



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo da Permeabilidade em Filmes de Polietileno Verde

*Autor: André Luiz Flores Soares*

*Orientadores: Isabel Cristina Tessaro (UFRGS/DEQUI)*

*Fernando Costa Almada (Braskem)*

Porto Alegre, julho de 12

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos	3
2.1 Polietileno	3
2.2 Polietileno Verde	3
2.3 Polietileno para embalagens de alimentos	5
2.4 Propriedades de Barreira	5
2.5 Transporte dos gases e vapores através da matriz polimérica	6
2.6 Fatores que influenciam na permeabilidade	7
2.6.1 Características do polímero	7
2.6.2 Penetrante	7
2.6.3 Fatores externos	8
2.7 Processo de extrusão	8
2.7.1 Processo de extrusão de filme tubular de polietileno	9
2.7.2 Controle do processo de extrusão	12
2.7.3 Co-extrusão de filmes	13
2.8 Considerações sobre a revisão bibliográfica	14
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Escolha das resinas	15
3.1.1 PE de baixa densidade linear	15
3.1.2 PE de alta densidade	16
3.2 Extrusão das amostras	16
3.2.1 Filme de baixa densidade linear	16
3.2.2 Filmes de alta densidade	17
3.3 Medidas de fluxo permeado	18
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Baixa densidade Linear	19
4.2 Alta densidade	21
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	24
6 Referências	25
Anexos	26
Parâmetros de extrusão dos filmes de SLL 118	26
Parâmetros de extrusão dos filmes de SLH 118	27

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, Antônio e Carla, ao meu irmão e melhor amigo, Caio e ao tio Fernando por todo apoio e incentivo nesses anos de graduação.

Aos meus orientadores, Isabel e Fernando, pela ajuda e pelos conselhos durante a realização deste trabalho.

À Braskem e ao Centro de Inovação e Tecnologia da empresa pelo uso dos laboratórios para confecção das amostras e análises.

À Le, pelo apoio, amor e carinho.

Aos meus amigos de longa data, a galera do Beco, que há anos me proporcionam momentos de alegria, seja em Arambaré, Porto Alegre ou qualquer outra cidade. Vocês são minha segunda família.

Aos amigos que fiz durante a graduação. São amigos que levarei para a vida toda.

E por fim, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia Química, pelo ensino de grande qualidade.

## Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos parâmetros de extrusão na permeabilidade a vapor d'água e oxigênio em filmes de polietileno verde. A motivação para esse estudo é que a indústria de alimentos exige que embalagens tenham boas propriedades de barreira, para que o produto mantenha a qualidade e as características desejadas. O PE verde foi escolhido, pois é uma boa alternativa na substituição do tradicional PE petroquímico, que além de manter todas as propriedades do polietileno tradicional, possui um grande apelo de sustentabilidade.

Neste trabalho foi feita uma revisão sobre Polietileno e suas aplicações, focando mais na aplicação para embalagem de alimentos e também, uma revisão sobre o fenômeno de transporte de gases através de um filme, bem como os mecanismos de transporte e os fatores que influenciam esse fenômeno e uma revisão sobre o processo de extrusão de filmes.

Para este trabalho foram escolhidas inicialmente cinco resinas para a confecção das amostras, sendo duas de polietileno de baixa densidade linear e três de polietileno de alta densidade e os parâmetros de extrusão variados foram espessura do filme, razão de sopro e altura da linha de neve. Devido a problemas na extrusora, as amostras de filmes de polietileno de alta densidade não ficaram prontas em tempo hábil para serem incluídas nesse trabalho, então, buscou-se na literatura informações para explicar o comportamento esperado para estas amostras.

Para as amostras de filmes de polietileno de baixa densidade linear, a espessura teve a maior influência, tendo uma relação inversamente proporcional com a permeabilidade. O esperado era que razão de sopro e altura da linha de neve também tivessem uma relação inversamente proporcional, mas isso não foi verificado em todos os casos. Comparando as duas resinas não foi verificado nenhuma grande diferença nos resultados de permeabilidade, visto que são muito parecidas.

Buscando na literatura o comportamento esperado para as resinas de alta densidade, foi visto que todas as variáveis teriam uma relação inversamente proporcional com a permeabilidade, sendo a espessura do filme a variável com maior efeito.

Por fim, comparando as resinas de alta densidade com as de baixa densidade linear, seria esperado que as de alta tivessem melhores propriedades de barreira que as lineares.

## Lista de Figuras

Figura 1: Cadeia produtiva do polietileno verde.....	4
Figura 2: Esquema de um processo de extrusão de filme tubular.....	11
Figura 3: Perfil do balão de PEAD.....	12
Figura 4: Propriedades da resina SLL 118.....	15
Figura 5: Propriedades da resina SLH 118.....	16
Figura 6: WVTR como função da razão de sopro e da linha de neve (TODD; 2003).....	22
Figura 7: Efeito da espessura na propriedade de barreira (TODD; 2003).....	22
Figura 8: WVTR como função do índice de fluidez e da taxa de fluidez (TODD; 2003). ....	23
Figura 9: Relação WVTR/Densidade (TODD; 2003).....	23

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Variação dos parâmetros de extrusão dos filmes de baixa densidade linear. ....	17
Tabela 2: Amostras extrudadas para cada uma das resinas. ....	17
Tabela 3: Variação dos parâmetros de extrusão dos filmes de alta densidade.....	17
Tabela 4: Medidas de fluxo mássico de vapor d'água para o grade SLL 118 .....	19
Tabela 5: Efeitos das variáveis nas medidas de WVTR dos filmes de SLL 118. ....	19
Tabela 6: Medidas de fluxo volumétrico de oxigênio para o grade SLL 118. ....	19
Tabela 7: Efeitos das variáveis nas medidas de OTR dos filmes de SLL 118. ....	19
Tabela 8 : Medidas de fluxo mássico de vapor d'água para o grade SLH 118. ....	20
Tabela 9: Efeitos das variáveis nas medidas de WVTR dos filmes de SLH 118. ....	20
Tabela 10: Medidas de fluxo volumétrico de oxigênio para o grade SLH 118.....	21
Tabela 11: Efeitos das variáveis nas medidas de OTR dos filmes de SLH 118.....	21

## 1 Introdução

A principal função de uma embalagem de alimento é proteger o produto, mantendo sua qualidade e suas características. Isto é, manter seus aromas, sabores, manter o aspecto crocante no caso de alguns alimentos, evitar sua oxidação e garantir que o produto seja consumível durante o prazo de validade indicado pelo produtor.

Nos últimos tempos, as embalagens plásticas têm tomado o lugar de outros tipos de embalagens, como metálicas, vidro e outras. Isso se deve a uma série de vantagens que elas apresentam, tais como leveza, maior segurança, flexibilidade de design, altamente reciclável entre outras. Porém, para que esse tipo de embalagem possa ser usado, deve ter propriedades que preservem as características desejadas do produto.

Uma das propriedades que pode vir a interferir na qualidade do produto é a barreira à passagem de gases. A embalagem deve ter boa barreira para evitar a passagem de vapor d'água (que ocasiona perda de crocância), passagem de oxigênio (que ocasiona oxidação do produto) e de outros gases (perda de aromas pelo produto). Essas propriedades de barreira dependem das características do polímero e dos parâmetros de processamento da embalagem.

Outra mudança que vem acontecendo nos últimos anos é a grande preocupação com o meio ambiente, o que tem levado muitas empresas a adotarem medidas de sustentabilidade. Uma dessas medidas é a substituição dos tradicionais polímeros originados de fontes petroquímicas por biopolímeros que se originam em fontes renováveis.

Entre esses biopolímeros de fontes renováveis destaca-se o Polietileno Verde, que tem origem na desidratação do etanol extraído da cana-de-açúcar e que, durante sua produção captura cerca de 2,5 toneladas de gás carbônico para cada tonelada de PE produzida. Outra grande vantagem do PE verde, é que ele apresenta todas as propriedades do polietileno petroquímico. Por esse motivo as resinas escolhidas para o estudo são de PE verde.

As resinas utilizadas nesse trabalho foram produzidas pela Braskem, bem como o processamento dos filmes e os testes de permeabilidade das amostras foram conduzidos nos laboratórios do centro de tecnologia e inovação da empresa. A Braskem é líder das Américas na produção de resinas termoplásticas e líder mundial na produção de biopolímeros.

O Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da empresa é o maior e mais moderno da América Latina, e é onde a empresa desenvolve novas patentes e apoia seus clientes em relação à aplicação das resinas no mercado. O centro conta com diversos laboratórios, plantas piloto e pesquisadores com mestrado e doutorado.

A empresa inaugurou, em setembro de 2010, a unidade industrial para produção anual de 200 mil toneladas de eteno verde, derivado do etanol, transformado em volume equivalente de polietileno verde. Também divulgou o projeto de construção de uma planta de propeno verde para a produção de polipropileno de origem renovável. O projeto, previsto para 2013, produzirá pelo menos 30 mil toneladas por ano.

Este trabalho tem como objetivo estudar como as características do polímero e do processo influenciam nas propriedades de barreira em filmes de polietileno verde, através da escolha de resinas diferentes para a preparação das amostras e a variação dos parâmetros de extrusão no processamento dessas embalagens.

## 2 Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

### 2.1 Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero termoplástico de cadeias longas, produzido pela combinação do monômero eteno. Foi sintetizado pela primeira vez pelo alemão Hans Von Pechman, que o preparou acidentalmente ao aquecer o diazometano. Naquela época, o pó branco e ceroso foi caracterizado como sendo uma sequência de CH<sub>2</sub> e denominado de polimetileno.

A primeira síntese de PE que resultou em produto industrial aconteceu em 1933, novamente por acidente, quando uma mistura de eteno e benzaldeído sob pressão elevadíssima resultou na formação de um pó branco ceroso. O processo de produção de PE de baixa densidade (PEBD) tornou-se industrial em 1939. (MALPASS; 2010).

