

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**BLENDAS TERNÁRIAS POLIOLEFÍNICAS
EM FILMES PARA EMBALAGENS DE *PET FOOD*
COM PROPRIEDADES DE BARREIRA**

Roberto Luiz Rodriguez Ferreira

Tese para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**BLENDAS TERNÁRIAS POLIOLEFÍNICAS
EM FILMES PARA EMBALAGENS DE *PET FOOD*
COM PROPRIEDADES DE BARREIRA**

Roberto Luiz Rodriguez Ferreira
Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2016

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-orientador: Prof. Dr. Enio Cesar Machado Fagundes

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 16/05/2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Larissa Stieven Montagna – Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Prof. Dr. João Antônio Pinto de Oliveira – IFSUL Rio-Grandense - Sapucaia do Sul

Prof. Dr. Renato Mazzini Callegaro – IFSUL Rio-Grandense - Sapucaia do Sul

DEDICATÓRIA

A minha família, amigos, colegas, professores e orientadores que me incentivaram, desafiaram e esclareceram. Que todos possam sentir sua influência e participação nesta tese que ora se apresenta.

Agradecimentos

O tempo consumido na realização deste trabalho e meus lapsos de memória talvez me façam falhar ao agradecer à todas as pessoas e instituições que de alguma maneira me auxiliaram.

Meu reconhecimento ao incentivo dos colegas, Prof. Renato Mazzini Callegaro e Prof. Alex Fabiano Bueno. O poder de convencimento e os desafios que me apresentaram quando do ingresso para a pós-graduação em 2011 foram decisivos para concretizar mais esta etapa.

À Prof.^a Ana Cristina Fontes Moreira que sugeriu e orientou no projeto do tema desta tese, muito obrigado.

Agradeço à minha orientadora Prof.^a Ruth Marlene Campomanes Santana pela sabedoria, dedicação e paciência com que me guiou nesta trajetória, e a disponibilidade que me proporcionou de utilizar recursos do Laboratório de Polímeros - LAPOL da UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentre outros.

Também ao meu co-orientador Prof. Enio Cesar Machado Fagundes, pela orientação continuada e disponibilização de recursos financeiros e humanos na execução desta tese.

Faz-se necessário registrar a grande colaboração prestada pelo câmpus de Sapucaia do Sul do IFSUL RIO-GRANDENSE permitindo a utilização da estrutura dos laboratórios da instituição, nas figuras de seu diretor Prof. Mack Leo Pedroso e da coordenadora do curso Técnico em Plásticos Prof.^a Maria Helena Polgati Moreira.

Para a acadêmica de Engenharia Mecânica do IFSUL Rio-grandense, câmpus de Sapucaia do Sul, Raquel Rosa de Souza, minha gratidão pelo grande auxílio em pesquisas, no processamento e na caracterização das amostras.

Agradeço também a Petroquímica Braskem, que proporcionou a matéria prima necessária.

Minha gratidão aos colegas de pós-graduação pelo companheirismo e participação em seminários, estudos e pesquisas nas disciplinas.

Deixo também registrado, o maior muito obrigado à minha família pois sem o apoio dela seria impossível vencer esse desafio.

Trabalhos Apresentados e Publicados

- Ferreira, R. L. R.; Santana, R. M. C.; *Correlación de la Composición de Mezclas de LDPE/HDPE en las Propiedades de Películas Tubulares Sopladas*, Revista Espacios; Venezuela; Vol. 37 (Nº 02) Año 2016; p. 15; ISSN 0798-1015.
- Ferreira, R. L. R.; Santana, R. M. C.; *Estudo Comparativo da Influência da Razão de Sopro nas Propriedades de Filmes Tubulares de PEBD e PEAD*; Revista Polímeros, Jan/Fev - 2015; Brasil; Volume 25 – Nº 1; p. 83 - 93; ISSN 0104-1428.
- Souza, R. R.; Ferreira, R. L. R.; Fagundes, E. C. M.; Santana, R. M. C.; *Influência do Teor de PEAD nas Propriedades Termomecânicas de Blendas Ternárias Poliolefínicas*; CBECiMat 2014, Nov-2014, Cuiabá – Brasil; p. 7027 – 7034; ISSN 2175-1781.
- Souza, R.R.; Lorenzet, G.Z.; Ferreira, R.L.R.; Fagundes, E.C.M.; Santana, R.M.C.; *Estudo Comparativo do Processamento por Extrusão e Moldagem por Compressão Térmica de Filmes*; CBECiMat 2014, Nov-2014, Cuiabá – Brasil; p. 6646 – 6652; ISSN 2175-1781.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	EMBALAGEM PARA <i>PET FOOD</i>	3
2.2.	POLÍMEROS UTILIZADOS	7
2.2.1.	Blendas de polietileno e polipropileno	10
2.2.1.1.	Compatibilização de blendas imiscíveis	15
2.2.2.	Aditivos	17
2.2.2.1.	Agentes de nucleação	20
2.3.	PROCESSAMENTO DOS FILMES	22
2.3.1.	Operação em processos de filmes tubulares	26
2.4.	PERMEABILIDADE	31
2.5.	PLANEJAMENTO E ANÁLISE DE EXPERIMENTOS – DOE	37
3.	OBJETIVOS	42
3.1.	OBJETIVO GERAL	42
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4.	MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	43
4.1.	MATERIAIS	43
4.1.1.	Polietileno de baixa densidade – PEBD	43
4.1.2.	Polietileno linear de baixa densidade – PELBD	43
4.1.3.	Polietileno de alta densidade – PEAD	43
4.1.4.	Polipropileno homopolímero – PP	43
4.1.5.	Aditivos de barreira	43
4.1.6.	Aditivo compatibilizante para PP	44
4.1.7.	Aditivo de processamento baseado em fluoropolímero	44
4.2.	METODOLOGIA	45
4.2.1.	1ª Etapa - Moldagem de lâminas prensadas a quente	46
4.2.2.	2ª Etapa - Processamento de filmes planos	47
4.2.3.	3ª Etapa - Processamento de filmes tubulares	49
4.2.4.	Caracterização	53
4.2.4.1.	Ensaio físico	53
	Largura e espessura	53
	Absorção de vapor de água	54
	Absorção de gordura de ração animal	54
	Permeabilidade ao O ₂	55
4.2.4.2.	Propriedades mecânicas – ensaio de tração	56
4.2.4.3.	Ensaio térmico	56
	Calorimetria exploratória diferencial – DSC	56
	Monitoramento da temperatura do fundido no processo	57

