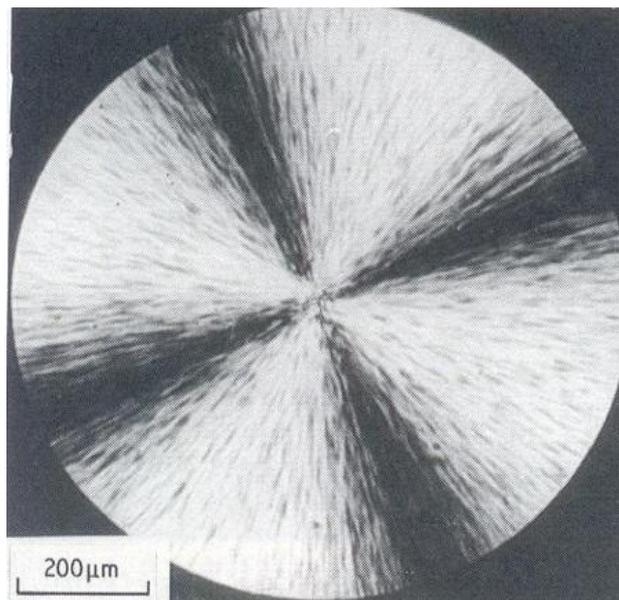


Figura 5: Esferulito observado em um microscópio ótico com luz polarizada [21]

Eles se formam por nucleação em diferentes pontos da amostra e crescem em entidades esféricas. O crescimento dos esferulitos termina quando ocorre o impacto com o seu adjacente. A primeira vista eles parecem muito similares aos grãos de um metal sendo aproximadamente com as mesmas dimensões e crescendo de uma maneira similar, entretanto, os grãos em um metal são cristais simples e individuais enquanto que investigações detalhadas de esferulitos poliméricos mostram que eles consistem de numerosos cristais irradiando a partir de um núcleo central. Análises de padrões de cruz de malta mostraram que as moléculas estão normalmente alinhadas tangencialmente aos esferulitos poliméricos [21].

3.2 O processo de extrusão

Em princípio, o processo de extrusão compreende o ato de forçar o material plástico ou material fundido, por meios de aplicação de pressão, através de uma matriz com uma forma definida [22]. Após a solidificação, um produto de seção transversal constante será formado [23]. Esse processo tem sido usado por muitos anos para metais como alumínio, que fluem plasticamente quando submetidos a uma pressão de deformação [22].

Nos processos mais modernos, para polímeros, uma rosca é usada para conduzir o polímero ao estado fundido ou borrachoso ao longo do cilindro da máquina [22]. As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica” [24], sendo que a máquina mais amplamente utilizada nesse processo é a portadora de rosca simples [22]. As de rosca simples são as mais viáveis econômica e tecnicamente. Os equipamentos com rosca dupla são mais apropriados quando o objetivo é o preparo e a extrusão de formulações de resinas termoplásticas, por exemplo, devido às suas excelentes características de mistura [25].

Uma matriz apropriada é colocada na extremidade livre do parafuso, sendo que é esta matriz que dá a forma desejada ao polímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrudado de forma tubular, e uma matriz plana produz um extrudado em forma de folha [26]. Filmes podem ser produzidos por extrusão tanto

pelo processo tubular quanto pelo processo plano. Em ambos os casos considerando vantagens e desvantagens [27].

A Figura 6 abaixo mostra um desenho simplificado das principais partes constituintes de uma extrusora.

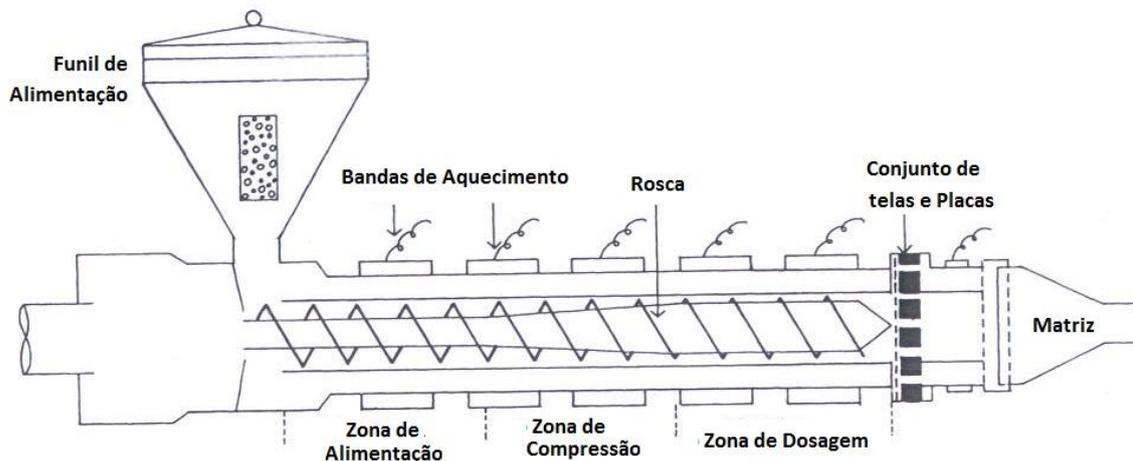


Figura 6: Representação esquemática dos principais componentes de uma extrusora de rosca simples [22].

Após sair da extrusora, o extrudado (fundido) é puxado normalmente por um dispositivo adequado, na fase em que já está submetido a um resfriamento, geralmente por água ou então a dispositivos de ar soprado. Esse é um importante parâmetro de controle no caso em que requerimentos dimensionais estreitos são exigidos, ou então se deseja manter a conservação da resina polimérica [27].

Diferentes parâmetros de processamento por extrusão estão relacionados com o grau de degradação, destacando-se entre eles o perfil de temperatura, a tensão de cisalhamento, a velocidade de rosca, a geometria de matriz e do parafuso da extrusora, entre outros [28]. O conhecimento da inter-relação entre o grau de cisalhamento imposto pela rosca e o nível de degradação é um importante instrumento para que sejam estabelecidas condições operacionais adequadas de processamento do polímero (vazão de alimentação, configuração e velocidade da rosca e perfil de temperatura) [29].

Muitos tipos de PE estão disponíveis para serem processados pelo processo de extrusão, sendo que os três principais são o polietileno de alta densidade,

(PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL). Todos contemplando vantagens e desvantagens, inclusive quando o quesito são as propriedades óticas [30].

Devido a sua extraordinária estabilidade térmica, o polietileno pode ser processado por extrusão em uma faixa de temperaturas bastante larga, sem degradação térmica, inclusive com extrusoras de rosca dupla. Na tabela abaixo estão apresentadas algumas diretrizes bem gerais das temperaturas de processamento dos principais tipos de PE, já que os requisitos do polímero podem se modificar dependendo do processo de transformação empregado [31].

Tabela 3: Guia de temperaturas de extrusão para os principais tipos de PE [31].

Material	ZONA 1 (°C)	ZONA 2 (°C)	ZONA 3 (°C)	ZONA 4 (°C)	MATRIZ (°C)
PEBDL	(138–163)	(163–185)	(182–199)	(193–210)	(204–216)
PEBD	(149–171)	(171–185)	(182–199)	(182–199)	(182–199)
PEAD	(149–171)	(177–199)	(199–216)	(199–216)	(199–216)

O processo de extrusão empregado para a fabricação de filmes sejam eles tubulares ou planos, permite ainda a laminação. Na laminação o polímero fundido se transforma em um filme fino e quente, podendo ser usado como revestimentos em substratos finos e flexíveis, que permanecem em movimento. Exemplos de tais substratos são os polímeros biorientados, como o náilon ou o polipropileno, papelão, papel, chapas metálicas e moldes de fibra de vidro. Na sequência desse processo, o substrato revestido passará por um conjunto de rolos que irão pressionar o revestimento contra o substrato para assegurar o contato e a adesão por completo. Por fim, o laminado produzido poderá ser então bobinado e armazenado [32].