A partir disso, os avanços na produção de polietileno se concentram na síntese de catalisadores que promovem o processo de polimerização em temperaturas e pressões mais baixas, dando destaque para os catalisadores Phillips e Ziegler-Natta que possibilitaram a produção de PE de alta densidade (PEAD). (MALPASS; 2010).

Os processos de produção de polietileno podem se dar de diversas formas. Existem processos de alta pressão, onde são produzidos o PE de baixa densidade e o PE de média densidade (PEMD), caracterizados por um alto grau de ramificações longas e curtas ao longo da cadeia principal. O PEBD pode ser aplicado em embalagens industriais e agrícolas, embalagens de alimentos e frascos para produtos farmacêuticos e hospitalares. O PEMD é comum na utilização em peças produzidas por rotomoldagem, como reservatórios e brinquedos.

Há também processos de baixa pressão que fazem uso do catalisador Ziegler-Natta, onde são produzidos o PE de alta densidade e o PE de baixa densidade linear (PEBDL) e PE de média densidade com um menor número de ramificações e cujo comprimento depende do comonômero empregado. O PEAD é utilizado para fabricação de frascos, filmes e até mesmo na produção de tanques de combustível. O PEBDL encontra aplicação em embalagens de aves resfriadas ou congeladas, sacaria industrial, etc. (MALPASS; 2010).

É possível se obter também PE de ultra alto peso molecular (PEUAPM), que proporciona excelentes propriedades mecânicas, tais como alta resistência ao desgaste por abrasão, o PE de ultra baixa densidade, que apresenta melhor processamento boas propriedades ópticas em relação ao PEBD.

O Polietileno é economicamente competitivo com outros materiais, flexível, tem grande durabilidade e resistência química, por isso é o polímero mais utilizado hoje em dia e encontra aplicações em diversas áreas. (MALPASS; 2010).

### 2.2 Polietileno Verde

O polietileno verde é um biopolímero que se origina do etanol extraído da cana de açúcar. Ele possui todas as características do polietileno petroquímico, é reciclável, além

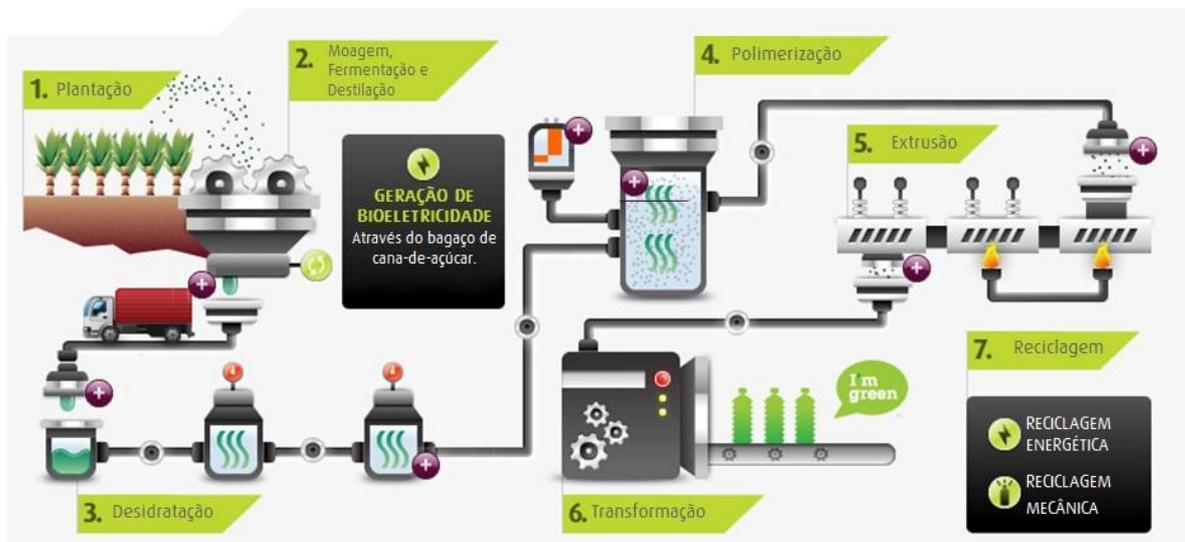
de remover da atmosfera, 2,5 toneladas de gás carbônico para cada tonelada de PE produzida. (PRODUTOS VERDES, 2012).

É importante ressaltar que o PE verde não é um polímero biodegradável. Polímero biodegradável é o material no qual a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumido em semanas ou meses em condições favoráveis de degradação. Esses polímeros biodegradáveis podem ser de fontes naturais ou petroquímicas. (BRITO *et al*; 2011).

O processo de fabricação do PE verde começa na plantação da cana de açúcar, que quando colhida vai para uma usina, onde passa por processos de moagem, fermentação e destilação a fim de se extrair o etanol da cana. A seguir o etanol passa por um processo de desidratação, onde a molécula do álcool ao perder uma molécula de água, transformando-se em eteno.

A partir disso, o processo segue da mesma forma que o polietileno petroquímico. O eteno segue para um reator de polimerização (processo Slurry ou Spherilene), depois o polímero em pó vai para uma extrusora onde é peletizado e temos o polietileno verde pronto para ser comercializado. A Figura 1 mostra um esquema simplificado da cadeia produtiva do polietileno verde.

Figura 1: Cadeia produtiva do polietileno verde (BRASKEM).



Como o PE verde tem as mesmas propriedades do petroquímico, para identificar qual é qual, é necessário quantificar o teor de carbono 14. O carbono 14 ( $C-14$ ) é um isótopo radioativo natural do carbono e apresenta essa numeração, pois apresenta número de massa 14 (6 prótons e 8 nêutrons). Reagindo com o oxigênio do ar forma dióxido de carbono ( $C^{14}O_2$ ), cuja quantidade permanece constante na atmosfera. Este  $C^{14}O_2$ , juntamente com o  $C^{12}O_2$  normal, é absorvido pelos animais e vegetais sendo, através de mecanismos metabólicos, incorporados à estrutura destes organismos.

Enquanto o animal ou vegetal permanecer vivo a relação quantitativa entre o carbono-14 e o carbono-12 permanece constante. A partir da morte do ser vivo, a quantidade de C-14 existente em um tecido orgânico se dividirá pela metade a cada 5 730

anos. Cerca de 50 mil anos depois, esta quantidade começa a ser pequena demais para uma datação precisa. (CARBONO 14, 2012).

O polietileno petroquímico vem do petróleo, e, portanto, é um combustível fóssil de milhões de anos, a quantidade de carbono 14 é infinitamente menor do que o no etanol extraído da cana de açúcar, dessa maneira é possível provar que o PE verde foi produzido a partir de uma fonte renovável. O teste que quantifica o teor de carbono 14 segue a norma ASTM D 6866 e o teor mínimo garantido pelo fabricante pode variar de 84% a 96% dependendo se a resina é homopolímero ou copolímero e também de qual comonômero é utilizado, visto que o comonômero é de fonte petroquímica.

### 2.3 Polietileno para embalagens de alimentos

O polietileno é o polímero mais utilizado hoje no mundo, e encontra aplicação em diversas áreas, como na indústria farmacêutica, indústria automotiva, indústria de cosméticos, indústria alimentícia, entre outras. Para atender a essas aplicações, pode ser processado de diversas formas, por extrusão, injeção, sopro, rotomoldagem, etc.

Na indústria alimentícia o polietileno pode ser soprado para formar frascos, injetado para a fabricação de tampas e também extrudado para fazer filmes que serão utilizados na confecção de embalagens.

Para que o polietileno possa ser usado como embalagem de alimentos, ele deve ter uma série de propriedades que garantam a integridade do produto. Deve ser resistente, evitar a migração de voláteis para o produto, não absorver aromas desejáveis do produto, ter boa barreira contra gases, etc.

Junto com a migração de voláteis, a permeabilidade de gases como oxigênio e vapor d'água é um dos fenômenos que pode modificar a qualidade do produto até ele chegar ao consumidor final. A seguir, serão apresentados e discutidos o que são essas propriedades de barreira, como se dá o transporte dos gases através do filme e alguns fatores que têm influência sobre esse fenômeno. (OS PLÁSTICOS; TRIBST *et al*; 2010).

### 2.4 Propriedades de Barreira

A barreira dos materiais é a habilidade de restringir a passagem de gases, vapores e líquidos orgânicos através de suas fronteiras. Filmes plásticos, folhas de metal, tecidos e outros materiais são produzidos a fim de se obter uma camada de barreira que seja eficiente e economicamente viável, e dentre estes, os materiais poliméricos são os mais utilizados por causa de suas propriedades superiores e baixo custo. (MCKEEN, 2012).

A permeabilidade ou a taxa de transmissão de vapores e gases através de uma barreira polimérica é dependente de dois fatores: da solubilidade do gás ou vapor e da taxa de difusão através da barreira. A solubilidade depende da relação entre a molécula permeada e o polímero, e a taxa de difusão, por sua vez, depende do tamanho da molécula permeada e da configuração estrutural da barreira. Os gases e vapores mais estudados são oxigênio, vapor d'água, gás carbônico e nitrogênio. (MCKEEN, 2012).

A taxa de transmissão de oxigênio, OTR (oxygen transmission rate) é usualmente dada em centímetros cúbicos de gás que passam por um metro quadrado de filme num período de 24 horas quando a diferença de pressão entre as duas superfícies do filme é de uma atmosfera. A taxa de transmissão de vapor d'água, WVTR (water vapor transmission rate) é dada em gramas de água que passam através de uma determinada área do material em um determinado tempo. (MCKEEN, 2012).