	Termografia	58
	Difração de raios X	59
4.2.4.4.	Ensaio reológico	59
	Índice de fluidez	59
4.2.4.5.	Ensaio Óptico	60
	Brilho	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1.	1ª ETAPA – MOLDAGEM DE LÂMINAS Prensadas À quente	61
5.1.1	Propriedades mecânicas – ensaio de tração	61
	Análise estatística	64
5.2.	2ª ETAPA – PROCESSAMENTO DE FILMES PLANOS	66
5.2.1.	Propriedades mecânicas – ensaio de tração	66
	Análise estatística	71
5.2.2.	Ensaio térmico	75
	Calorimetria exploratória diferencial – DSC	75
	Difração de Raios X	79
5.2.3.	Absorção de vapor de água	81
5.2.4.	Absorção de gordura de ração animal	83
5.2.5.	Ensaio reológico	85
	Índice de fluidez	85
5.3.	3ª ETAPA – PROCESSAMENTO DE FILMES TUBULARES	87
5.3.1.	Influência do processamento nas propriedades físicas	87
5.3.2.	Análise da dispersão de espessura dos filmes	95
5.3.3.	Largura dos filmes	97
5.3.4.	Propriedades mecânicas – ensaio de tração	98
5.3.5.	Absorção de vapor de água	105
5.3.6.	Absorção de gordura de ração animal	106
5.3.7.	Permeabilidade ao O ₂	107
5.3.8.	Ensaio térmico	109
	Termografia	109
5.3.9.	Ensaio óptico	111
	Brilho	111
6.	CONCLUSÕES	112
7.	SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS	113
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

Índice de Figuras

Figura 1	Estrutura padrão de um filme multicamadas [5].	4
Figura 2	Saco com sanfona lateral [3].	6
Figura 3	Estrutura química do polietileno [10].	7
Figura 4	Esquema de diferentes classes de polietileno. (a) polietileno de alta densidade, (b) polietileno de baixa densidade, (c) polietileno linear de baixa densidade [10].	8
Figura 5	Cadeias poliméricas isotática, sindiotática e atática do PP [16].	9
Figura 6	A reação de obtenção do PP [16].	9
Figura 7	Compatibilização de fases imiscíveis por meio da ação interfacial de um copolímero segmentado (grafitizado ou dibloco), contendo sequências A e B [38]	16
Figura 8	Compatibilização de fases imiscíveis por meio da reação química entre os grupamentos funcionais A e B [38].	16
Figura 9	Atuação de um agente de nucleação na cristalização de um polímero semicristalino – adaptado de [58].	22
Figura 10	Esquema de uma linha de extrusão de chapas com calandra de três cilindros – adaptado de [61].	23
Figura 11	Esquema do processo de filme <i>casting</i> – adaptado de [61].	24
Figura 12	Linha de filme tubular da <i>Maachi Sr.l.</i> – adaptado de [60].	25
Figura 13	Processo de filme tubular com seus principais componentes [68].	26
Figura 14	Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos – adaptado de [6].	33
Figura 15	Curva típica de permeação ao longo do tempo – adaptado de [6]	35
Figura 16	Efeito da abertura da matriz (<i>gap</i>) e da razão de sopro na propriedade de barreira de filme de PEAD de massa molar média processado por extrusão tubular – adaptado de [9]	37
Figura 17	Fluxograma das etapas da parte experimental.	45
Figura 18	Prensa hidráulica de compressão térmica Marconi utilizada no estudo.	47
Figura 19	Linha de extrusão plana Ciola, modelo HEP18 utilizada no estudo.	49
Figura 20	Linha de extrusão de filme tubular utilizada no estudo: marca Carnevalli, modelo B700, Série B, ano 1985.	50
Figura 21	Amostras expostas a ambiente úmido.	54
Figura 22	Embalagens seladas contendo ração.	55
Figura 23	Esquemático da análise de permeabilidade ao O ₂ em equipamento MOCON OX-TRAN® 2/21.	56
Figura 24	Exemplo de um ajuste de definição da faixa e amplitude do termovisor Fluke Ti10 [Fonte: manual do instrumento].	58
Figura 25	Exemplo de uma página do programa SmartView® para tratamento de uma imagem gerada pelo termovisor Ti10 [Fonte: manual do instrumento].	59
Figura 26	Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD.	61
Figura 26A	Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD.	61
Figura 27	Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP.	63
Figura 27A	Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP.	63
Figura 28	Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira BR50 e BR70.	67