3.2.1 Extrusão de Filmes Tubulares

Os filmes tubulares, ou soprados, são produzidos pela extrusão do polímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual ar é

injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro desejado. Uma espécie de bolha (ou balão) então é formada, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial [2].

Os filmes produzidos por esse processo, que é um dos principais processos utilizados em fabricação de filmes, possuem menos de 0,254 mm de espessura, mas podem chegar ao máximo de 0,5 mm. A matriz empregada na produção de filmes tubulares possui uma abertura menor do que 1 mm, podendo variar dependendo do polímero processado. Para o PEBD se usa uma abertura de matriz estreita para evitar tensões na superfície do balão, enquanto que para o PEBDL a abertura da matriz é mais larga. Isso evita a instabilidade do fundido [32].

O processo de extrusão de filmes tubulares trás consigo alguns parâmetros que são considerados uns dos mais importantes, tais como: a razão de sopro (raio final do filme soprado/raio inicial do filme); a razão de estiramento (velocidade de puxamento/velocidade na saída da matriz); e a linha de congelamento [2].

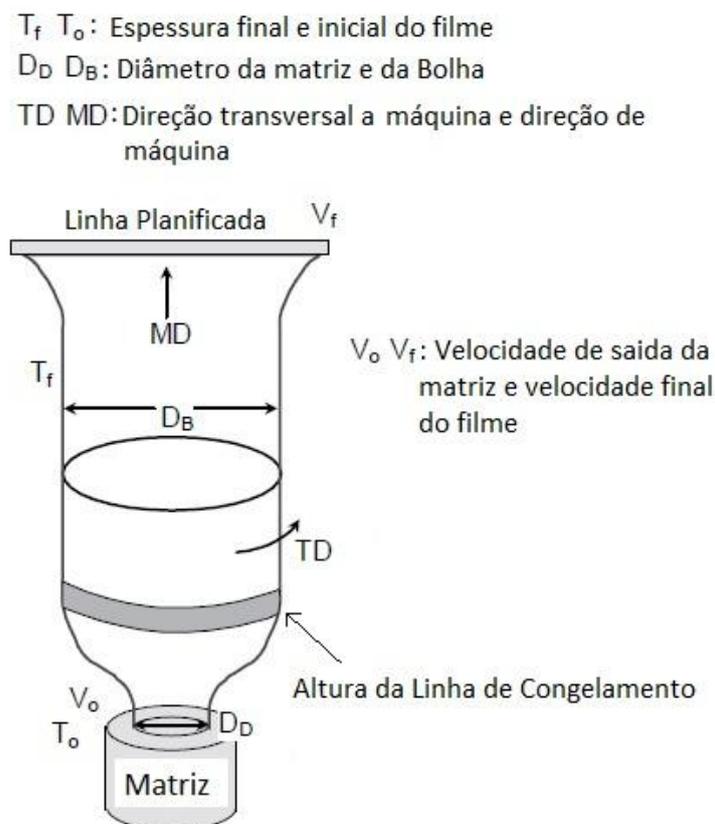


Figura 7: Principais parâmetros em filmes tubulares [31].

Acima da linha de congelamento, considera-se que o polímero está solidificado, ou seja, com a sua estrutura cristalina e orientação, congeladas. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependerão então das condições do fluxo, em outras palavras, eles dependerão das propriedades reológicas do polímero. Existem três tipos de fluxos durante o sopro: na matriz anelar o fluxo é predominantemente de cisalhamento; entre a saída da matriz e o início da “bolha”, o fluxo é uma mistura de cisalhamento com fluxo elongacional; e até a linha de congelamento, o fluxo é predominantemente elongacional [2].

3.2.2 Extrusão de Filmes Planos

Tal processo de extrusão também é chamado de “Cast Film” [32]. Filmes planos são produzidos pela extrusão do fundido através de uma matriz em forma de fenda e são resfriados pelo contato direto com cilindros frios, ou então por um banho de água [27]. Os rolos, além de controlar o resfriamento, serão responsáveis também por controlar o estiramento do material [32]. Abaixo segue uma ilustração simplificada do equipamento e seus principais componentes.

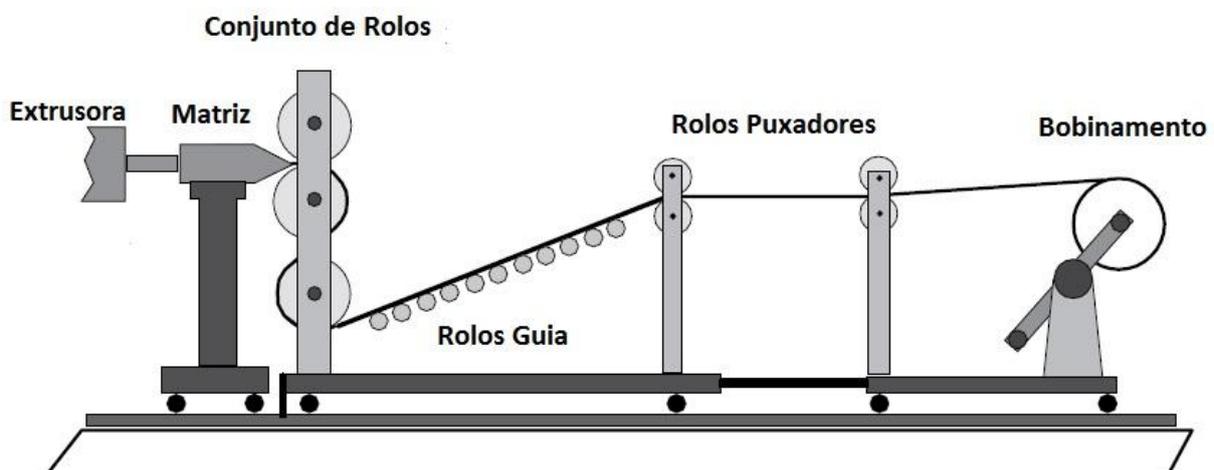


Figura 8: Esquema simplificado de uma linha de processo de fabricação de filmes planos [31].

Em relação aos filmes produzidos pelo processo tubular, os filmes planos apresentam melhores propriedades óticas, como brilho e opacidade, assim como a possibilidade de uma maior produtividade [31, 27]. Tal aumento na produtividade de

uma linha de extrusão de filmes planos pode ser atingido considerando-se o fato de que o resfriamento proporcionado pelo contato com os rolos frios ocorre de maneira mais uniforme e rápida do que o método de resfriamento a ar empregado em linha de filmes tubulares [27].

Esse resfriamento rápido e praticamente instantâneo proporcionado pelos rolos ou banho de água, por sua vez, irá resultar em filmes mais rígidos do que os produzidos pelo método tubular. Essa característica, assim como o balanço de propriedades no sentido de máquina e no sentido transversal a máquina, pode ser considerada como sendo desvantagem desse processo plano. O processo plano apresenta ainda maior custo e desperdício de material, comparativamente [31].

Uma grande vantagem das linhas de produção de filmes planos é que tais linhas possuem matrizes que permitem uma ampla gama de produtos, sendo que as larguras dos filmes podem ser de menos de 15 cm até mais de 10 m para geomembranas, por exemplo, permitindo ainda um ótimo controle operacional aliado a uma fácil manutenção mecânica [27].

3.2.3 Processos de orientação

O alinhamento das cadeias de polímeros em materiais orientados irá facilitar a formação de estruturas cristalinas e conseqüentemente irá aumentar a cristalinidade do material como um todo. A rigidez e a resistência aumentam no sentido da orientação e diminuem no sentido perpendicular ao estiramento. A resistência decorre das ligações covalentes entre os átomos de carbono constituintes da cadeia e a orientação incrementa o número de cadeias alinhadas no sentido do estiramento. A permeabilidade dos filmes tende a diminuir com o acréscimo na cristalinidade, já que as moléculas não podem se difundir facilmente através da matriz cristalina [33].