A permeação desses vapores ou gases através da matriz polimérica ocorre da seguinte forma:

- 1) sorção do gás ou vapor pelo polímero;
- 2) difusão através da matriz polimérica;
- 3) dessorção na outra superfície e evaporação.

## 2.5 Transporte dos gases e vapores através da matriz polimérica

O transporte através do polímero é usualmente visto como uma combinação de dois processos, a solução e a difusão. O gás permeado primeiro se dissolve na camada superior do filme polimérico e, então, acontece a difusão molecular até a superfície inferior do filme, onde o gás evapora para o exterior novamente. (CHIELLINI, 2008).

O mecanismo da solução-difusão pode ser descrito em termos dos coeficientes de difusão (D), solução (S) e permeabilidade (P), de acordo com a Equação 1.

$$P = D \times S \quad (1)$$

O coeficiente de permeabilidade (P) deriva da aplicação da lei de Henry da solubilidade na primeira lei de Fick da difusão, como visto nas Equações 2a (definição de fluxo), 2b (primeira Lei de Fick) e 2c (combinação da Eq 2b com a isoterma de Henry  $c=pS$ ).

$$J = \frac{q}{At} \quad (2a)$$

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2b)$$

$$J = D \frac{S \Delta p}{l} \quad (2c)$$

onde q é a quantidade de substância expressa em massa para o fluido condensado ou volume de gás permeado, A é a área superficial, t o tempo de permeação, D é o coeficiente de difusão,  $\frac{\delta c}{\delta x}$  é o gradiente de concentração, S é o coeficiente de sorção, p é a pressão parcial do permeante e l é a espessura do filme.

A permeabilidade (P) é expressa conforme a Equação 3:

$$P = DS = \frac{ql}{At\Delta p} \quad (3)$$

O coeficiente de solubilidade (S) é um parâmetro de natureza termodinâmica é definido como a taxa da concentração de equilíbrio do permeado dissolvido no polímero à sua pressão parcial (p) na fase gasosa (lei de Henry). Nos polímeros, a lei de Henry é geralmente obedecida quando se tem baixas concentrações de permeado, ou seja, quando S independe da concentração (ou da pressão parcial) (CHIELLINI, 2008).

O coeficiente de difusão representa a habilidade média do permeado absorvido de se mover através das cadeias poliméricas e é determinado a partir da primeira lei de Fick da difusão, isto é, o fluxo de permeado J é proporcional ao gradiente local de concentração (c) através da espessura do filme polimérico (l) (CHIELLINI, 2008).

## 2.6 Fatores que influenciam na permeabilidade

A permeabilidade pode ser influenciada por diversos fatores, como as características do polímero, o vapor ou gás penetrante e até mesmo pelo ambiente externo (MCKEEN, 2012). A seguir estes aspectos serão abordados.

### 2.6.1 Características do polímero

As características do polímero que afetam a permeabilidade são a organização molecular do polímero, propriedades como o tamanho da cadeia, o grau de cristalinidade e a polaridade devem ser consideradas. Outros fatores como presença de aditivos e propriedades de processamento também têm efeito na permeabilidade.

A cristalinidade é um fator importante porque os cristalitos são impermeáveis. Dessa forma, o permeado deve buscar regiões amorfas a fim de penetrar no material, portanto, um baixo grau de cristalinidade vai permitir uma alta permeabilidade. O polímero com um alto grau de cristalinidade vai ter uma baixa permeabilidade, e assim será uma ótima barreira. Uma maior orientação molecular também diminui a permeabilidade, pois torna mais difícil o caminho do permeado. Um aumento da densidade também diminui a permeabilidade.

Interações físicas entre o penetrante e o material, tais como formação de ligações de hidrogênio ou interações polares entre grupos funcionais podem diminuir a permeabilidade (MCKEEN, 2012).

### 2.6.2 Penetrante

A permeabilidade depende da natureza do penetrante. A taxa de passagem de uma substância penetrante através de uma matriz polimérica é governada pela solubilidade da mesma no polímero e a relação entre o tamanho da molécula penetrante e os interstícios do polímero.

O tipo de penetrante também é importante uma vez que para um gás o polímero pode ter alta permeabilidade e para outro pode ter baixa permeabilidade, como por exemplo, polímeros polares que são excelentes barreiras para gases, porém são ruins para o vapor d'água (MCKEEN, 2012).

A taxa de permeação do gás penetrante é inversamente proporcional ao seu tamanho. Ela também depende da facilidade de condensação do gás e da afinidade do

mesmo com o material. Um penetrante que é facilmente solúvel vai ocasionar um inchamento do polímero, resultando em um aumento no coeficiente de permeabilidade. Já um penetrante menos solúvel vai ser bloqueado e a permeabilidade não será afetada.

### 2.6.3 Fatores externos

O ambiente externo pode afetar fortemente a permeabilidade. A taxa de permeação é afetada pela temperatura, umidade e pressão.

#### 2.6.3.1 Temperatura

A temperatura afeta a permeabilidade de acordo com a relação de Arrhenius, aumentando de 30 a 50 % a cada 5°C de aumento na temperatura. A temperatura pode afetar a equação de transporte (Equação 2) de duas maneiras: uma em relação ao coeficiente de permeabilidade que é diretamente afetado pelas mudanças de temperatura e, outra em relação à diferença de pressão parcial (MCKEEN, 2012).

#### 2.6.3.2 Umidade

A água absorvida tem um efeito plastificante em alguns materiais de barreira e pode ocasionar um aumento da permeabilidade. Polímeros polares perdem suas propriedades de barreira quando plastificados por água ou expostos à alta umidade. Por outro lado, a difusão de água em alguns materiais é dependente da concentração e a taxa de transmissão de vapor d'água é dependente da umidade relativa diferencial. Ainda, a umidade relativa do ambiente de teste deve ser conhecida para se fazer uma interpretação correta das medidas de fluxo permeado (MCKEEN, 2012).

#### 2.6.3.3 Pressão

Gases a pressões próximas ao padrão obedecem a lei de Henry em proporcionalidade e seu coeficiente de solubilidade é proporcional à pressão parcial do gás. Como resultado disso, a taxa de permeação independe da pressão.

A lei de Henry em proporcionalidade é verdadeira para gases que se tornam líquidos longe das condições padrão de temperatura e pressão (oxigênio, gás carbônico). Já vapores que se tornam líquidos próximos a essas condições, não obedecem à lei de Henry. A permeabilidade para esses gases nos polímeros deve ser proporcional à diferença de pressão através da barreira (MCKEEN, 2012).

## 2.7 Processo de extrusão

A extrusão pode ser definida como um processo contínuo em que um polímero no estado fundido é forçado através de uma matriz transformando-se em uma peça contínua ou tendo um formato contínuo.

A designação de filme é atribuída a qualquer lâmina flexível com espessura normalmente compreendida entre 5 e 250  $\mu\text{m}$ , obtida por processos de extrusão de resinas termoplásticas entre as quais estão os polietilenos.

Os filmes de polietileno são obtidos em linhas de produção com características apropriadas, constituídas das seguintes unidades básicas: extrusora (transporte, fusão e homogeneização da resina), matriz (conformação da resina fundida proveniente da

extrusora), unidade de resfriamento (resfriamento da resina fundida que emerge da matriz para formar o filme), unidade de arraste (arraste do filme em condições adequadas para o bobinamento) e unidade de bobinamento (bobinamento do filme).

O processo de extrusão pode ser identificado pela geometria da matriz de extrusão. Se a matriz for circular, o processo é denominado de extrusão de filme tubular, pois o material que emerge da matriz é resfriado em formato de tubo. Se a matriz é plana, é denominado de filme plano, pois o material que sai da matriz é resfriado no formato de uma lâmina.

### *2.7.1 Processo de extrusão de filme tubular de polietileno*

O processo de extrusão de filme tubular representa o maior volume de filmes de polietileno produzidos no mundo. A supremacia deste processo sobre o de filme plano se deve principalmente ao menor custo de uma linha de produção de filme soprado, à maior flexibilidade do equipamento em relação a mudanças na largura dos filmes produzidos e às propriedades mecânicas superiores devido à distribuição homogênea da orientação molecular, comparativamente ao processo de filme plano.

Essa orientação molecular homogênea é decorrente da possibilidade de ajuste do estiramento do filme no sentido de extrusão e no sentido transversal à extrusão, enquanto que nos filmes planos só há a possibilidade de ajuste no sentido de extrusão. Tanto para os filmes soprados quanto para os filmes planos pode-se executar uma reorientação molecular, numa etapa posterior à primeira orientação.

No processo de extrusão de filme tubular, a saída do material fundido da matriz para formar o balão pode ser de três formas: horizontal, vertical descendente e vertical ascendente. A extrusão vertical ascendente é a mais utilizada para obtenção de filmes de polietileno. Os equipamentos que compõem uma linha de produção de filme soprado estão brevemente descritos a seguir.

#### *2.7.1.1 Extrusora*

A extrusora é um conjunto constituído por um motor e um cilindro metálico dotado de sistema de aquecimento e resfriamento para ajuste de temperatura do processo. No interior do cilindro está a rosca de extrusão que, acionada pelo motor, permite o transporte contínuo do granulado, que é alimentado através de uma abertura no cilindro, sua transformação em massa fundida e o seu transporte até a matriz.

As principais características exigidas de uma extrusora são: produtividade elevada e constante no decorrer do tempo; promover temperatura adequada, uniforme em todos os pontos e constante ao longo do tempo; homogeneizar a massa fundida e possibilitar que a qualidade se mantenha ao longo do processo. (CANTOR, 2006).

Os principais componentes de uma extrusora estão apresentados a seguir.

- Motor: responsável pela rotação da rosca.
- Cilindro: dividido em zona de alimentação, região por onde os pellets são introduzidos e um número variável de zonas de aquecimento, onde se dará a fusão completa do polímero.