Figura 28A	Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira BR50 e BR70.	67
Figura 29	Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira BR50 e BR70.	69
Figura 29A	Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira BR50 e BR70.	69
Figura 30	Curva 3D: comportamento dos módulos das blendas com BR50.	74
Figura 31	Curva 3D: comportamento dos módulos das blendas com BR70.	74
Figura 32	Curvas de fluxo de calor versus temperatura do resfriamento das fórmulas com PEAD.	76
Figura 33	Curvas de fluxo de calor versus temperatura do 2º aquecimento das fórmulas com PEAD.	77
Figura 34	Curvas de fluxo de calor versus temperatura do resfriamento das fórmulas com PP.	78
Figura 35	Curvas de fluxo de calor versus temperatura do 2º aquecimento das fórmulas com PP.	78
Figura 36	Difratograma da intensidade de espalhamento de raios X em função do ângulo 2θ para os filmes de PE, sem e com aditivo de barreira BR70-9.	80
Figura 37	Difratograma da intensidade de espalhamento de raios X em função do ângulo 2θ para os filmes de PP, sem e com aditivo de barreira BR50-9.	81
Figura 38	Absorção de vapor de água (%) de blendas com PEAD.	82
Figura 39	Absorção de vapor de água (%) de blendas com PP.	82
Figura 40	Absorção de gordura (%) de blendas com PEAD – 06/14 em 14 dias.	83
Figura 41	Absorção de gordura (%) de blendas com PP – 06/14 em 14 dias.	84
Figura 42	MFI do fundido das blendas com PEAD.	85
Figura 43	MFI do fundido das blendas com PP.	86
Figura 44	Imagem do filme PP10B50-9-2,5 com marcas de fluxo e olhos de peixe no processamento de 06/03/2015.	91
Figura 45	Imagem do filme PP10B50-9-2,5 com marcas de fluxo e olhos de peixe nos processamentos de 09/03/2015.	91
Figura 46	Imagem do filme PE15B70-9-2,5 com marcas de fluxo no processamento de 13/03/2015.	91
Figura 47	Deposição de material degradado (<i>build-up</i>) no macho da matriz após o processamento de 13 de março de 2015, com PEAD.	92
Figura 48	Imagem do filme PE15B70-9-2,5AF no processamento de 15/04/2015.	93
Figura 49	Imagem do filme PP10B50-9-2,5AF com olhos de peixe no processamento N° 12, de 24/04/2015.	94
Figura 50	Imagens dos filmes tubulares PE15B70-9AF com registro das alturas das linhas de névoa: 1 – 480mm e R.S. = 2,5:1 e 2 – 480mm e R.S. = 3,5:1.	95
Figura 51	Distribuição de espessura do filme PE15B70-9-2,5AF, razão de sopro de 2,5:1, espessura média de 175 μ m. Limites de especificação de +/- 5% da espessura média.	96
Figura 52	Distribuição de espessura do filme PE15B70-9-3,5AF, razão de sopro de 3,5:1, espessura média de 183 μ m. Limites de especificação de +/- 5% da espessura média.	97
Figura 53	Curvas de tensão versus deformação do filme PE15B70-9-2,5AF na DM e na DT.	98
Figura 54	Curvas de tensão versus deformação do filme PE15B70-9-3,5AF na DM e na DT.	99

Figura 55	Detalhe das curvas de tensão versus deformação dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF na DM e na DT.	99
Figura 56	Curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, da embalagem comercial.	103
Figura 57	Detalhe das curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, dos filmes PE15B70-9AF e da embalagem comercial.	105
Figura 58	Absorção de vapor de água (%) dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF.	106
Figura 59	Absorção de gordura de ração animal (%) dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF.	107
Figura 60	Curvas de transmissão de O ₂ GTR para filmes PE15B70-9-3,5AF e embalagem comercial.	108
Figura 61	Imagens termográficas dos quadrantes do balão de PE15B70-9AF com R.S.: 2,5:1 processado no dia 15/04/15.	110
Figura 62	Brilho do filme PE15B70-9AF nas razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1.	111

Índice de Tabelas

Tabela 1	Exemplos de embalagem multicamada e suas aplicações – adaptado de [5].	5
Tabela 2	Vários aditivos e suas funções – adaptado de [45].	18
Tabela 3	Relação entre variáveis de processo e parâmetros geométricos de filmes tubulares – adaptado de [73].	31
Tabela 4	Taxa de permeabilidade ao O ₂ GTR para filmes de 25 µm, a 25°C e 1 atm – adaptado de [8].	32
Tabela 5	Características de técnicas de planejamento e análise de experimentos – adaptado de [74, 78, 79].	38
Tabela 6	Codificações usuais para identificação dos níveis dos fatores e dos tratamentos em um experimento 2 ² - adaptado de [80].	39
Tabela 7	Análise de variância ANOVA – fator único – adaptado de [80].	41
Tabela 8	Composição das BR e teor usado nas blendas ternárias (% m/m) – adaptado de [Fonte: Fabricante].	44
Tabela 9	Matérias-primas e composição das blendas ternárias (% m/m).	46
Tabela 10	Matérias-primas e teores de composição das blendas com aditivos de barreira (% m/m).	48
Tabela 11	Codificação dos filmes tubulares.	49
Tabela 12	Dados de processamento dos filmes tubulares com PE15B70-9.	52
Tabela 13	Dados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.	52
Tabela 14	Dados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.	53
Tabela 15	Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PEAD.	62
Tabela 16	Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PP.	64
Tabela 17	Fatores e níveis definidos para o 1º DOE.	65
Tabela 18	ANOVA Caracterização de Tração – módulo elástico.	65
Tabela 19	Comparativo das diferenças – módulo elástico.	66
Tabela 20	Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira.	68
Tabela 21	Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira.	70
Tabela 22	Fatores e níveis definidos para o 2º DOE com o Quoral BR50.	71
Tabela 23	Fatores e níveis definidos para o 2º DOE com o Quoral BR70.	71
Tabela 24	Respostas de Caracterização de Tração das Blendas com BR 50 – módulo elástico.	72
Tabela 25	Respostas de Caracterização de Tração das Blendas com BR 70 – módulo elástico.	73
Tabela 26	ANOVA Caracterização de Tração – módulo elástico.	75
Tabela 27	Comparativo das diferenças – módulo elástico.	75
Tabela 28	Resultados das curvas de DSC das amostras avaliadas.	79
Tabela 29	Resultados de processamento dos filmes tubulares com PE15B70-9.	88
Tabela 30	Resultados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.	89
Tabela 31	Resultados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.	90
Tabela 32	Resultados de tração PE15B70-9-2,5AF – DM.	100
Tabela 33	Resultados de tração PE15B70-9-2,5AF – DT.	100
Tabela 34	Resultados de tração PE15B70-9-3,5AF – DM.	101
Tabela 35	Resultados de tração PE15B70-9-3,5AF – DT.	101