O processo de extrusão de filmes resulta em artefatos com predominância de orientação na direção da máquina, mas existem métodos de orientar o filme nas duas direções ortogonais, assim como obter propriedades óticas, mecânicas e físicas melhores, tais como o processo de orientação biaxial, que pode ser aplicado

tanto para o processo de produção de filmes tubulares quanto para a produção de filmes planos [27].

Para filmes bi-orientados o aumento da cristalinidade vai aumentar também a resistência dielétrica, sendo que essa resistência pode chegar a 3 vezes mais do que em filmes não orientados. As propriedades óticas serão melhores também nos filmes que forem bi-orientados. Nos filmes não orientados a refração da luz nas interfaces entre as regiões amorfas e cristalinas irão produzir turbidez e opacidade, com uma distribuição desse efeito em todas as regiões [33].

3.3 Aplicações

O polietileno de baixa densidade (PEBD) pode ser conformado pelos diversos equipamentos usados em processamento de polímeros, ou seja, pode ser moldado por sopro, ao mesmo tempo em que pode ser extrudado ou injetado. Dentre os principais produtos finais obtidos a partir desse polímero encontram-se as embalagens industriais e agrícolas; tubos e mangueiras; revestimentos de fios e cabos; brinquedos; utilidades domésticas; embalagem de produtos farmacêuticos e hospitalares; filmes laminados e plastificados na indústria alimentícia, assim como filmes cujo emprego se dá no envolvimento de líquidos e sólidos [4].

O PEBDL devido a sua semelhança com o PEBD consegue substituir o mesmo com bastante eficácia em algumas aplicações, podendo também ser empregado em filmes para uso industrial; brinquedos; artigos farmacêuticos e hospitalares; revestimento de fios e cabos, assim como lonas de um modo geral e uso íntimo em fraldas e absorventes, por exemplo [4].

O PEBDL HF2208S3 é mais adequadamente empregado e possui maior performance em aplicações que envolvem filmes técnicos de alto desempenho para empacotamento automático de sólidos e líquidos, podendo ser aplicado também em coextrusão e uso geral [34].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente capítulo serão apresentados os métodos que foram utilizados para a confecção das amostras, assim como os ensaios e técnicas a que foram submetidas tais amostras para a avaliação das propriedades de forma comparativa.

4.1 Materiais

O polímero usado foi o PEBDL HF2208S3, copolímero de Hexeno-1 (IF 0,75g/10min) adequado para a produção de filmes, produzido pelo processo de polimerização em fase gasosa (processo Unipol®), fornecido pela Braskem.

4.2 Processamento

O PEBDL foi processado em uma extrusora Ciola de rosca simples com razão L/D 22 e portadora de 3 zonas de aquecimento. Para a conformação das amostras foi adaptada ao cabeçote uma matriz plana de 200 mm de largura projetada especialmente para a fabricação de filmes planos. Na figura abaixo seguem o equipamento usado para a fabricação dos filmes e o detalhamento da matriz (a direita).

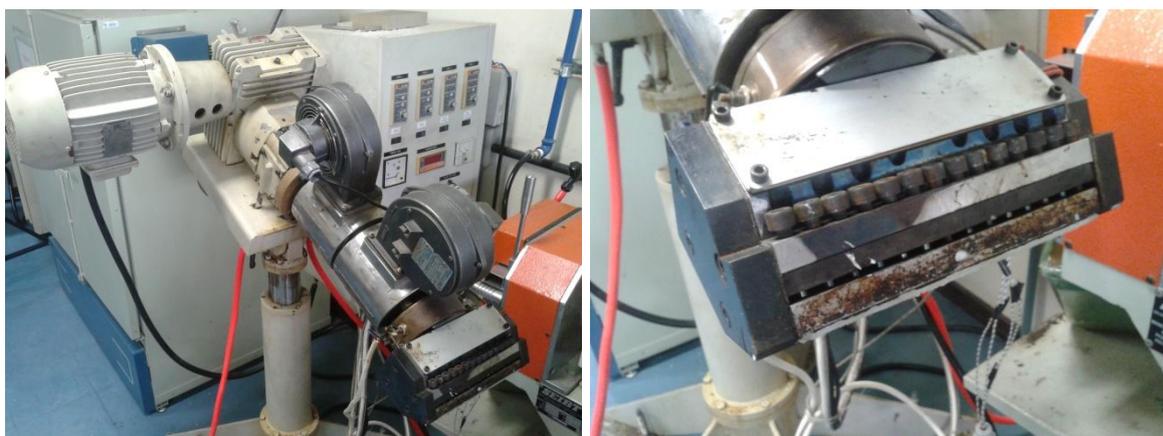


Figura 9: Extrusora usada no trabalho (esquerda) e detalhe da matriz (direita)

Posteriormente o polímero foi estirado mantendo-se a velocidade constante, totalizando oito condições diferentes de processamento que podem ser verificadas na Tabela 4 em termos de: velocidade da rosca, perfil de temperatura e velocidade de bobinamento.

Tabela 4: Amostras e respectivas condições de processamento de filme.

Amostra	Vel. da rosca (rpm)	Perfil de T (°C)	Vel. bobinamento (m/min)
Cond 1	75	180-200-240	2,52
Cond 2	90	180-200-240	2,52
Cond 3	75	180-200-240	2,06
Cond 4	90	180-200-240	2,06
Cond 5	75	160-180-200	2,52
Cond 6	90	160-180-200	2,52
Cond 7	75	160-180-200	2,06
Cond 8	90	160-180-200	2,06

4.3 Caracterização

O polímero usado nesse estudo comparativo foi submetido a diversos ensaios para possibilitar um entendimento maior da influência da variação dos parâmetros do processo no filme. As amostras foram caracterizadas em termos de densidade, dimensões (largura e espessura), assim como em termos propriedades óticas (brilho e opacidade) e colorimétricas.

E em seguida a caracterização dos corpos de prova se deu em termos de propriedades mecânicas, com testes de tração, assim como avaliação do comportamento térmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.3.1 Densidade

Para a determinação experimental do peso específico foram utilizados um picnômetro com volume de 50 ml a 25°C e uma balança analítica com 4 casas decimais. O fluido usado foi álcool etílico, que segundo a norma (NBR11936), seria

um dos fluidos mais convenientes para a determinação de pesos específicos menores do que 1.

4.3.2 Dimensões do filme (largura e espessura)

Com o uso de paquímetro e micrômetro foram determinadas diversas medidas de largura e também de espessura, segundo a norma ASTM A1073/A1073M-12, das 8 condições de processamento, com o intuito de posteriormente tornar possível traçar o perfil de espessuras correspondente a cada amostra considerando as regiões mais importantes de análise. Foram tomadas cerca de 10 medidas ao longo do comprimento dos filmes extrusados e os valores das espessuras foram obtidos pela média aritmética entre os pontos testados.

4.3.3 Propriedades ópticas: Brilho e Opacidade.

Para a avaliação das propriedades ópticas, foram realizados ensaios de opacidade e brilho em Espectrofotômetro Spectro-Guide da marca BYK sobre padrão branco $L = 95.14$; $a = -1.01$; $b = 0.73 \pm 0.3$ e opacidade sobre padrão preto Gloss 60° 95.1 segundo as normas ASTM D 1003-95 e ASTM D 2457-97 respectivamente.

4.3.4 Propriedades colorimétricas

Outra propriedade que foi medida juntamente com o ensaio de opacidade e brilho foi o ensaio colorimétrico onde foram avaliados os parâmetros a e b. Esses valores compõem as variáveis do espaço cromático CIELAB, onde o fator “b” e o fator “a” referem-se ao índice de amarelo e índice de vermelho, respectivamente, sendo ambos na direção positiva do eixo. A equação CIE lab, recomendada pela CIE em 1976, está representada abaixo, onde (DE) é a diferença total de cor, (DL) corresponde a diferença de luminosidade, (DC) corresponde a diferença de pureza e (DH) a diferença de tonalidade [38].

$$(DE)^2 = (DL)^2 + (DC)^2 + (DH)^2$$

O fator b é um valor numérico que indica o grau de amarelamento partindo do azul ($-b$) em direção ao amarelo ($+b$). Este índice é frequentemente utilizado pelas indústrias de polímeros porque o amarelamento ocorre com o envelhecimento e degradação dos polímeros. Já o fator “ a ” representa o grau de avermelhamento da amostra, partindo do verde ($-a$) para o vermelho ($+a$) [35].