- Rosca: tem como função transportar o granulado contido no funil de alimentação através do cilindro aquecido, promovendo sua plastificação devido à compressão exercida pelo o cilindro. Na sequência ocorre a homogeneização do material fundido, que terá seu fluxo direcionado para a matriz. É dividida em três zonas, de alimentação, de compressão e de dosagem.
- Telas e porta-telas: a tela tem função propiciar uma contrapressão adequada ao escoamento de material, permitindo maior grau de homogeneização do fundido, além de reter impurezas que possam causar furos no balão. Componente importante junto com a tela é o porta-telas, que tem como função melhorar a homogeneização do fundido, além de quebrar o escoamento circular do fundido causado pela rosca, transformando-o num escoamento laminar.

#### 2.7.1.2 Matriz tubular

A matriz, também chamada de cabeçote de extrusão, tem importância na distribuição do fluxo de massa fundida proveniente da extrusora para obter-se homogeneidade no produto final. É extremamente importante que os canais de fluxo da matriz não estejam danificados, pois arranhões e cantos agudos resultam em marcas no filme. Os mesmos defeitos ocorrem se a matriz estiver contaminada com resina degradada. Além disso, linhas de solda causam áreas frágeis no filme e o tornam facilmente rasgável. Assim, a matriz deve moldar a massa viscosa de polímero em um tubo de parede fina, sem linhas de solda. (CANTOR, 2006).

Para assegurar que a massa fundida escoe em regime laminar na saída da matriz e resulte em um filme de superfície uniforme, a seção paralela da matriz deve ser relativamente longa. A abertura da matriz deve proporcionar uma perda de carga suficiente para eliminar as marcas de escoamento geradas no cabeçote. Alguns cabeçotes de extrusão permitem que a abertura da matriz seja modificada de acordo com a resina que se quer processar.

#### 2.7.1.3 Unidade de resfriamento

No processamento de PE, o resfriamento é executado externamente com a utilização de um anel de ar. O ar, vindo do anel de resfriamento, não deve somente resfriar a massa fundida uniformemente, mas também suportá-la, contribuindo para a estabilidade do balão. A importância do anel de ar é fundamental para se obter um resfriamento uniforme, boas propriedades mecânicas e espessuras uniformes para os filmes.

Junto com o resfriamento externo, pode-se fazer um resfriamento interno do balão. Esse resfriamento combinado apresenta boas vantagens quando comparado ao resfriamento simples. Ele permite um aumento da produtividade além de gerar filmes com melhores propriedades óticas. (CANTOR, 2006).

Para que se possa utilizar esse resfriamento combinado, é necessário um sistema de suporte do balão, para evitar que o mesmo fique desestabilizado lateralmente. Independentemente de um sistema de resfriamento bem projetado, a estabilização do balão entre a linha de neve e os rolos puxadores é essencial para evitar formação de dobras no filme.

#### 2.7.1.4 Unidade de arraste

A unidade de arraste é constituída por uma estrutura metálica chamada de torre. Ela pode ter mais de um nível e serve de suporte para os demais elementos da unidade de arraste: os rolos puxadores, as saias e os rolos guias. A torre é um elemento de suma importância na obtenção de filmes com boa qualidade. Para isso, os rolos puxadores e as saias devem estar corretamente alinhados com a matriz de modo que o filme tubular corra verticalmente até o rolo. Se a altura da torre for muito grande podem ocorrer dobras na direção da extrusão, caso contrário elas podem ocorrer transversalmente.

Para o processamento de PEAD é desejável que a altura da torre possa ser ajustada, a fim de permitir que o filme seja achatado ainda quente, evitando, assim, a formação de dobras e vincos. O filme tubular deve ser resfriado uniformemente e sem dobras até os rolos puxadores. Caso contrário, há uma contração não uniforme no bobinamento do filme com a consequente formação de dobras. (CANTOR, 2006).

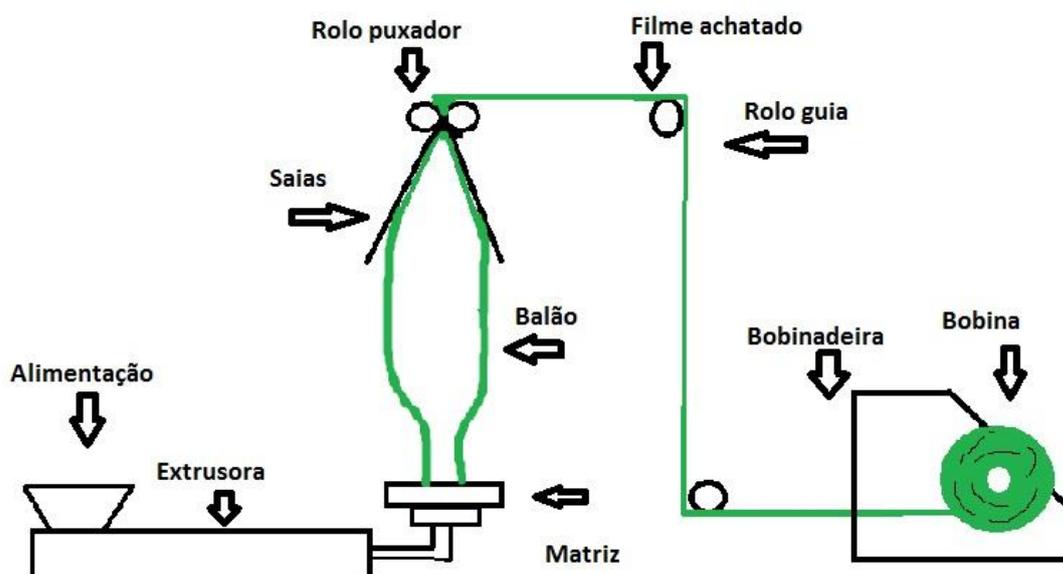
#### 2.7.1.5 Unidade de bobinamento

O bobinamento do filme só é efetuado perfeitamente quando este sai dos rolos puxadores isento de dobras. Quando sua temperatura diminui e ele se torna rígido fica difícil eliminar as possíveis dobras já existentes. A formação de dobras pode ocorrer também nos rolos guias. Dobras formam-se nesse ponto quando o filme não está devidamente tensionado. (CANTOR, 2006).

De qualquer forma, é fundamental que os bobinadores estejam corretamente centrados e alinhados com o conjunto, dispondo de controle de velocidade para fornecer uma tensão ideal para o bobinamento do filme.

A Figura 2 ilustra o processo de extrusão de um filme tubular de polietileno.

Figura 2: Esquema de um processo de extrusão de filme tubular.



### 2.7.2 Controle do processo de extrusão

Para obter um filme de PE com propriedades adequadas é fundamental que o processo de extrusão seja controlado continuamente através dos parâmetros de processamento ajustados no equipamento, bem como pelas características do filme obtido a partir dos parâmetros de processamento utilizados. Os principais parâmetros de controle de processo são discutidos a seguir. (BRASKEM, 2008).

#### 2.7.2.1 Temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora e da matriz

Como regra geral, devem ser observadas as recomendações do fornecedor da resina para ajuste do perfil de temperaturas do equipamento, pequenas modificações neste perfil podem ser realizadas para se obter uma temperatura de massa adequada à resina que está sendo processada.

O ajuste da temperatura do cabeçote permite obter um escoamento de fundido homogêneo dentro dos canais do cabeçote bem como evitar defeitos superficiais no fundido quando ele emerge da matriz. (BRASKEM, 2008).

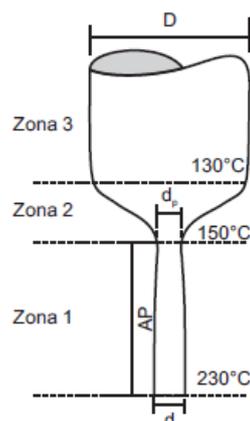
A temperatura de massa é decorrente do ajuste das temperaturas de processamento. Um controle cuidadoso e contínuo da temperatura de massa fundida na matriz tem grande importância para a qualidade do filme. É recomendável que a temperatura de massa não ultrapasse os 230°C durante o processamento de PEAD ou de PEBDL para evitar possível degradação da resina, o que pode comprometer suas propriedades mecânicas.

#### 2.7.2.2 Altura do pescoço e da linha de cristalização

A distância existente entre a superfície da matriz e o ponto de início de expansão do balão é denominada de altura do pescoço e ela é de fundamental importância para obtenção de filmes com boas propriedades mecânicas, principalmente no caso de PEAD (filmes PEBDL e PEBD não apresentam pescoço).

Na Figura 3 tem-se um perfil de balão característico de PEAD. Na zona 1, o tubo fundido que emerge da matriz submetido à ação do anel de ar perde temperatura, mantendo ou diminuindo o diâmetro do pescoço ( $d_p$ ). O aumento do diâmetro ocorre somente na zona 2, onde a temperatura é reduzida. O diâmetro final do balão ( $D$ ) é alcançado na zona 3, não havendo nenhuma modificação posterior. (ROSATO; 2001).

Figura 3: Perfil do balão de PEAD.



Na zona 1 ocorre estiramento pela ação do puxamento, não ocorrendo orientação, pois as moléculas possuem grande mobilidade em função da elevada temperatura, na zona 2 a temperatura baixa, as moléculas apresentam uma menor mobilidade e se orientam, e na zona 3 não se tem estiramento nem orientação, pois a temperatura é baixa e as moléculas não possuem mobilidade.

O limite entre as zonas 2 e 3 é chamado de linha de neve, ou linha de cristalização, onde o produto apresenta passagem do estado amorfo para o estado semi-cristalino.

Principalmente para resinas de alta cristalinidade, como é o caso do PEAD, quanto maior for a altura do pescoço e da linha de neve, maior será o relaxamento imposto ao material, aumentando a orientação das moléculas, e assim proporcionando um aumento das propriedades mecânicas do filme. Contudo, essa altura atinge um máximo, a partir do qual não ocorrem alterações significativas. (ROSATO; 2001).