Tabela 36	<i>ANOVA</i> Comparativo de Módulo na DM – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.	102
Tabela 37	<i>ANOVA</i> Comparativo de Módulo na DT – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.	102
Tabela 38	<i>ANOVA</i> Comparativo de Módulo na DM e na DT – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.	102
Tabela 39	Resultados de tração embalagem comercial – DM.	103
Tabela 40	Resultados de tração embalagem comercial – DT.	104
Tabela 41	Resultados de transmissão de O ₂ GTR para filmes PE15B70-9-3,5AF e embalagem comercial.	108

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ANOVA – Análise de variância de fator único

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM – Anidrido maleico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e Aço)

BOPP – polipropileno bi-orientado

BOPPmet - polipropileno bi-orientado metalizado com alumínio

CO₂ – dióxido de carbono

D - diâmetro do balão

d - diâmetro da matriz

DM – direção de máquina

DT – direção transversal

DMA – análise dinâmico mecânica

DOE – *design of experiment* (planejamento e análise de experimentos)

DPM – distribuição de massa molar

EMCM - etileno metilacrilato ciclo-hexeno metilacrilato

ESCR – resistência à quebra sob tensão ambiental

EVOH – etileno vinil álcool

FDA - *Food and Drugs Administration* (Administração de Medicamentos e Alimentos)

Fz - Força de tração na região da linha de névoa

imp – impressão

IBC – *Internal Bubble Cooling* (tubo interno de resfriamento)

MFI – *Melt Flow Index* (índice de fluidez)

MFR – *Melt Flow Rate* (relação de índices de fluidez)

MXD6 – nylon aromático

M_n – massa molar numérica média

M_v – massa molar viscosimétrica média

M_w – massa molar ponderal média

M_z – massa molar média

N₂ – nitrogênio

O₂ – oxigênio

PA – poliamida

PA6 – poliamida 6

PE – polietileno

PEAD - polietileno de alta densidade

PEBD - polietileno de baixa densidade
PELBD – polietileno linear de baixa densidade
PEcoex – polietileno co-extrudado
PET – polietileno tereftalato (poliéster)
PETmet - polietileno tereftalato (poliéster) metalizado com alumínio
PP – polipropileno
PPi – polipropileno isotático
PVC – policloreto de vinila
r - raio da matriz;
RC - razão de conformação
RE – razão de estiramento
RS – razão de sopro
s - abertura da matriz
Smf - tração na direção da máquina na linha de névoa
Stf - tração na direção transversal na linha de névoa
T_c – temperatura de cristalização
T_g – temperatura de transição vítrea
T_m – temperatura de fusão
v_t - velocidade de tiragem do filme pelos rolos puxadores
v_e - velocidade de escoamento do polímero na saída da matriz
η₀ – viscosidade de cisalhamento zero
ξ - taxa máxima de estiramento
Δp - pressão interna ao balão

RESUMO

A tecnologia avançada das matérias-primas utilizadas nas atuais embalagens de multicamadas é acompanhada por inovações, atualizações e automação dos equipamentos de produção, por coextrusão e/ou laminação. Um aumento considerável de custos se origina na aquisição e manutenção de equipamentos, e no aperfeiçoamento da mão-de-obra operacional. Também, a sofisticação das embalagens, cria a dificuldade de seu posterior reaproveitamento e reciclagem, devido à utilização dos muitos e distintos materiais nelas aplicados. O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de embalagens *pet food* com propriedades de barreira, que não necessitem de processos como coextrusão. Existem estudos e artigos publicados que se dedicam a estudar o comportamento de blendas binárias de poliolefinas no uso de embalagens, porém não se encontram informações acerca de blendas ternárias que, provavelmente, poderão agregar melhorias para as embalagens de *pet food*. O trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira foram processados filmes por compressão térmica de oito blendas ternárias, quatro contendo (PEAD) e outras quatro, polipropileno (PP). As oito amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos e utilizou-se a Análise de Variância de Fator Único – ANOVA para determinação das melhores composições, uma de PEAD e outra de PP. Na segunda etapa, as duas blendas ternárias anteriormente selecionadas foram aditivadas com dois agentes de barreira baseados em poliamida (PA) e processadas em extrusão de filme plano. Os oito filmes obtidos foram caracterizados por ensaios mecânicos, de absorção de vapor de água, de absorção de gordura de ração animal, térmicos, de difração de raios X e reológicos aplicando-se um Projeto e Análise de Experimento – DOE para definir as melhores composições, uma contendo PEAD e outra PP. Na terceira etapa, as blendas aditivadas com agente de barreira selecionadas, uma de PEAD e outra de PP, foram processadas em extrusão de filme tubular com espessura de parede de 180 μm , nas razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1. Os filmes da blenda contendo PP não demonstraram compatibilidade adequada e foram descartados. Os filmes da blenda com PEAD foram caracterizados por ensaios mecânicos, de absorção de vapor de água, de absorção de gordura de ração animal, permeabilidade ao O_2 , térmicos e ópticos. Conclui-se que o filme selecionado, da blenda ternária de PEAD com adição de aditivo de barreira baseado em PA, na razão de sopro de 3,5:1, possui propriedades mecânicas superiores as da embalagem comercial e que houve um decréscimo significativo na permeabilidade ao O_2 desta blenda quando comparada aos seus constituintes básicos, entretanto, o valor de permeabilidade ao O_2 da embalagem comercial é acentuadamente menor, o que é um indicativo para a continuidade experimental com aditivos que proporcionem melhores resultados de barreira ao O_2 .