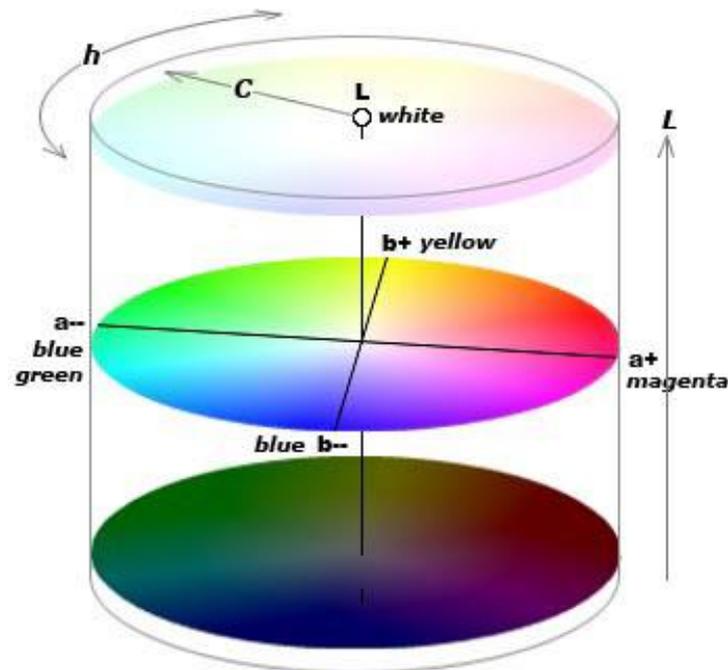


Figura 10: Geometria do modelo de cores CIELAB

4.3.5 Propriedade mecânica: Tração

Para avaliação da influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de tração, foram preparados os corpos de prova para este ensaio, separando amostras transversais e longitudinais ao longo das 8 condições de processamento segundo a norma ASTM D 6287 – 09 em um equipamento CEAST dotado de laminas específicas para tal procedimento. Abaixo seguem ilustrado o equipamento e o formato dos corpos de prova obtidos.



Figura 11: Aparato usado na confecção dos corpos de prova (esquerda) e aspecto dos corpos de prova obtidos (direita)

Posteriormente os corpos de prova selecionados foram ensaiados na máquina universal de ensaios de tração, flexão e compressão Instron 3367, pertencente ao Instituto Federal Sul-Rio-Grandense IFSul, segundo a norma ASTM D 882 usando velocidade de 500 mm/min; uma distância entre garras de 40 mm e uma célula de carga de 1KN.

A distância entre garras foi escolhida de tal forma que possibilitasse a fixação eficaz do menor de todos os corpos de prova, sendo que os transversais foram os que apresentaram os menores comprimentos. Abaixo seguem as ilustrações do filme preso às garras no início do ensaio e em seguida, durante o ensaio, já em uma condição de estiramento na máquina universal Instron 3367.



Figura 12: Filme preso a máquina pronto para ser ensaiado (esquerda) e filme durante o teste (direita).

4.3.6 Propriedade térmica: DSC

Por análise de DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial Exploratória) se consegue obter uma curva onde é possível detectar transformações endotérmicas e exotérmicas, assim como transições de segunda ordem. Como exemplo de transição de segunda ordem, pode-se citar a temperatura de transição vítrea do material (T_g), na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma variação repentina. Como aplicações gerais do DSC, pode-se citar a determinação das temperaturas de transição em polímeros (transição vítrea, cristalização e fusão) e a determinação de medidas quantitativas de calor, tais como o calor específico, calor de fusão, de cristalização e de reação [36].

Com o objetivo de verificar comparativamente possíveis indícios de degradação das estruturas dos filmes de PEBDL, a partir do seu grau de cristalinidade, foram separadas 4 condições de processamento supostamente consideradas como sendo as mais extremas, ou seja, as supostas serem as mais drásticas e as supostas menos drásticas. Tais amostras foram submetidas a técnica de análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), segundo a norma ASTM D 3418, para a determinação dos seus picos de temperaturas de fusão.

O equipamento usado nos ensaios foi um DSC Q20 TA Instruments pertencente ao laboratório de polímeros LAPOL e o método empregado foi o seguinte: O primeiro e o segundo aquecimento com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C ; resfriamento com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 25°C . As amostras selecionadas para a averiguação foram as condições 3, 4, 7 e 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades físicas

Em termos de aspectos físicos de superfície do material após a saída da extrusora, observou-se que todas as amostras não apresentaram características estridentes ao toque, mas sim, riscos e estrias no sentido do fluxo. As diferenças de espessura entre bordas e centro também é perceptível ao toque, em todos os casos. As condições 1 e 4 mostraram certa uniformidade de estrias e riscos, assim como pouca aderência filme-filme. A amostra 3 apresentou aderência intermediária quando comparada com as citadas e a amostra 2, que possui a maior aderência filme-filme das quatro.

Vale ressaltar as amostras das condições 6 e 7, processadas com perfil de temperatura (pT) onde a temperatura na matriz foi de 200°C que apresentaram maior uniformidade. A amostra da condição 6 ainda apresentou maior opacidade no visual, quando comparada com as outras 7. Em todas as amostras se procurou observar fenômenos de fratura, porém não foram constatados em nenhum dos filmes. Na Figura 12 podem ser visualizadas amostras das condições de processamento e suas particularidades.



Figura 13: Imagens das amostras dos filmes de diversas condições de processamento.

Foram tomadas diversas medidas de espessura dos filmes e de acordo com a Figura 13 podem ser constatadas espessuras maiores nas amostras processadas com maior velocidade de rosca e menor velocidade de bobinamento, o que já era esperado devido a maior taxa de alimentação. É prudente ressaltar também as amostras processadas com pT onde a temperatura na matriz é de 200⁰C, que apresentaram em todas as condições tendência a maior espessura quando comparadas as com o pT de temperatura na matriz de 240⁰C.

As medidas de largura foram tomadas em diversos pontos e em todos os casos esta também foi superior para as amostras com pT: 200⁰C. A premissa de que a maior taxa de alimentação de material esteja contribuindo para o aumento da largura, pode ser aplicada para as condições de pT: 240⁰C enquanto que para as de pT: 200⁰C pequenas diferenças são observadas, dificultando a análise e a interpretação.

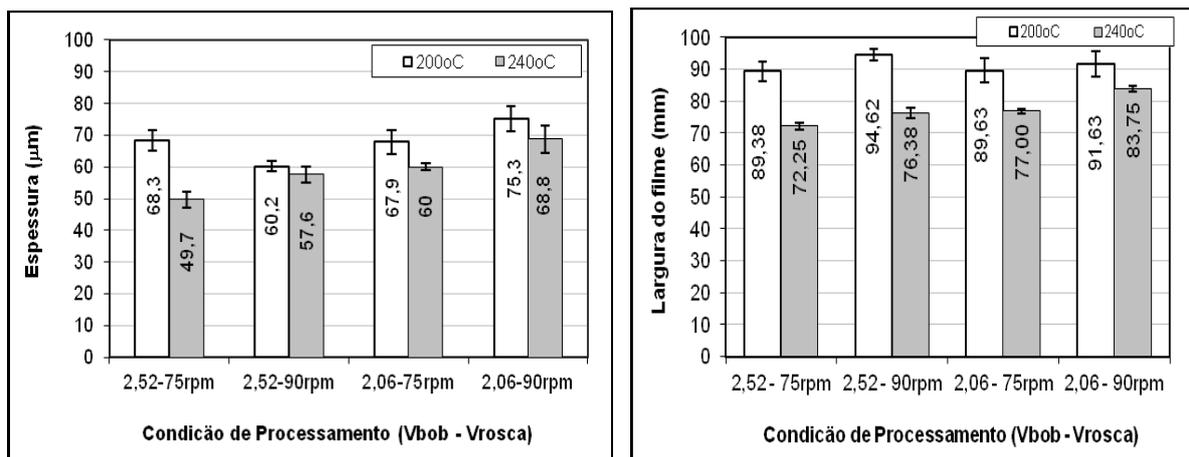


Figura 14: Espessura e largura dos filmes em função das condições de processo.