### 2.7.2.3 Razão de sopro

A razão de sopro (RS) esta relacionada com a razão existente entre o diâmetro do balão (D) e o diâmetro do pescoço (dp) imediatamente antes da expansão. Como as medições do diâmetro do balão e do pescoço são bastante difíceis de serem executadas, utiliza-se a largura do filme duplo (L) e o diâmetro da matriz (d), para efetuar o calculo da RS, conforme mostra a equação 4. (BRASKEM, 2008).

$$RS = 0,637 \times \frac{L}{d} \quad (4)$$

Quando o fundido emerge da matriz, há uma grande orientação molecular no sentido longitudinal, e conseqüentemente uma baixa orientação no sentido transversal. Para que se obtenham boas propriedades no filme, é necessária também uma orientação no sentido transversal. Isto é obtido através da variação da relação de sopro do tubo formado, resultando na orientação homogênea do filme em ambas as direções. (BRASKEM; 2008).

### 2.7.3 Co-extrusão de filmes

Co-extrusão é o processo de extrusão no qual duas ou mais resinas no estado fundido, provenientes de no mínimo duas extrusoras, são alimentados num único cabeçote de extrusão. Esse cabeçote é projetado com canais de escoamento independentes e que convergem para um único canal onde ocorrerá a sobreposição e a soldagem, na interface de contato, dos distintos fluxos de fundido. Antes de emergir do cabeçote esse fluxo único é conformado, gerando estruturas multicamadas. (CANTOR, 2006).

O processo de soldagem interfacial dos distintos fluxos de fundido dentro do cabeçote pode ser decorrente da afinidade das resinas ou pode ser conseguido mediante a utilização de uma camada intermediária de um polímero de adesão, comumente chamado de adesivo.

Uma estrutura co-extrudada ou multicamadas deve apresentar propriedades tais que sua aplicação resulte em alguma vantagem econômica, estética ou funcional, quando comparada com uma estrutura monocamada.

Embora seja possível produzir um filme co-extrudado utilizando apenas duas extrusoras e um cabeçote de co-extrusão, a maioria das linhas de co-extrusão possui no

mínimo três extrusoras para conferir uma maior flexibilidade à linha de produção. As linhas mais modernas de co-extrusão podem produzir filmes com até 11 camadas.

Este tipo de processo é largamente utilizado para obtenção de filmes com propriedades diferenciadas em termos de selagem, deslizamento, propriedades óticas, propriedades mecânicas, de barreira a gases, à umidade, à gordura ou barreira para aroma e sabores (perda e absorção).

As camadas que compõem um filme co-extrudado são classificadas pela função que desempenham na estrutura. Uma mesma camada pode desempenhar mais de uma função ao mesmo tempo. (CANTOR, 2006). As principais camadas estão descritas a seguir.

- Camada de acabamento: são as camadas externas. Elas devem apresentar brilho, transparência, facilidade de impressão ou boas propriedades de selagem.
- Camadas de estrutura: devem possuir boas propriedades mecânicas, como resistência à perfuração, ao impacto e em alguns casos elevado encolhimento (filmes encolhíveis).
- Camadas de barreira: apresentam baixa permeabilidade à umidade, oxigênio, gás carbônico e gorduras.
- Camadas de adesão: promovem a adesão entre polímeros não compatíveis presentes em camadas vizinhas.

## **2.8 Considerações sobre a revisão bibliográfica**

Neste capítulo foi feita uma revisão sobre o polietileno e o PE verde, bem como suas diversas aplicações, focando na aplicação para embalagem de alimentos. Dentro dessa aplicação, foi apresentado o fenômeno de permeabilidade de gases e vapores, foi visto como esse fenômeno ocorre e de quais fatores depende. Essa é uma importante propriedade da embalagem feita de PE, visto que esta diretamente ligada com a qualidade do produto final. Também foi vista uma revisão sobre o processamento de filmes, desde os componentes de uma unidade de extrusão, controle do processo até o processo de co-extrusão de filmes.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo estão apresentadas as resinas utilizadas no trabalho e as suas características relevantes. Além disso, o procedimento para a extrusão e caracterização dos filmes extrudados, que inclui a preparação das resinas, o planejamento experimental e os métodos de análise, também estão descritos.

#### 3.1 Escolha das resinas

Como a permeabilidade nos filmes de PE depende das propriedades do polímero, foram selecionadas cinco resinas diferentes para a preparação das amostras, sendo que três são resinas de alta densidade e duas de baixa densidade linear. A seguir, serão listadas essas resinas e suas propriedades, de acordo com informações fornecidas pelo fabricante.

##### 3.1.1 PE de baixa densidade linear

###### 3.1.1.1 SLL 118

Polietileno de baixa densidade linear, copolímero de buteno-1, produzida pelo processo Spherilene. Aplicado para extrusão de filmes tubulares com bom balanço de propriedades óticas, mecânicas e ótima processabilidade, além de baixíssimo nível de gel. Aditivada com antioxidante. Esse grade tem um conteúdo mínimo de fonte renovável de 87% determinado conforme ASTM D6866.

A Figura 4 lista as propriedades do SLL 118.

Figura 4: Propriedades da resina SLL 118.

##### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	1,0
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,916

##### Propriedades Típicas:

###### Propriedades de Referência do Filme<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	50/40
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	1130/1430
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	180/200
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	120
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	ND/370
Opacidade	D 1003	%	37
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	48

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão)  
ND = Não determinado.

###### 3.1.1.2 SLH 118

SLH 118 é uma resina de baixa densidade linear, copolímero de hexeno-1, produzida pelo processo Spherilene. Aplicada para extrusão de filmes tubulares com bom balanço de propriedades óticas, mecânicas e ótima processabilidade, além de baixíssimo nível de

gel, aditivada com antioxidante. Esse grade tem um conteúdo mínimo de fonte renovável de 84% determinado conforme ASTM D6866.

A Figura 5 lista as propriedades do SLH 118.

Figura 5: Propriedades da resina SLH 118.

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	1,0
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,916

#### Propriedades Típicas:

##### Propriedades de Referência do Filme<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	40/40
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	1080/1360
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	200/210
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	150
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	300/510
Opacidade	D 1003	%	24
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	69

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão)

### 3.1.2 PE de alta densidade

Além das duas resinas de PEBDL, inicialmente foram selecionadas também outras três resinas de PEAD, porém devido a alguns problemas no processamento dos filmes essas resinas acabaram não sendo usadas nesse estudo. As resinas eram demoninadas *SGM9450F* (densidade 0,952 g/cm<sup>3</sup> e IF 0,33 g/10 min), *SHE150* (densidade 0,948 g/cm<sup>3</sup> e IF 1 g/10 min) e *SHC7260* (densidade 0,959 g/cm<sup>3</sup> e IF 7,2 g/10 min).

## 3.2 Extrusão das amostras

### 3.2.1 Filme de baixa densidade linear

As amostras foram preparadas utilizando uma extrusora Carnevalli, modelo E-40, com capacidade igual a 36 kg/h, temperatura de massa de 205°C (outros parâmetros de extrusão dos filmes podem ser vistos no anexo 1) e diâmetro da matriz igual a 150 mm. Os parâmetros variados durante a extrusão foram a espessura do filme, a razão de sopro e a altura da linha de neve. Esses parâmetros foram variados seguindo orientação na literatura de acordo com os valores recomendados para o processamento de filmes e também levando em conta as dimensões da extrusora.

Para os filmes de baixa densidade linear, os parâmetros foram variados de acordo com os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Variação dos parâmetros de extrusão dos filmes de baixa densidade linear.

Parâmetro	Máximo	Mínimo	Unidade
Espessura	40	15	μm
Razão de sopro	2,5	1,5	----
Linha de Neve	525	225	mm

A fim de se diminuir o número de amostras processadas e ainda manter resultados representativos, foi montando um planejamento de experimentos, do tipo fatorial fracionário.

Assim, para cada uma das resinas, foram extrudadas quatro amostras diferentes. A forma como os parâmetros foram variados para cada uma das amostras, é descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Amostras extrudadas para cada uma das resinas.

	Espessura	Razão de sopro	Linha de Neve
Amostra 1	+	-	-
Amostra 2	+	+	+
Amostra 3	-	-	+
Amostra 4	-	+	-

Os valores (+) representam o nível máximo de um parâmetro e os valores (-) representam o nível mínimo de um parâmetro.

Com os resultados de WVTR e OTR foi feita uma análise estatística dos dados e foram determinados quais parâmetros têm maior efeito e de que forma eles afetam as propriedades de permeabilidade.

### 3.2.2 Filmes de alta densidade

Inicialmente, os filmes processados a partir das resinas de PEAD, seriam preparados numa extrusora modelo *Polaris*, com capacidade igual a 150 kg/h e diâmetro da matriz igual a 225 mm. Também foi preparado um planejamento de experimentos similar ao dos filmes de PEBDL, e a variação dos parâmetros pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3: Variação dos parâmetros de extrusão dos filmes de alta densidade.

Parâmetro	Máximo	Mínimo	Unidade
Espessura	40	15	μm
Razão de sopro	4,5	2,5	----
Linha de Neve	1800	675	mm

As amostras preparadas com a resina de IF 0,33 foram processadas sem problemas, porém, quando tentou-se processar as amostras com a resina de IF 1, devido ao alto valor do índice de fluidez, o balão começou a apresentar uma alta instabilidade durante o processo de extrusão, devido a baixa resistência da massa fundida. No caso da resina de IF igual a 7,2 a dificuldade para manter o balão estável durante o processo seria maior ainda.

A primeira alternativa para superar esse problema, foi adicionar certa quantidade de uma resina de polietileno de baixa densidade. O PEBD, por ser uma molécula de tamanho maior, teria a função de segurar o PEAD e assim acarretaria uma estabilidade ao balão.