ABSTRACT

The advanced technology of the raw materials used in current multi-layer packaging is accompanied by innovations, upgrades and automation of production equipment, by co-extrusion and/or lamination. A considerable increase in costs comes from the acquisition and maintenance of equipment and improvement of operational hand labor. The sophistication of packaging also creates the difficulty of subsequent reuse and recycling due to the use of many different materials applied to it. The objective of this study is to develop pet food packaging with barrier properties, which do not require processes such as co-extrusion. There are studies and articles dedicated to studying the behavior of polyolefin binary blends in the use of packaging, but there is no information about ternary blends which could probably add enhancements to the packaging of pet food. The work was divided into three stages. In the first step, films were processed by thermal compression from eight ternary blends, containing four different ratios of HDPE and four of PP. The eight samples were characterized by mechanical testing and used a Single Factor Analysis of Variance – ANOVA to determine the best compositions of HDPE and PP. In the second step, the two previously selected ternary blends were doped with two barrier resins based on PA and processed in a flat film extrusion. The eight films obtained were characterized by mechanical testing, absorption of water vapor, absorption of fat from animal feed, thermal testing, X-ray diffraction studies and, as well as, rheological testing, applying a Design of Experiment - DOE to define the best compositions, one containing HDPE and the other PP. In the third step, the selected blends were doped with barrier resin, one of HDPE and the other PP, and processed into blown film extrusion with a wall thickness of 180 μm in the blowing ratios of 2.5: 1 and 3.5: 1. The films of the blends with PP was ruled out, because did not show adequate compatibility. The films of the blends with HDPE were characterized by mechanical testing, absorption of water vapor, absorption of fat from animal feed, O_2 permeability, thermal, and, as well as, optical testing. It follows that the selected film, the ternary blend of HDPE with the addition of barrier based resin PA in the blow up ratio of 3.5: 1, has superior mechanical properties to the commercial package and that there was a significant decrease in this blend O_2 permeability when compared to its basic constituent. However, the O_2 permeability value for the commercial package is markedly lower, which is a target for experimental continuity with additives that provide improved barrier results O_2 .

1. INTRODUÇÃO

A produção no Brasil de ração para animais de estimação (*pet food*) foi da ordem de 1,75 milhões de toneladas em 2009, com uma ligeira queda em relação a 2008. Contudo, neste mesmo período, o faturamento cresceu 6% e o mercado movimentou R\$ 6,2 bilhões. O crescimento do mercado de *pet food* em 2011 foi de 3%, conforme Oliveira e col. em Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens Informativo [1].

O Brasil é o 5º país com maior representatividade no mercado mundial de *pet food*, com 6% de participação. Possui uma capacidade instalada de extrusão de *pet food* da ordem de 3,9 milhões de toneladas anualmente, o que significa que possui uma capacidade ociosa de cerca de 2,2 milhões de toneladas por ano. O primeiro lugar do ranking é dos Estados Unidos com 35%, seguido pelo Reino Unido e o Japão, ambos com 7% e a França com cerca de 6% de participação, de acordo com Orris em perfil do mercado *pet* brasileiro [2].

Estes números demonstram que o mercado de *pet food* ainda está em evolução. Contudo, sabe-se que este mercado apresenta um perfil exigente. Os animais são considerados membros da família e todos os conceitos adotados na alimentação humana, automaticamente, são transferidos para a alimentação animal.

A tecnologia avançada de projeto e das matérias-primas utilizadas nas embalagens de *pet food*, se fez acompanhar por inovações, atualizações e automação dos equipamentos de produção, que conseqüentemente carregam consigo custos maiores de aquisição e manutenção, e condicionam ao aperfeiçoamento da mão de obra operacional, que também significa aumento nos custos. Afora isto há que se considerar que a sofisticação das embalagens, condição que amplia a vida de prateleira das rações, cria a dificuldade posterior do reaproveitamento e reciclagem destas mesmas embalagens, devido à utilização dos muitos e distintos materiais nelas aplicados [3–8].

De extrema importância na embalagem de *pet food* é a proteção do produto de fatores ambientais internos e externos, ou seja, barreira ao O₂ (oxigênio), ao vapor de água, a vapores orgânicos e à gordura. Outras questões se relacionam ao desempenho em máquina e na distribuição/estocagem e, nestes casos, destacam-se as propriedades de coeficiente de atrito, resistência à delaminação, à perfuração, ao rasgamento e qualidade do fechamento (solda da embalagem). Tendo-se em vista o atendimento destes requisitos, podem ser utilizadas combinações de diferentes materiais na composição das embalagens tais como estruturas multicamadas laminadas e coextrusadas. A escolha do tipo de estrutura irá depender do tipo de alimento a ser embalado [4].