Embora constatadas espessuras maiores nas amostras processadas com maior velocidade de rosca e menor velocidade de bobinamento, houve uma discrepância da amostra com pT: 200⁰C 2,52m/min e 75 rpm. Tal incoerência possivelmente se deve ao fato da amostra ter sido a primeira a ser processada, podendo ter carregado consigo alguma história de processamento anterior do equipamento.

Outra avaliação física neste trabalho que foi obtida além dos parâmetros de estudo foi a determinação das razões de estiramento das 8 condições de processamento.

A razão de estiramento se deve principalmente a velocidade empregada no bobinamento. O resultado disso é a redução da largura do filme comparativamente a largura da matriz. Conseqüentemente a largura da matriz tem que ser maior do que a largura que foi designada para o filme [31]. A Figura abaixo mostra um esquema de como se dá esse estreitamento de largura após a saída do filme extrudado, onde m é a largura da matriz e L é a largura do filme.

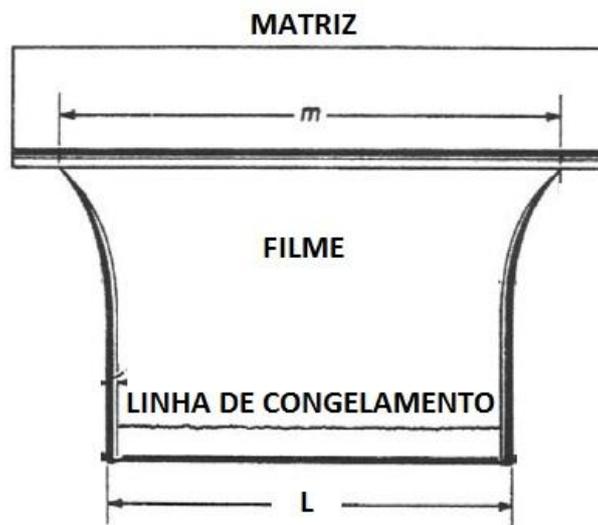


Figura 15: Parâmetros usados para cálculo de razão de estiramento [27]

Como a qualidade das bordas não é equivalente a qualidade do resto do filme, elas são normalmente aparadas em linhas industriais [31]. Conforme tabela de razões de estiramento (L/m) obtidas nesse trabalho, Tabela 5, pode-se dizer que diferentemente da hipótese de que as maiores velocidades de estiramento causariam maior razão de estiramento de maneira bastante evidente, o que ocorreu na verdade foi um aumento mais considerável dessa razão com o incremento da temperatura. A maior temperatura de saída na matriz faz com que aumente o tempo em que o material irá recuperar a sua forma invariável, ou seja, a sua forma em que suas cadeias estarão “congeladas”. A resistência ao puxamento do material mais quente acaba sendo menor e com isso ocorre o decréscimo da largura.

A razão de estiramento também foi influenciada, em menor parcela nesse caso, pela velocidade de bobinamento, seguindo a teoria de que quanto maior a velocidade de puxamento, maior será a razão de estiramento. Apenas a amostra

processada com velocidade de rosca 90 rpm a baixa temperatura não segue essa regra das demais, ou seja, diferentemente do esperado, a que apresentou maior razão de estiramento foi a amostra com menor velocidade de puxamento.

Essas diferenças observadas possivelmente se devem aos erros experimentais aliados a uma pequena variação de velocidade de bobinamento usada na proposta de estudo.

Tabela 5: Razões de estiramento para as 8 condições na matriz de 200 mm.

T = (180-200-240°C)	Largura Média do Filme (mm)	Razão de Estiramento (%)
2,52-75rpm	72,3	36,1
2,52-90rpm	76,4	38,2
2,06-75rpm	77,0	38,5
2,06-90rpm	83,8	41,9
T = (160-180-200°C)		
2,52-75rpm	89,4	44,7
2,52-90rpm	94,6	47,3
2,06-75rpm	89,6	44,8
2,06-90rpm	91,6	45,8

Na sequência dos trabalhos práticos, foi determinado a densidade das amostras das 8 condições de processamento através de picnometria segundo a norma NBR11936. Tal determinação foi realizada exclusivamente a título de comparação e estão representados na Tabela 6.

Tabela 6: Densidade das amostras correspondentes as diversas condições de processamento.

Amostra	V. rosca (rpm)	Perfil de T (°C)	V. bob. (m/min)	Densidade (g/cm³)
Cond 1	75	180-200-240	2,52	0,72
Cond 2	90	180-200-240	2,52	0,69
Cond 3	75	180-200-240	2,06	0,80
Cond 4	90	180-200-240	2,06	0,77
Cond 5	75	160-180-200	2,52	0,73
Cond 6	90	160-180-200	2,52	0,77
Cond 7	75	160-180-200	2,06	0,76
Cond 8	90	160-180-200	2,06	0,78

A temperatura e a velocidade de resfriamento dos extrusados têm uma influência significativa no resultado da análise. Se a amostra for resfriada rapidamente ela terá uma densidade menor que a resina com a qual foi feita [1].

Embora os valores de densidades encontrados nos ensaios tenham sido ligeiramente inferiores aos esperados para o PEBDL, pode-se verificar, de acordo com a tabela de densidades, que quanto maior a temperatura e o tempo de residência existe uma tendência de se verificar uma maior densidade. Tal fato não é suficiente para comprovar a possível degradação do material, mas deduzir que poderiam acontecer algumas cisões de cadeias por um excessivo tempo de exposição do material a temperatura e que isso esteja contribuindo para um aumento de densidade é uma suposição bastante coerente nesse caso, já que cadeias menores são mais facilmente empacotadas.

Condições pouco mais brandas em termos de temperatura e tempo de residência, apresentaram também tendência a valores mais elevados de densidade. Se for adotado o mesmo raciocínio e critério de anteriormente acerca da relação entre cadeias fragmentadas e aumento da densidade por empacotamento, poderia se deduzir que em vez da temperatura estar contribuindo para o rompimento das cadeias nesse caso, estaria ocorrendo uma contribuição mais significativa do cisalhamento, imposto pela maior rotação da rosca.

5.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes de polietileno são críticas para um uso final. As bases morfológicas para opacidade, por exemplo, são bastante ausentes da literatura porque as morfologias são complexas, anisotrópicas e geralmente não susceptíveis a simples modelos [6].

A Figura 15 mostra o quão mais opacas são as amostras processadas com pT: 200^oC quando comparadas com as de pT: 240^oC; e ainda observa-se com o aumento da velocidade da rosca e de bobinamento, também influenciaram no aumento da opacidade. Verificou-se que quanto maior velocidade de bobinamento aumenta o brilho, mas tal característica não pode ser observada quando se trabalha com menores velocidades de rosca e temperatura, ou seja, com menor cisalhamento.

O brilho é um fenômeno reflexivo medido num ângulo pré-determinado e em geral quanto mais lisa a superfície de um filme, maior o brilho desta. A opacidade superficial é consequência da rugosidade superficial, a qual por sua vez dependerá das condições do processo, tais como razão de estiramento, velocidade de puxamento, e das propriedades reológicas do material [2].

Estudos em torno de uma grande variedade de materiais semi-cristalinos e amorfos confirmaram que a cristalização é a causa primária da rugosidade superficial, enquanto que a elasticidade do fundido permanece como fator secundário, porém com um papel importante ainda [30].