Como a instabilidade maior se dava no processamento da resina com o IF maior, dever-se-ia determinar qual a quantidade necessária de PEBD para estabilizar o balão. Determinada essa quantidade, a mesma seria usada para o processamento dos outros filmes, mesmo que as resinas de IF menor necessitassem de uma quantidade menor e a de polietileno de baixa densidade. Isso seria feito para que quando os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio fossem comparados entre as resinas, uma referência fosse mantida, visto que o PEBD adicionado certamente teria influencia na permeabilidade.

O filme processado com a resina de maior IF já estava com 30% de PEBD, e ainda apresentava uma qualidade ruim e instabilidade do balão, então essa alternativa foi descartada. Alternativa proposta foi a de preparar as amostras pelo processo de co-extrusão. O filme de PEAD seria a camada central e estaria envolto por duas camadas de filmes de PEBD. As camadas externas de PEBD dariam sustentação ao balão e, desta forma, o processamento seria possível. Todas as amostras das três resinas de alta densidade seriam preparadas assim, a fim de se manter uma referência. Porém, devido a um problema na co-extrusora, as amostras não foram preparadas e o estudo da permeabilidade nessas resinas não pode ser realizado em tempo hábil para ser incluído neste trabalho.

### 3.3 Medidas de fluxo permeado

As medidas de fluxo permeado de vapor d'água (WVTR) foram realizadas usando o equipamento "*Permatran-W*" da marca *Mocon*. Nele, um gás de arraste ( $N_2$ ) carrega o vapor de água à medida que este passa pela amostra, até um sensor infravermelho que mede a fração de energia absorvida pelo vapor e emite um sinal elétrico de amplitude. A partir dessa amplitude, tem-se o fluxo mássico em  $g\ m^{-2}\ dia^{-1}$ .

Essa análise foi realizada nas condições de 37,8°C e umidade relativa igual a 90%, de acordo com a norma ASTM 398.

As medidas de fluxo permeado de oxigênio (OTR) foram realizadas usando o equipamento "*Oxtran*" da marca *Mocon*. Nele, um gás de arraste ( $N_2$ ) carrega o oxigênio à medida que este permeia a amostra para um detector coulométrico, produzindo uma corrente elétrica cuja intensidade é proporcional à quantidade de  $O_2$  que chega ao detector por unidade de tempo.

Essa análise foi realizada nas condições de 23°C e umidade relativa igual a 75%, de acordo com a norma ASTM 3985.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Baixa densidade Linear

Após as medidas de WVTR e OTR, foram obtidos os resultados apresentados nas Tabelas 4 e 6 e, através de um software estatístico, (Minitab) foram calculados os efeitos de cada uma das variáveis, estes efeitos estão apresentados nas Tabelas 5 e 7. A discussão desses resultados vem a seguir.

Tabela 4: Medidas de fluxo mássico de vapor d'água para o grade SLL 118

Amostras	WVTR	Unidade
Amostra 1 – RS 1,5 – LN 225 – E 40	9,51	g/m <sup>2</sup> .dia
Amostra 2 – RS 2,5 – LN 525 – E 40	10,15	g/m <sup>2</sup> .dia
Amostra 3 – RS 1,5 – LN 525 – E 15	26,25	g/m <sup>2</sup> .dia
Amostra 4 – RS 2,5 – LN 225 – E 15	26,6	g/m <sup>2</sup> .dia

Tabela 5: Efeitos das variáveis nas medidas de WVTR dos filmes de SLL 118.

Variável	Efeito
Espessura	-16,6
Razão de sopro	0,5
Linha de neve	0,15

Tabela 6: Medidas de fluxo volumétrico de oxigênio para o grade SLL 118.

Amostras	OTR	Unidade
Amostra 1 – RS 1,5 – LN 225 – E 40	7395	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 2 – RS 2,5 – LN 525 – E 40	7185	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 3 – RS 1,5 – LN 525 – E 15	>10000	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 4 – RS 2,5 – LN 225 – E 15	>10000	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia

Tabela 7: Efeitos das variáveis nas medidas de OTR dos filmes de SLL 118.

Variável	Efeito
Espessura	-2710
Razão de sopro	-105
Linha de neve	-105

Analisando-se os resultados obtidos pelos testes de permeabilidade, bem como o valor dos efeitos de cada uma das variáveis, observa-se que a variável com maior efeito sobre o fluxo permeado de vapor d'água e de oxigênio é a espessura do filme.

O efeito calculado da espessura nos dois casos é muito maior que os das outras duas variáveis, e o sinal negativo indica que a espessura tem uma relação inversamente proporcional com fluxo, ou seja, quanto menor a espessura, maior o fluxo.

Isso confirma o que é apresentado na literatura, onde vários estudos mostram que a permeabilidade depende do tamanho do caminho que o gás ou vapor tem que percorrer para se transportar através da matriz polimérica, e isso fica mais evidente ainda quando

verificamos os valores de OTR para as amostras de espessura menor, pois os valores ultrapassaram o limite de detecção do equipamento ( $10000 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ ).

Quando os efeitos da razão de sopro e da altura da linha de neve são analisados em relação aos valores de OTR dos filmes processados com a resina SLL 118, não pode se ter uma conclusão exata, pois as duas apresentarem o mesmo valor, -105. Isso se deve ao fato de que não é possível determinar qual o valor de OTR para as amostras de 3 e 4, somente sabe-se que é superior ao limite de detecção do equipamento, fazendo com que os efeitos calculados dessas duas variáveis, aparentemente, sejam os mesmos. Porém, analisando o sinal do efeito, observa-se que os dois têm um comportamento similar ao da espessura, ou seja, inversamente proporcional à permeabilidade.

TODD (2003), observou que essa relação inversamente proporcional está relacionada com a linha de neve, quanto mais alta é a linha de neve, maior é o tempo que o polímero tem para relaxar o stress que foi induzido pela matriz tubular, pois fica mais tempo no estado fundido. Com relação à razão de sopro o mesmo autor observou que quando esta variável aumenta, ocorre um aumento do stress na direção transversal do filme, que ajuda a balancear o stress na direção de máquina (ou stress na direção longitudinal do filme) e, assim, provoca uma orientação mais aleatória dos cristais. Essa orientação mais aleatória aumenta a tortuosidade do caminho que as moléculas devem percorrer, fazendo com que a permeabilidade seja menor.

No entanto, quando se analisa os efeitos calculados da razão de sopro e da altura da linha de neve sobre os valores de WVTR, observa-se que ambos possuem um sinal positivo, evidenciando uma relação diretamente proporcional com a permeabilidade. Isso vai contra o que foi apresentado na literatura e usado para justificar os valores de OTR. Uma possível causa para isso pode ser a combinação desses efeitos com outros, como por exemplo, o efeito da espessura.

Em amostras onde aumentaram-se os valores dessas duas variáveis (razão de sopro e linha de neve), também ocorreu a diminuição da espessura, e como a espessura tem um efeito maior, a diminuição da mesma exerce uma influência maior na permeabilidade do que o aumento da razão de sopro e da altura da linha de neve.

Tabela 8 : Medidas de fluxo mássico de vapor d'água para o grade SLH 118.

Amostras	WVTR	Unidade
Amostra 1 – RS 1,5 – LN 225 – E 40	10	$\text{g}/\text{m}^2.\text{dia}$
Amostra 2 – RS 2,5 – LN 525 – E 40	9,69	$\text{g}/\text{m}^2.\text{dia}$
Amostra 3 – RS 1,5 – LN 525 – E 15	24,7	$\text{g}/\text{m}^2.\text{dia}$
Amostra 4 – RS 2,5 – LN 225 – E 15	25,1	$\text{g}/\text{m}^2.\text{dia}$

Tabela 9: Efeitos das variáveis nas medidas de WVTR dos filmes de SLH 118.

Variável	Efeito
Espessura	-15
Razão de sopro	0,05
Linha de neve	-0,36

Tabela 10: Medidas de fluxo volumétrico de oxigênio para o grade SLH 118.

Amostras	OTR	Unidade
Amostra 1 – RS 1,5 – LN 225 – E 40	7389,5	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 2 – RS 2,5 – LN 525 – E 40	7488	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 3 – RS 1,5 – LN 525 – E 15	>10000	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia
Amostra 4 – RS 2,5 – LN 225 – E 15	>10000	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia

Tabela 11: Efeitos das variáveis nas medidas de OTR dos filmes de SLH 118.

Variável	Efeito
Espessura	-2561
Razão de sopro	49,5
Linha de neve	49,5

Para as amostras processadas com a resina SLH 118, foi observado o mesmo comportamento com relação à espessura, ou seja, ela tem um efeito muito mais significativo para as medidas de permeabilidade e sua relação é inversamente proporcional.

Quando se analisam os efeitos da razão de sopro e da linha de neve nas medidas de OTR, chega-se a mesma conclusão anterior, como somente sabemos que os resultados para as amostras 3 e 4 são maiores que o limite de detecção do equipamento, na hora do software calcular os efeitos eles aparecem com o mesmo valor. Com relação ao sinal positivo, pode estar acontecendo a combinação desses efeitos com o efeito da espessura.

Com relação às medidas de WVTR, a linha de neve apresentou um efeito maior que a razão de sopro, com uma relação inversamente proporcional. Uma explicação para esse comportamento é similar à usada anteriormente. Uma maior altura da linha de neve fornece um tempo maior para o polímero relaxar. O sinal do efeito da razão de sopro deve ser devido à combinação destes efeitos.