As embalagens flexíveis com multicamadas são as mais utilizadas para *pet food*. Variando-se a estrutura em termos de composição e espessura é possível se atender diversas exigências. À medida que o alimento se torna mais rico em nutrientes há um aumento nas exigências em termos de barreira a agentes externos o que leva a uma sofisticação da estrutura. A exigência em termos de barreira à gordura é uma constante já que a grande maioria dos produtos tem alto teor de gordura [5].

Estruturas multicamadas coextrusadas ou laminadas nas quais predominam diferentes *grades* de polietilenos são as mais utilizadas para o acondicionamento dos alimentos secos e semiúmidos devido às suas características de resistência mecânica, barreira ao vapor d'água e barreira à gordura. Contudo, para os alimentos secos sacarias monocamada de PELBD ou blendas deste material com PEBD são as embalagens convencionais no mercado utilizadas para o acondicionamento dos produtos secos mais populares, principalmente, em porções a partir de 10 kg devido às suas características de resistência mecânica e barreira ao vapor de água [5].

Existem inúmeros estudos e artigos nacionais e internacionais publicados que se dedicam a estudar o comportamento de blendas binárias de polietilenos, geralmente polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de baixa densidade (PEBD), PELBD com polietileno de alta densidade (PEAD) e PEBD com PEAD no uso de embalagens [9-24]. Entretanto, não se encontram informações acerca de blendas ternárias que, provavelmente, poderão agregar melhorias para as embalagens de *pet food*. Portanto, existe um campo a ser explorado no que diz respeito à análise e a resposta na caracterização das propriedades mecânicas, térmicas, físicas, ópticas e morfológicas de blendas ternárias de poliolefinas. É de se notar que isto poderá favorecer em utilizar-se uma só camada de produto, conseqüentemente, utilizando-se processos e equipamentos mais simples, e sem necessidade de uma maior qualificação da mão-de-obra. Também, possibilitaria uma facilidade ampliada no reaproveitamento e reciclagem das embalagens pós-consumo.

Este trabalho se justificou em sua execução por tratar-se de uma inovação para as embalagens de *pet food*, tendo em vista que se utilizou do processamento de filme tubular por extrusão de monocamada, com blendas ternárias de poliolefinas, passíveis de maior facilidade de reaproveitamento e reciclagem, com propriedades de barreira, evitando produzir embalagem multicamada de diferentes materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EMBALAGEM PARA *PET FOOD*

Os cuidados com os parâmetros críticos de conservação do alimento para consumo humano devem também ser observados na ração para animais de estimação, tendo em vista a sua similaridade. A especificação de uma embalagem de *pet food* segue as mesmas diretrizes da especificação de embalagens para outros segmentos exigindo conhecimento dos parâmetros críticos para o produto, com base nos quais se definem os fatores que os influenciam e, por fim, as características que a embalagem deve apresentar. De modo geral a vida de prateleira do *pet food* é definida por alterações sensoriais, contaminação química, desenvolvimento microbiano ou infestação por insetos e roedores. Sendo assim, as reações de degradação envolvem principalmente oxigênio, umidade, microrganismos, insetos, roedores e interação do produto com o material da embalagem [1].

Frente à superioridade numérica de cães e gatos no mercado de *pet food* associada ao volume de alimentos consumido em relação a outros animais de estimação, a abordagem do tema material de embalagem está focada nas embalagens de alimentos para estes animais [2, 3].

Os requisitos de proteção dos diferentes tipos de alimentos para cães e gatos disponíveis no mercado, os secos (menos de 20% de umidade), os semiúmidos (20 - 65% de umidade), os úmidos (mais de 65% de umidade) e os biscoitos (*snacks*) podem ser diferentes. Contudo, como cães e gatos são extremamente sensíveis às alterações de sabor e aroma, pode-se afirmar que os principais fatores que definem a vida útil do alimento para animais são a oxidação, a perda ou ganho de umidade e o desenvolvimento microbiano. Logo, o material da embalagem de *pet food* deve reunir propriedades que protejam o produto de fatores ambientais, ou seja, barreira ao O₂ (oxigênio), ao vapor de água, a vapores orgânicos e à gordura. Outros requisitos da embalagem estão relacionados ao desempenho em máquina e na distribuição/estocagem e, nestes casos, destacam-se as propriedades de coeficiente de atrito, resistência à delaminação, à perfuração, ao rasgamento e qualidade do fechamento (solda da embalagem). Tendo-se em vista o atendimento destes requisitos, podem ser utilizadas combinações de diferentes materiais na composição das embalagens tais como estruturas multicamadas laminadas e coextrusadas. A escolha do tipo de estrutura irá depender do tipo de alimento a ser embalado [4].

As embalagens flexíveis com multicamadas são as mais utilizadas para *pet food*. Variando-se a estrutura em termos de composição e espessura é possível se atender diversas exigências. À medida que o alimento se torna mais rico em nutrientes há um aumento nas

exigências em termos de barreira a agentes externos o que leva a uma sofisticação da estrutura. A exigência em termos de barreira à gordura é uma constante já que a grande maioria dos produtos tem alto teor de gordura [5].