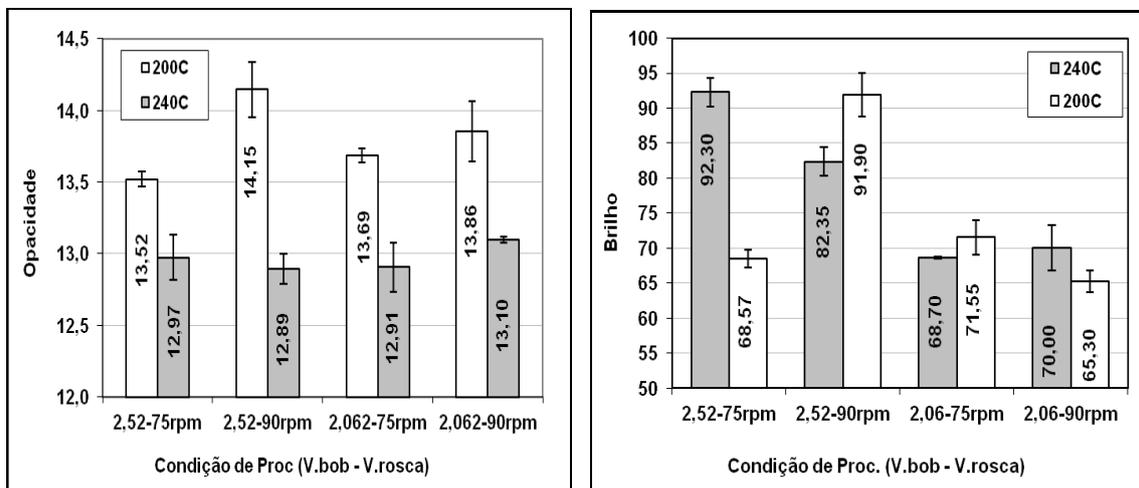


Figura 16: Opacidade e brilho dos filmes em função das condições de processo.

5.3 Propriedades colorimétricas

A Tabela 7, abaixo mostra que as amostras com pT 200°C tendem ao verde, quando comparadas com as de pT 240°C, que tenderam ao vermelho. Ainda com a mesma tabela, se pode averiguar que, apesar do grande desvio apresentado para o parâmetro b, as condições 2 e 4 apresentaram uma tendência ao azul quando comparadas com as demais do seu perfil de temperatura.

Tabela 7: Parâmetros a e b em função das condições de processamento

T = (180-200-240 ^o C)		a	Desvio	b	Desvio
Cond 1	2,52-75rpm	-1,25	0,02	-0,61	0,90
Cond 2	2,52-90rpm	-1,26	0,02	-0,71	0,02
Cond 3	2,062-75rpm	-1,26	0,10	-0,55	0,30
Cond 4	2,062-90rpm	-1,26	0,05	-0,72	0,04
T = (160-180-200 ^o C)		a	Desvio	b	Desvio
Cond 5	2,52-75rpm	-1,29	0,02	-0,63	0,92
Cond 6	2,52-90rpm	-1,27	0,02	-0,63	0,91
Cond 7	2,062-75rpm	-1,28	0,03	-0,84	0,11
Cond 8	2,062-90rpm	-1,30	0,06	-0,62	0,96

5.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são uma função da cristalinidade destes, assim como dependem da espessura, grau de orientação, módulo de elasticidade, entre outros [11]. Nesse estudo comparativo algumas considerações são pertinentes quanto a determinação do módulo elástico das oito condições de processamento. A Figura 16 mostra que as amostras longitudinais, que foram coletadas na direção da máquina (DM), apresentaram maior módulo de elasticidade do que as amostras coletadas transversalmente ao sentido do estiramento (DT).

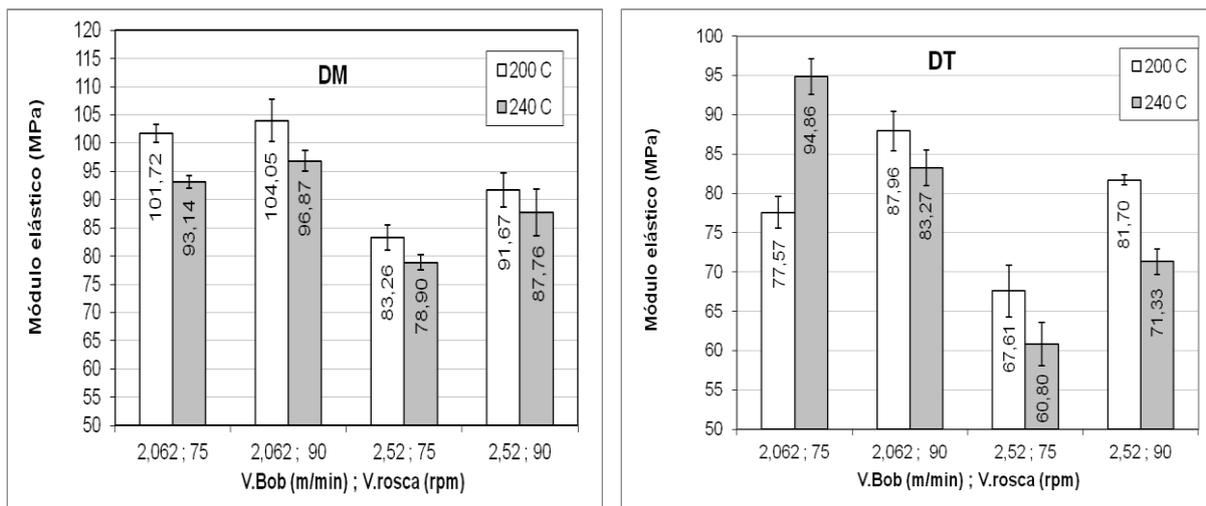


Figura 17: Módulo elástico (MPa) na direção da máquina (DM) e na direção transversal a máquina (DT)

O módulo de elasticidade é determinado pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, ou seja, regime em que a deformação é totalmente reversível e proporcional a tensão. Polímeros que apresentam alta cristalinidade, ou aqueles materiais que apresentam estruturas rígidas ou reticuladas possuem tendência a ter módulo de elasticidade (ou de Young) mais elevado [37].

No caso apresentado nesse trabalho a orientação molecular imposta pelo estiramento nos rolos puxadores promoveu um alinhamento das cadeias no sentido da máquina e isso se traduziu como aumento do módulo elástico, o que já era esperado. Outra questão interessante foi que esse alinhamento de cadeias também facilitou a formação de estruturas cristalinas, sendo que tal aspecto foi mais evidente nas amostras processadas com maiores velocidade de rosca associadas a menores velocidades de bobinamento, na qual se comprova tanto pelo aumento do módulo de elasticidade como pelo aumento do grau de cristalinidade que será mostrado na Tabela 9. O grau de cristalinidade nesse caso está atuando da mesma forma na qual atuam os entrelaçamentos moleculares, ou seja, está contribuindo para a restrição do movimento molecular.

Quando se trabalha com misturas de PEBD com PEBDL, por exemplo, não ocorre um aumento significativo de percentual de cristalinidade, porém aumenta a quantidade de cristalitos que se fundem ou se formam em temperaturas mais elevadas. Com isso as características do processamento são alteradas, assim como a estabilidade do fundido, propriedades óticas e físicas. Esses cristalitos com temperatura de fusão mais elevada não vão influenciar nos valores do módulo elástico, mas sim este será influenciado pela variação da densidade [32].

As amostras com tendência de apresentar maior densidade foram as que apresentaram maior módulo também porque possivelmente esse aumento de densidade esteja associado ao aumento de cristalinidade por empacotamento de moléculas fragmentadas, seja por estiramento, ou por efeitos de cisalhamento e temperatura, sendo que quando se comparam os resultados de módulo elástico apenas em termos de temperaturas de processamento, ocorre um aumento para as amostras processadas com perfil de temperatura de 200⁰C na saída da matriz.