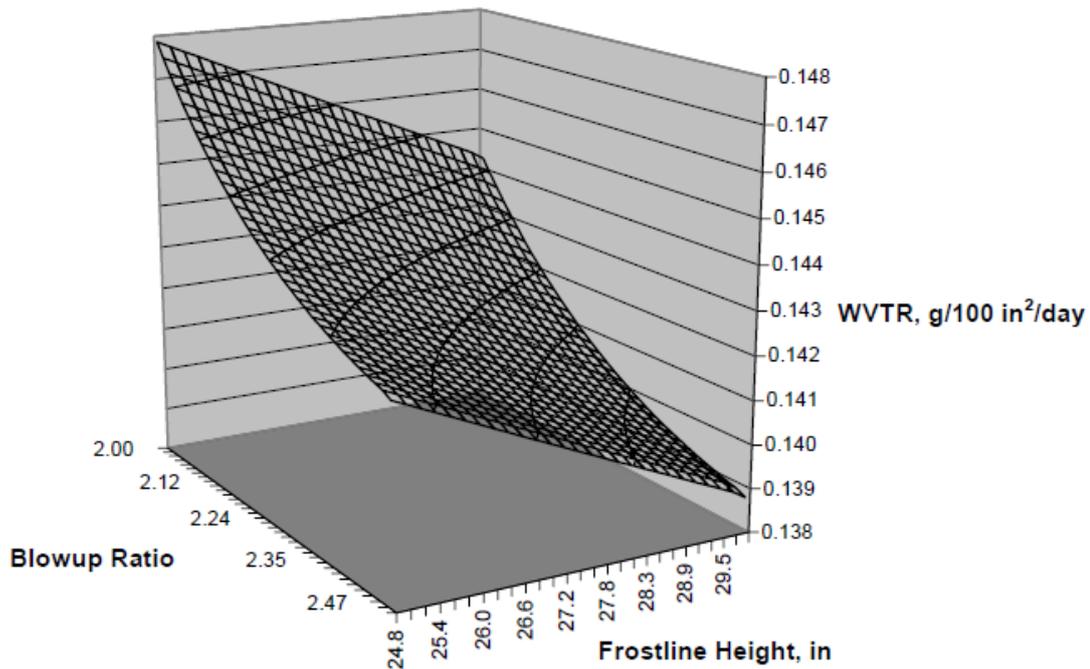
Quando os resultados obtidos nas amostras preparadas com as duas resinas diferentes são comparados, não foi verificada nenhuma grande diferença. Isso se deve ao fato das resinas serem muito similares, densidades e índices de fluidez idênticos, sendo a única mudança o comonômero usado em cada uma delas. Essa grande similaridade entre as resinas faz com que as mesmas tenham uma cristalinidade parecida, e consequentemente um mesmo comportamento quanto à passagem de gases e vapores.

#### 4.2 Alta densidade

Para os filmes processados a partir das resinas de polietileno de alta densidade, seria esperado um comportamento parecido ao descrito na literatura, onde os parâmetros espessura, razão de sopro e altura da linha de neve teriam uma relação inversamente proporcional com permeabilidade. Devido a problemas com a extrusora não foi possível realizar experimentos, portanto, buscaram-se dados na literatura para mostrar possíveis comportamentos.

Todd 2003 apresenta um estudo sobre os efeitos das propriedades das resinas e das condições de processamento dos filmes nas propriedades de WVTR/OTR. Os resultados obtidos por este autor estão apresentados nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

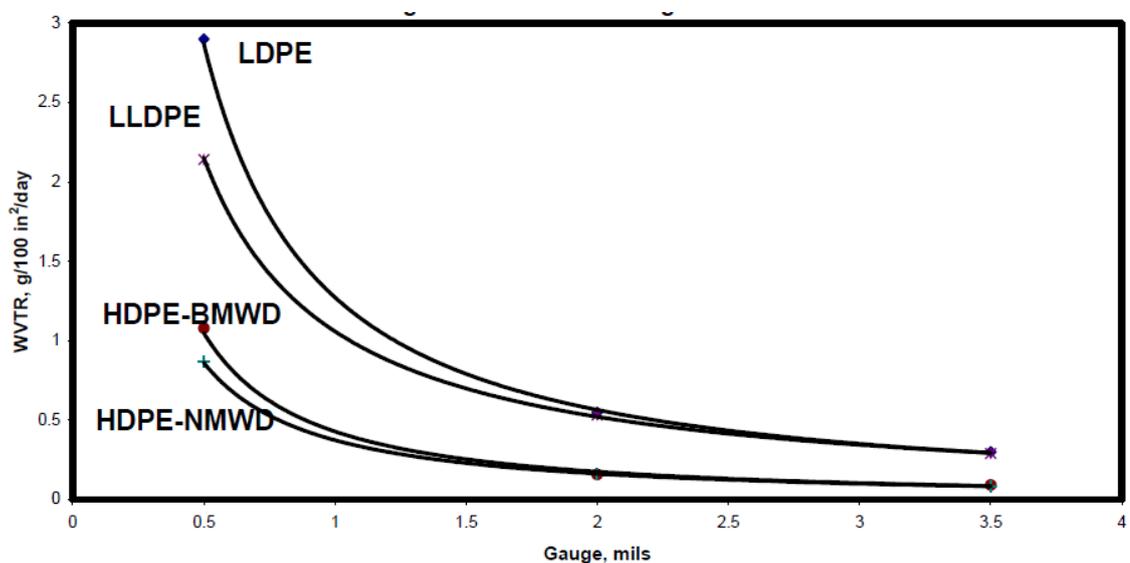
Figura 6: WVTR como função da razão de sopro e da linha de neve (TODD; 2003).



A Figura 6 mostra a influência da razão de sopro e da altura da linha de neve na propriedade de WVTR do filme. Quanto maior a razão de sopro, maior é o stress do filme na direção transversal, balanceando o stress na direção longitudinal e fornecendo uma orientação mais aleatória entre as moléculas, dificultando a passagem de gases e vapores. Quanto maior for a altura da linha de neve, mais tempo o polímero fica no estado fundido, tendo mais tempo para relaxar do stress sofrido pela matriz tubular.

A Figura 7 mostra o efeito da espessura na propriedade de barreira. Quanto maior for a espessura, maior será o caminho que o gás ou vapor deverá percorrer para ultrapassar o filme, sendo assim, quanto maior a espessura, menor a permeabilidade.

Figura 7: Efeito da espessura na propriedade de barreira (TODD; 2003).



Quando se compara os filmes de resinas de alta densidade, com os filmes de resinas de baixa densidade linear, o esperado seria que os filmes de alta apresentassem uma melhor barreira, pois o PE de alta densidade tem um grau de cristalinidade maior que o PE de baixa densidade linear. O grau de cristalinidade do polímero tem influencia direta nas propriedades de barreira. Na comparação entre os filmes de PE de alta densidade, o que apresenta uma densidade maior provavelmente apresentaria melhor propriedade de barreira que os outros, visto que teria um maior grau de cristalinidade. Outro fator importante quando se deseja avaliar qual filme seria o melhor é o índice de fluidez, pois, quanto maior o IF, melhor a propriedade de barreira deste filme.

A relação do WVTR com essas propriedades das resinas pode ser vista nas figuras 8 e 9.

Figura 8: WVTR como função do índice de fluidez e da taxa de fluidez (TODD; 2003).

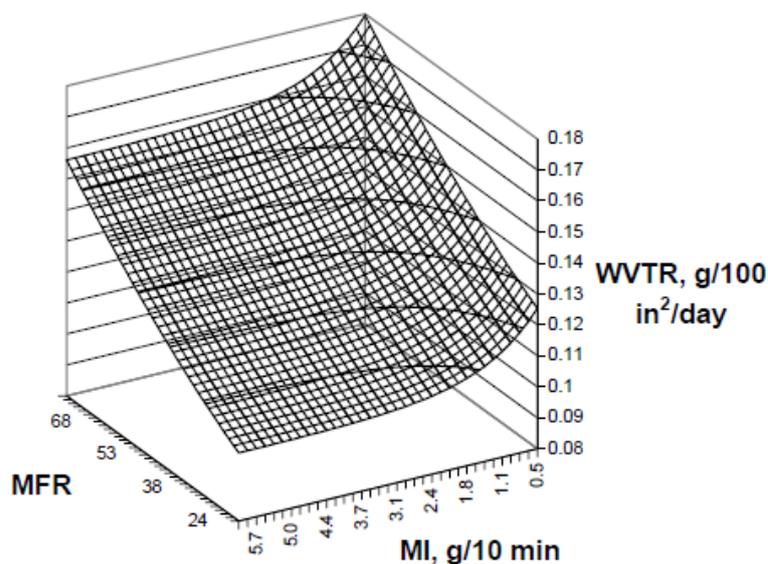
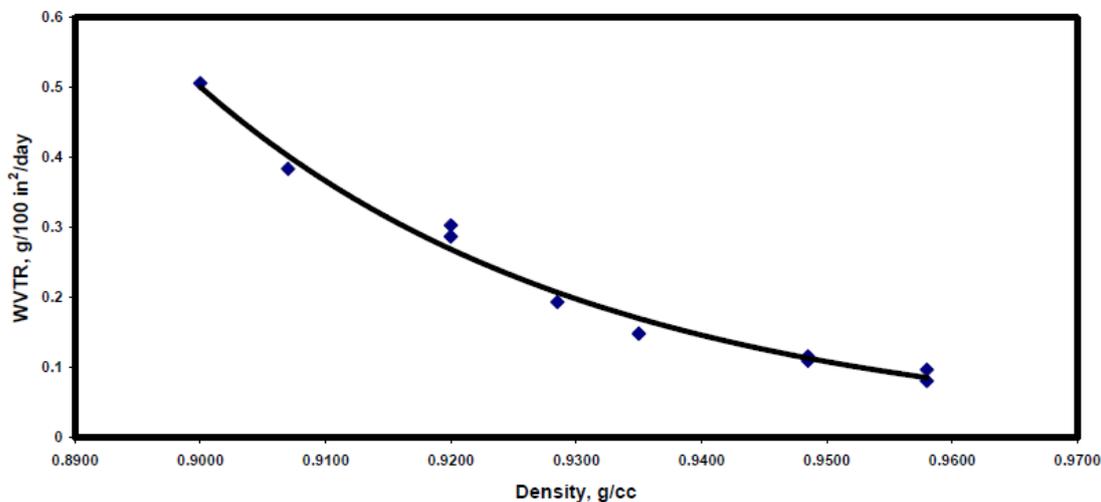


Figura 9: Relação WVTR/Densidade (TODD; 2003).