Estruturas multicamadas coextrusadas ou laminadas nas quais predominam diferentes *grades* de polietilenos são as mais utilizadas para o acondicionamento dos alimentos secos e semiúmidos devido às suas características de resistência mecânica, barreira ao vapor de água e barreira à gordura, como demonstrado na Figura 1. Contudo, para os alimentos secos sacarias monocamada de PELBD ou blendas deste material com PEBD são as embalagens convencionais no mercado utilizadas para o acondicionamento dos produtos secos mais populares, principalmente, em porções a partir de 10 kg devido às suas características de resistência mecânica e barreira ao vapor de água [5].

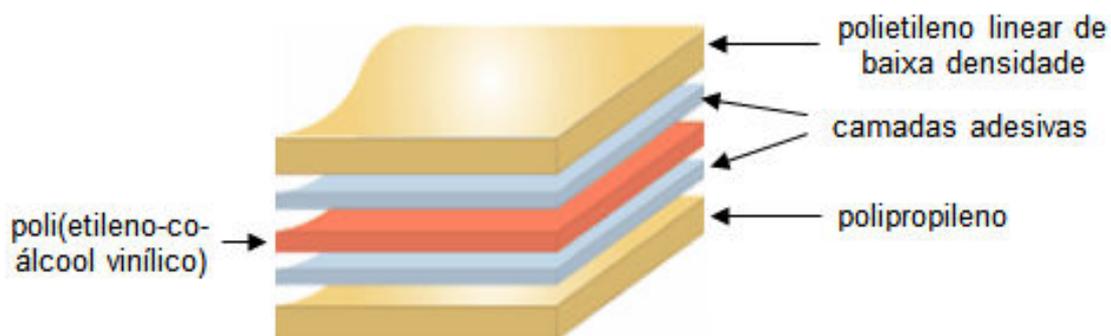


Figura 1. Estrutura padrão de um filme multicamadas [5].

A coextrusão permite uma melhoria das barreiras ao vapor de água, ao oxigênio e à gordura ao mesmo tempo em que a espessura é reduzida. A qualidade da soldagem térmica e a resistência mecânica da embalagem também podem ser melhoradas. Nestes casos são utilizadas estruturas coextrusadas em geral com três camadas à base, principalmente, de PELBD, PEBD e PEAD. Na Tabela 1 descrevem-se exemplos dos tipos de multicamada, sua aplicação e função.

Cada camada pode ser constituída de um único material ou uma mistura destes materiais, ao que se dá o nome de blenda. O PELBD utilizado pode ser base buteno, hexeno ou octeno, sendo o de buteno mais usual devido ao menor custo. Uma camada central de blenda de PP com PE é um recurso para melhorar a barreira à gordura da estrutura e melhorar a adesão entre as camadas em relação ao PE [5].

Tabela 1. Exemplos de embalagem multicamada e suas aplicações – adaptado de [5].

Tipo de multicamada	Aplicação	Função dos componentes
PA/PE	Massas, carne, queijo Vegetais, peixes	PA6 (poliamida 6): barreira O ₂ , resistência PEBD, PELBD: vedação
PA/ionômero	Massas, carne, queijo	PA6: barreira O ₂ e umidade Ionômero: vedação, abrasão
PA/EVOH/PE	Salsicha, patê	PA6: barreira O ₂ e umidade, resistência EVOH (etileno vinil álcool): barreira O ₂ PEBD: vedação, flexibilidade, barreira a umidade
PE/EVOH/PP	Salsicha	PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade EVOH: barreira O ₂ PP: barreira a umidade
PE/EVOH/PE	Leite, sucos, molho	PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade EVOH: barreira O ₂
PET/PE	Detergente líquido	PET (polietileno tereftalato - poliéster): barreira O ₂ PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade

O emprego de filmes de poliéster (PET) ou polipropileno biorientado (BOPP), que tem alta transparência e brilho, impressos por rotogravura, e de PE ou PP, impressos por flexografia ou rotogravura, laminados aos filmes coextrusados é uma forma de proteger a impressão valorizando a aparência da embalagem. São exemplos destas estruturas: PE/imp/PEcoex, PET/imp/PEcoex, BOPP/imp/PEcoex, BOPP/imp/PELBD/PEAD/PELBD [5].

Estruturas compostas por um filme de PET impresso laminado a um segundo filme de PET metalizado com alumínio e a um filme coextrusado à base de polietilenos (PET/imp/PETmet/PEcoex) são opções muito utilizadas pelas rações *premium*, que são nutricionalmente mais ricas e requerem, portanto, maior proteção. A metalização melhora as propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água, o que cria condições para um ganho na vida útil do produto. Outras opções substituem uma das camadas de PET por BOPP ou PA (poliamida), a exemplo de BOPP/imp/PETmet/PEcoex, PET/imp/BOPPmet/PEcoex e PET/imp/met/PA/PEcoex [5].

A substituição do polietileno convencional por polietilenos especiais é um recurso para se obterem embalagens com melhores propriedades mecânicas. Por exemplo, nos polietilenos metalocênicos a diminuição na resistência ao impacto do dardo não é tão acentuada como nos polietilenos convencionais à medida que há um aumento do módulo de elasticidade do filme. Desta forma, é possível aliar rigidez com resistência ao impacto melhorando o desempenho do material. A resistência à perfuração destes materiais também é superior à dos PELBD convencionais. Estas propriedades permitem a obtenção de estruturas mais rígidas que ficam menos marcadas pelo produto - efeito "pipoca" - e são mais resistentes à perfuração [5].

Quando utilizados na camada interna os polietilenos metalocênicos reduzem a temperatura inicial de selagem e conferem maior *hot tack* à soldagem térmica - maior resistência quando ainda está quente. O emprego de ionômeros ou plastômeros na camada interna também reduz a temperatura inicial e confere maior *hot tack* à soldagem térmica, além de permitir a solda sobre resíduos de produto, o que favorece a integridade do sistema de embalagem. Adesivos isentos de solventes são os mais utilizados nas embalagens laminadas para *pet food*, visto que cães e gatos tem o olfato extremamente apurado [5].