Essa característica das condições processadas com perfil de temperatura de menor na saída da matriz provavelmente se associa a questão de que como a variação de temperatura entre matriz e banho usado no resfriamento pós-extrusão

foi bem menor nessa condição do que com as amostras processadas com perfil de temperatura de 240^oC na matriz, houve maior tempo das cadeias se alojarem nas posições mais estáveis enquanto estavam sendo estiradas, de tal forma que quando ocorreu o congelamento por completo estas já estavam com seus segmentos cristalinos e cadeias de ligação praticamente alinhadas por completo na direção do estiramento e contribuindo para o reforço do material.

Vale ainda ressaltar em termos dos resultados obtidos para módulo na direção transversal a máquina (DT), que houve uma discrepância da amostra processada com 2,062 m/min de velocidade de bobinamento e 75 rpm de velocidade de rosca. Esse fato pode estar aliado a maior dificuldade de fixação dos corpos de prova transversais nas garras da máquina de maneira que fosse representativa a área a ser ensaiada, pois, conforme comentado anteriormente, existiam distorções e variações de espessuras entre bordas e o centro. Procurou-se, apesar disso, testar a região mais representativa, ou seja, a região central dos corpos de prova e tentando desconsiderar o máximo possível esse efeito das bordas.

Tabela 8: Resultados do ensaio de tração das amostras (na direção longitudinal e transversal da máquina) processadas nas diversas condições.

DM								
Amostra	Tensão na Ruptura (Mpa)		Deformação na Ruptura (%)		Modulo Elástico (MPa)		Tensão no Escoamento (MPa)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
A - 240 ; 2,062 ; 75 rpm	15,60	1,17	1059,00	50,41	93,14	1,11	7,31	0,11
B - 200 ; 2,062 ; 90 rpm	17,65	2,42	1139,75	44,39	104,05	3,80	7,25	0,24
C - 240 ; 2,062 ; 90 rpm	17,31	0,81	1119,75	31,48	96,87	1,86	6,97	0,20
D - 200 ; 2,062 ; 75 rpm	11,04	2,78	861,77	89,75	101,72	1,55	7,44	0,19
E - 200 ; 2,52 ; 90 rpm	15,72	1,44	1024,87	55,06	91,67	3,01	6,48	0,33
F - 240 ; 2,52 ; 90 rpm	13,31	2,67	1013,10	62,16	87,76	4,08	6,36	0,30
G - 200 ; 2,52 ; 75 rpm	14,57	1,37	1054,02	42,26	83,26	2,21	6,23	0,26
H - 240 ; 2,52 ; 75 rpm	13,43	2,22	1049,50	103,47	78,90	1,34	5,94	0,23

DT								
Amostra	Tensão na Ruptura (Mpa)		Deformação na Ruptura (%)		Modulo Elástico (MPa)		Tensão no Escoamento (MPa)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
A - 240 ; 2,062 ; 75 rpm	16,18	3,29	1028,57	38,27	94,86	2,23	6,98	0,18
B - 200 ; 2,062 ; 90 rpm	17,18	2,79	1101,00	62,01	87,96	2,50	6,82	0,40
C - 240 ; 2,062 ; 90 rpm	15,43	2,17	1041,48	53,78	83,27	2,26	6,26	0,28
D - 200 ; 2,062 ; 75 rpm	14,62	0,45	1074,67	20,81	77,57	2,02	5,75	0,30
E - 200 ; 2,52 ; 90 rpm	13,95	1,79	1038,68	59,17	81,70	0,63	5,61	0,39
F - 240 ; 2,52 ; 90 rpm	13,98	1,06	980,96	68,60	71,33	1,61	5,87	0,18
G - 200 ; 2,52 ; 75 rpm	12,82	1,79	1033,94	85,22	67,61	3,29	5,44	0,20
H - 240 ; 2,52 ; 75 rpm	12,86	1,88	1040,75	49,00	60,80	2,75	5,36	0,26

5.5 Propriedades Térmicas

Os ensaios de calorimetria exploratória de varredura (DSC) foram realizados para a obtenção das propriedades térmicas, tais como a temperatura, entalpia de cristalização e de fusão e a através desta última a determinação do grau de cristalinidade (X_c) das amostras, obtidas no aquecimento e resfriamento. Os resultados desta razão de entalpias de fusão, obtidas no primeiro e no segundo aquecimentos, com a entalpia padrão de fusão do polímero totalmente cristalino ΔH_f^0 (140J/g) estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 9: Resultados das propriedades térmicas obtidas por DSC.

Amostras	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento		
	T_f (°c)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°c)	ΔH_c (J/g)	T_f (°c)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
Cond 3	124	65,3	46,6	110,8	71,1	124,1	72,9	52,1
Cond 8	124,3	82,2	58,7	110,7	85,3	124,5	87,6	62,6
Cond 4	124,1	81,2	58,0	111,1	88,7	124,3	89,8	64,1
Cond 7	124,2	67,8	48,4	110,6	73,7	124,3	75,5	53,9

De acordo com os dados obtidos na Tabela 9 foi possível esboçar separadamente os gráficos que contemplam os valores de grau de cristalinidade para os dois aquecimentos. Tais gráficos, representados na Figura 17, mostram que a cristalinidade aumentou de uma maneira geral quando foi executado o segundo aquecimento, possivelmente devido a uma quebra de cadeias com posterior empacotamento das mesmas, associada a essa segunda história térmica na qual o polímero foi submetido.

O aumento da densidade também pode ser facilitador na interpretação e no relacionamento com o aumento do grau de cristalinidade, tendo em vista que cadeias menores se empacotam mais facilmente e proporcionam aumento de densidade e cristalinidade. Entretanto os valores de densidades encontrados experimentalmente nesse trabalho foram ligeiramente inferiores aos esperados para o PEBDL e não podem ser correlacionados a essa propriedade com precisão.

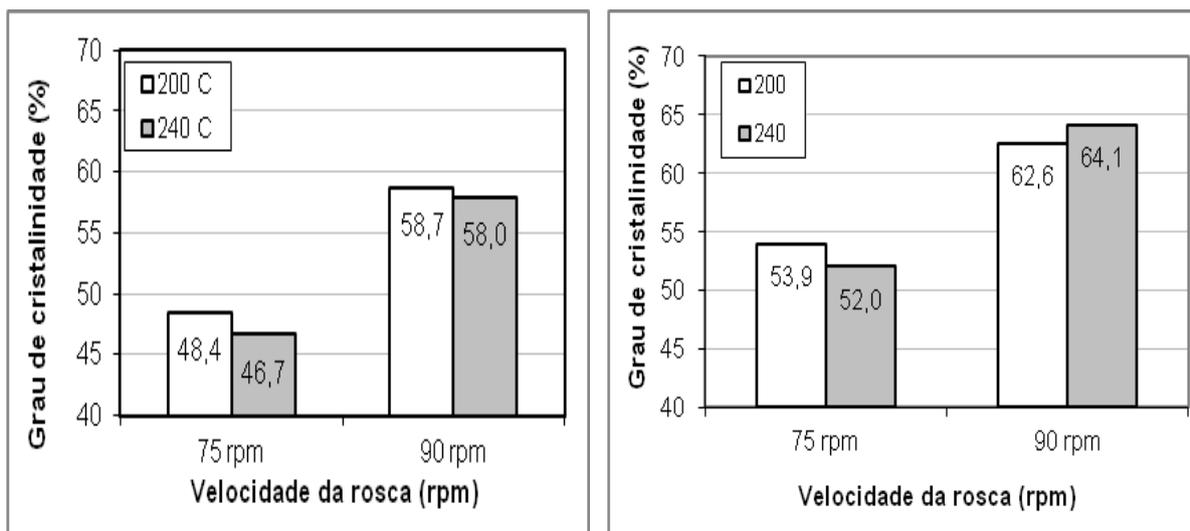


Figura 18: Grau de cristalinidade para o 1º aquecimento e para o 2º aquecimento.