## 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Entre os parâmetros de extrusão avaliados, a espessura se mostrou o mais efetivo em todos os casos, sendo que em todos eles observou-se uma relação inversamente proporcional com a permeabilidade tanto para oxigênio quanto para vapor d'água, o que está de acordo com as informações da literatura. Com relação a alguns casos onde razão de sopro e altura da linha de neve apresentam efeitos com sinais diferentes, além de se pensar em efeito conjunto com outros fatores, uma conclusão que se pode ter é que a medida de permeabilidade não foi feita adequadamente, pois se esperaria que, independentemente do sinal do efeito calculado, eles seriam o mesmo para todos os casos, visto que as resinas usadas são muito similares, e seria estranho pensar que essas propriedades variassem de forma diferente para as mesmas.

A mudança na espessura do filme bem como na razão de sopro ou na altura da linha de neve ocasiona uma mudança no caminho que as moléculas de gases ou vapores devem percorrer para atravessar a matriz polimérica, seja alterando o tamanho do caminho ou a tortuosidade do mesmo, assim dificultando ou facilitando a passagem dos mesmos.

Como sugestões para trabalhos futuros, cita-se o estudo de outros parâmetros que modifiquem a estrutura do filme. Um desses parâmetros seria a razão de estiramento do filme, que é a razão entre a espessura da matriz e a espessura final do filme. Por exemplo, se for empregada uma matriz de espessura 1 mm e obtém-se um filme com espessura final de 25  $\mu\text{m}$ , essa situação apresentaria um estiramento menor do que se a matriz usada tivesse 1,5mm. Essa diferença no estiramento ocasionaria um diferente grau de orientação aleatório das moléculas no filme, e conseqüentemente uma diferença na permeabilidade. Também se sugere a confecção de amostras com uma espessura fixa e assim variar a razão de sopro e a altura da linha de neve para se ter uma noção melhor dos efeitos dessas variáveis.

Poderiam ser feitos também estudos na área da co-extrusão com os filmes de multicamadas. Na literatura, alguns estudos relatam que a posição do filme barreira tem influencia na propriedade de barreira da estrutura. Se ele está na posição central ou externa da estrutura, ele apresenta valores diferentes para a permeabilidade.

Ainda na co-extrusão de filmes, pode-se variar a espessura das camadas e ver como isso afeta a barreira. Poderia se processar amostras onde a proporção, em termos de espessura de cada camada variasse, como, por exemplo, numa amostra onde todas as camadas teriam a mesma espessura e em outras amostras a camada barreira teria espessuras maiores.

Outra sugestão de trabalho é o uso de polipropileno nessas estruturas multicamadas e, então, compará-las com as estruturas que utilizam polietileno de alta densidade. O PP possui um teor de cristalinidade maior que o PEBDL, o que pode fazer dele uma boa barreira.

## 6 Referências

BRASKEM. *Extrusão de Filme*. 2008.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos v. 6.2, p 127-139, 2011.

CANTOR, K. *Blown Film Extrusion – An Introduction*. Hanser Publishers, 2006.

CARBONO 14. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono-14>>. Acesso em: 23 de março de 2012.

CHIELLINI, E. *Environmentally Compatible Food Packaging*. Woodhead Publishing, 2008.

ENDERS, H. J.; SIEBERT RATHS, A. *Engineering Biopolymers – Markets, Manufacturing, Properties and Application*. Hanser Publishers, 2011.

KANAI, T.; CAMPBELL, G. A. *Film Processing*. Hanser Publishers, 1999.

MALPASS, D. B. *Introduction to Industrial Polyethylene – Properties, Catalysts and Processes*. Wiley – Scrivener, 2010

MCKEEN, L. W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. 3<sup>rd</sup> edition. Elsevier, 2012.

OS PLÁSTICOS. Disponível em: <<http://www.pennagov.net/plasticos/plas2.htm>>. Acesso em: 22 de março de 2012.

PLASTICO VERDE. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/plasticoverde/>>. Acesso em: 23 de março de 2012.

PRODUTOS VERDES. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/produtos-verdes>>. Acesso em: 23 de março de 2012.

ROSATO, D. V. *Plastics Institute of America – Plastics Engineering, Manufacturing and Data Handbook*. Springer – Verlag, 2001.

TODD, G. W. *Variables that affect/control high density polyethylene film oxygen/moisture barrier*. ANTEC, 2003.

TRIBST, A. A. L.; SOARES, B. M. C.; AUGUSTO, P. E. D. *Papel da Embalagem na integridade dos Alimentos*. 2010. Disponível em <<http://www.racine.com.br/portal-racine/alimentacao-e-nutricao/varejo-de-alimentos/papel-da-embalagem-na-integridade-dos-alimentos>>. Acesso em: 22 de março de 2012.

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

## Anexos

## Parâmetros de extrusão dos filmes de SLL 118

 <b>FM-0202-00171</b> <b>Parâmetros de extrusão Carnevalli E-40 (versão 00)</b>													
Data		14/02/2012		14/02/2012		14/02/2012		14/02/2012					
Hora		-		-		-		-					
Nota QM		11_18382		11_18382		11_18382		11_18382					
Material		Amostra 03 - SLL118		Amostra 01 - SLL118		Amostra 04 - SLL118		Amostra 02 - SLL118					
Lote		RSGG1B042E		RSGG1B042E		RSGG1B042E		RSGG1B042E					
T e m p e r a t u r a	D e s c r i t o	Zona	1	°C	190	0	190	0	190	0			
			2	°C	200	0	200	0	200	0			
			3	°C	210	0	210	0	210	0			
			4	°C	200	0	200	0	200	0			
			5	°C	200	0	200	0	200	0			
			6	°C	205	0	205	0	205	0			
			7	°C	210	0	210	0	210	0			
		Massa	°C	206		206		203		204			
		Ar do anel	°C	33		34		34		35			
Abertura da matriz		mm	1,8		1,8		1,8		1,8				
Diâmetro da matriz		mm	150		150		150		150				
Largura do filme		mm	353		353		589		589				
Espessura do filme		µm	15		40		15		40				
Diâmetro da Rosca		mm	40		40		40		40				
L/D		mm	25		25		25		25				
Filete		simples/duplo	DUPLO		DUPLO		DUPLO		DUPLO				
Rotação da Rosca		rpm	1009		1009		1009		1009				
Amperagem Motor		A	37		37		37		37				
Velocidade Puxamento		m/min	50		19,3		30,86		11,15				
Pressão Rolo Puxador		bar	3		3		3		3				
Linha de névoa		mm	525		280		225		525				
Vel. Ar Refrigeração		rpm	30,5		43,2		39,7		22,8				
Pressão de massa		bar	247		245		246,,7		245,8				
Jogo de Telas		mesh	40/60/40		40/60/40		40/60/40		40/60/40				
Produtividade		kg/h	32,4		32,4		32,4		32,4				
Matriz		Fixa/Giratória	Giratório		Giratório		Giratório		Giratório				

## Parâmetros de extrusão dos filmes de SLH 118

Braskem		FM-0202-00171								
		Parâmetros de extrusão Carnevalli E-40 (versão 00)								
Data		14/02/2012	14/02/2012	14/02/2012	14/02/2012					
Hora		-	-	-	-					
Nota QM		11_18382	11_18382	11_18382	11_18382					
Material		Amostra 02 - SLH118	Amostra 04 - SLH118	Amostra 01 - SLH118	Amostra 03 - SLH118					
Lote		RSGG0L044E	RSGG0L044E	RSGG0L044E	RSGG0L044E					
T e m p e r a t u r a	D e s c r i t o	Zona 1 °C	190	0	190	0	190	0	190	0
		Zona 2 °C	200	0	200	0	200	0	200	0
		Zona 3 °C	210	0	210	0	210	0	210	0
		Zona 4 °C	200	0	200	0	200	0	200	0
		Zona 5 °C	200	0	200	0	200	0	200	0
		Zona 6 °C	205	0	205	0	205	0	205	0
		Zona 7 °C	210	0	210	0	210	0	210	0
	Massa °C	204		204		203		205		
	Ar do anel °C	35		35		35		34		
Abertura da matriz	mm	1,8		1,8		1,8		1,8		
Diâmetro da matriz	mm	150		150		150		150		
Largura do filme	mm	589		589		353		353		
Espessura do filme	µm	40		15		40		15		
Diâmetro da Rosca	mm	40		40		40		40		
L/D	mm	25		25		25		25		
Filete	simples/duplo	DUPLO		DUPLO		DUPLO		DUPLO		
Rotação da Rosca	rpm	1009		1009		1009		1009		
Amperagem Motor	A	30		30		30		30		
Velocidade Puxamento	m/min	12,07		31,6		18		42		
Pressão Rolo Puxador	bar	3		3		3		3		
Linha de névoa	mm	525		225		280		525		
Vel. Ar Refrigeração	rpm	23		34,5		42,5		30,9		
Pressão de massa	bar	237,9		236,2		237		235,2		
Jogo de Telas	mesh	40/60/40		40/60/40		40/60/40		40/60/40		
Produtividade	kg/h	32,4		32,4		32,4		32,4		
Matriz	Fixa/Giratória	Giratório		Giratório		Giratório		Giratório		