Vale ainda ressaltar que as amostras que apresentaram maior grau de cristalinidade, coerentemente foram aquelas que também apresentaram maior opacidade. Materiais poliméricos muito cristalinos tornam-se semitransparentes ou até mesmo opacos, enquanto que os polímeros amorfos, ou aqueles com grau de cristalinidade muito baixo tendem a ser transparentes. A presença de inclusões

muito pequenas, ou de cristalitos, torna o material semitransparente, pois estas partículas atuam espalhando a luz [37].

Outra hipótese para o espalhamento da luz e consequente aumento de opacidade no caso em estudo, pode estar associada a quebra das cadeias causada por um possível início de degradação térmica do material. No entanto, somente estudos mais aplicados acerca desse aspecto podem constatar, ou não, tal hipótese.

6 CONCLUSÕES

As diferenças de espessura entre bordas e centro, que foi perceptível ao toque em todos os casos, possivelmente se deve as condições de matriz plana, ou seja, uma possível descentralização da mesma. O fato das amostras com pT: 200^oC apresentarem maior largura e espessura foi devido a que a menor temperatura a viscosidade aumenta e portanto flui mais lentamente.

O fato das amostras do pT: 200^oC serem mais opacas foi atribuído ao fato de possuírem maior espessura em média, quando comparadas as de pT: 240^oC, enquanto que o fato das amostras 2 e 4 possuírem tendência ao azul não elimina a chance de degradação, pois a cor, apesar de ser sintoma de possível degradação, não é o único fator de influência, outros testes seriam necessários para com isso constatar a perda de massa molar, se fosse o caso.

O alinhamento de cadeias de uma maneira geral induzido pelo estiramento facilitou a formação de estruturas cristalinas, aumentando o módulo de elasticidade assim como o grau de cristalinidade, como já era esperado de certa forma.

Os resultados como um todo, comprovam e apontam que filmes planos de PEBDL podem trazer consigo muitas características de interesse na indústria devido a gama de propriedades desse material, e com a variação das condições de processamento essas características podem servir para multiplicar ainda mais, de maneira bastante promissora, a aplicabilidade desse material nos mais diversos setores.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para aprimorar este estudo se poderia avaliar nos filmes de PEBDL, em termos de propriedades mecânicas, a resistência a perfuração, a resistência a propagação do rasgo e ainda a resistência ao impacto por queda de dardo.

Promover estudos de avaliação de viscosidade aparente com o emprego da técnica de reometria capilar.

Avaliar a morfologia da superfície das amostras pelo uso da técnica de microscopia ótica e também pelo uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para obter uma maior resolução.

Fazer o estudo comparativo entre o filme plano de PEBDL e o filme tubular, submetidos a condições de processamento semelhantes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROMAN, A. Polietileno PEBD: processos de transformação. São Paulo: Érica, 1997
2. GUERRINI, L. M.; PAULIN F°, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, SP, Brasil, vol. 14, nº 1, p. 38-45, 2004.
3. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
4. MARTINS, R.S; MARQUES, M.F.V.; Polietileno. UFRJ/IMA, Rio de Janeiro-RJ: 5ª Semana de Polímeros. Outubro de 2011
5. STRAPASSON, R; PEREIRA, M. F. R.; SYDENSTRICKER. H. D.; AMICO S. C., Análise da Influência de Múltiplas extrusões nas propriedades do Polipropileno. In XV COBEQ - Engenharia química e o crescimento sustentável. II congresso brasileiro de termodinâmica aplicada – CBTERMO, Curitiba, PR, 2004.
6. BAFNA, B.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; SKILLAS, G.; SUKUMARAN, S., Optical Properties and Orientation in Polyethylene Blown Films, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, 2001
7. CALLISTER, William D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Utah: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
8. PADILHA, G. M. A.; BOMTEMPO, J. V. A inserção dos transformadores de plásticos na cadeia produtiva de produtos plásticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 9, nº 3, p. 86-91, 1999.
9. AZEVEDO, J.S.G. Petroquímica. In: 26ª Reunião Anual da APLA – Associação petroquímica e química latino-americana. Rio de Janeiro, 2006.
10. FORLIN, F. J; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.
11. HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Munich: Hanser Gardner, 2000.
12. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
13. BRYDSON, J.A.; *Plastic Materials*. Butterworth-Heinemann, 6ed. Boston: 1995.
14. BOHN, L. & FLEIBNER, M.; Quando é vantajoso usar as poliolefinas metalocênicas. *Plástico industrial*, p104-110, Julho, 2000.
15. SASAKI, T; EBARA, T; JOHOJI, H. *KKnew Materials from New Catalysts. Polymers for Advanced Technologies*, Vol.4, p406-414, 1992.

16. ABRAHAM, D; GEORGE, K.E; FRANCIS, D.J; Rheological Characterization of Blends of Low Density with Linear Low Density Polyethylene Using a Torque Rheometer. *European Polymer Journal*, Vol.26, N^o2, P197-200, 1990.
17. DOMININGHAUS, H.; *Plastics for engineers: materials, properties, applications*. Munich: Hanser, 1993
18. BLITZ, J.P, MCFADDIN, D.C. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, p. 13, 1994.
19. AKCELRUD, L; *Fundamentos da ciência dos Polímeros*. Manole Ltda: 2007
20. Comportamento físico-mecânico de um polímero em função da sua massa molecular e das suas temperaturas T_g e T_m: www3.fsa.br/localuser/materiais. Acesso em 4/11/2012
21. YOUNG, R.J.; LOVELL P.A.; *Introduction to Polymers*. 2^aed. London: Chapman & Hall, 1991
22. MORTON-JONES, D.H.; *Polymer Processing*. London: Chapman & Hall, 1989
23. CHARRIER, J.M. *Polymeric materials and processing*. New York, USA: Hansen Publishers, 1990.
24. JÄCKER, M. Modificações nos canais de roscas cônicas tornam extrusoras mais produtivas. *Plástico Industrial*, São Paulo, Aranda Editora, Ano IV - N^o 47, p. 88-91, jul. 2002.
25. POTENTE, H.; THÜMEN, A.; PREUSS, T.; KRETSCHMER, K. Simulação de torque: um recurso para aproveitar de modo eficiente o potencial de extrusoras. *Plástico Industrial*, São Paulo, Aranda Editora, Ano IX - N^o 98, p. 42-49, out. 2006.
26. PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. *Polymer Engineering Principles: properties, processes, tests for design*. Munich: Hanser Gardner, 1993.
27. ROSATO, D.V; ROSATO, D.V; ROSATO, M.V. *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*; Elsevier: 2004
28. MANRICH, S; *Processamento de Termoplásticos*, Artliber, 2005
29. BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V., Degradação de Polipropileno durante múltiplas extrusões. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, SP vol. 10, n^o 2, p. 90-99, 2000.
30. ANDREASSEN, E.; LARSEN, A.; NORD-VARHAUG, K.; SKAR, M.; OYSAED, H., Haze of Polyethylene Films – Effects of Material Parameters and Clarifying Agents. *Polymer Engineering and Science*, May 2002, V.42, N^o5.
31. GILES, H.F; WAGNER, J.R; III MOUNT, E.M. *Extrusion: The Definitive Processing Guide And Handbook*. William Andrew INC: 2005
32. BECKER, M.R; *Preparação e avaliação das propriedades de misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade*. Tese de mestrado, UFRGS, 2002.
33. MAIER, C.; CALAFUT, T; *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew INC: 1998.

34. Aplicações do PEBDL: www.braskem.com.br Acesso em 29/10/2012
35. SANCHEZ, E; FELISBERTI, M. Degradação Fotooxidativa do ASA. IN: V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, São Paulo. Anais do V Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 1999. V.1. p. 465-469.
36. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.366p.
37. MANO, E.B; Polímeros como Materiais de Engenharia. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1991.
38. FAZENDA, J.M.R; Tintas e Vernizes. São Paulo: Abrafati, 1995