A separação das camadas que compõe a estrutura, fenômeno conhecido como delaminação, é favorecida pelo alto teor de gordura do *pet food*. A delaminação da estrutura além de prejudicar a aparência da embalagem reduz a vida útil do produto visto que as propriedades de barreira são comprometidas. A presença de tintas de impressão e/ou de metalização tende a reduzir a força de adesão entre as camadas [5].

O mesmo tipo de estrutura pode ser utilizado para embalagens com diferentes capacidades variando apenas a espessura e com isto a gramatura das camadas. O aumento na capacidade resulta em aumento nas exigências em termos de resistência mecânica. Por exemplo, enquanto uma estrutura do tipo PET/imp/PETmet/PEcoex para 2 kg de produto tem espessura total da ordem de 115 μm a 130 μm , a espessura da mesma estrutura para 15 kg varia de 170 μm a 200 μm . O aumento da espessura total é obtido aumentando-se a espessura do filme coextrusado [5].

Diferentes formatos de embalagens flexíveis estão disponíveis. Os tradicionais sacos planos com três soldas utilizados para acondicionar a partir de 10 kg de produto cederam espaço para os sacos com sanfona lateral - Figura 2. Também são utilizados sacos com fundo chato que podem ter quatro soldas no corpo permitindo melhor aproveitamento de espaço nos paletes e na casa do consumidor além de oferecer quatro painéis no corpo da embalagem para comunicação visual, o que proporciona maior área de exposição no ponto de venda [5].



Figura 2. Saco com sanfona lateral [3].

2.2. POLÍMEROS UTILIZADOS

Na sua forma mais simples uma molécula de polietileno é constituída por uma longa espinha dorsal (cadeia principal) de átomos de carbono ligados covalentemente com um par de átomos de hidrogênio; as extremidades da cadeia são terminadas por grupos metila [10-14]. Esta estrutura é mostrada esquematicamente na Figura 3.

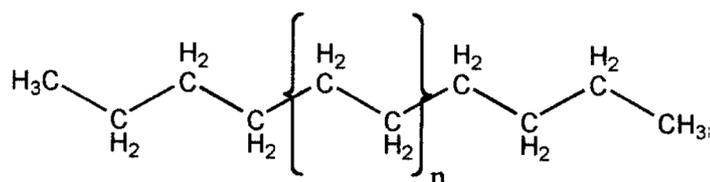


Figura 3. Estrutura química do polietileno [10].

Quimicamente resinas de polietileno puro consistem de alcanos com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização, ou seja, o número de monômeros de etileno polimerizados para formar a cadeia. Ao contrário de materiais orgânicos convencionais, o polietileno não consiste de moléculas idênticas. Resinas de polietileno compreendem cadeias com uma gama de comprimentos distintos. Tipicamente o grau de polimerização é bem maior que 100 e pode alcançar 250.000 ou mais, o que equivale a massas moleculares variando de 1.400 a mais de 3.500.000. Polietilenos de baixa massa molecular (oligômeros) com um grau de polimerização entre 8 e 100 são sólidos cerosos que não possuem as propriedades geralmente associadas a um plástico. Quando o grau de polimerização é inferior a 8 alcanos, são gases ou líquidos em condições normais de temperatura e pressão. Moléculas de polietileno podem ser ramificadas em vários graus e conter pequenas quantidades de insaturação [10-14].

Existem muitos tipos de polietileno, sendo que todos possuem essencialmente a mesma cadeia principal de átomos de carbono. As variações surgem, principalmente, a partir das ramificações que modificam as propriedades do material. Ocorrem muitos tipos de ramificações que vão desde simples grupos alquila a funcionalidades de ácido e éster. Em uma menor extensão, variações surgem a partir de defeitos na cadeia principal do polímero e que consistem de grupos vinila que estão frequentemente associados às extremidades da cadeia. No estado sólido, ramificações e outros defeitos na estrutura da cadeia normal limitam o nível de cristalinidade da amostra [15]. As cadeias que têm poucos defeitos têm um grau mais elevado de cristalinidade do que aquelas que possuem muitos [10-14].

Como o empacotamento de regiões cristalinas é maior do que o das regiões não cristalinas, a densidade global de uma resina de polietileno está relacionada ao seu percentual

de cristalinidade. Geralmente, quanto maior é a concentração de ramificações menor a densidade do sólido. As classes principais de polietileno, objetivo deste estudo, são ilustradas esquematicamente na Figura 4. O PEAD possui poucas e pequenas ramificações, conforme Figura 4a, com densidades entre 0,94 e 0,97 g/cm³ de acordo com Peacock [10]. O PEBD é um polímero ramificado formado por uma mistura de longas moléculas de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Esse polímero possui variadas características que dependem do grau de ramificação ou da distribuição da massa molar, sendo que tais propriedades estão relacionadas às condições de reação da produção. A concentração significativa de ramificações dificulta o processo de cristalização, resultando em densidades relativamente baixas na faixa de 0,91 a 0,94 g/cm³ [10]. Uma representação simplificada da estrutura do PEBD é mostrada na Figura 4b. As resinas de PELBD constituem-se de moléculas com cadeia principal de polietileno linear, que estão ligadas a grupos alquila curtos a intervalos aleatórios e cuja densidade encontra-se na faixa entre 0,90 e 0,94 g/cm³ [25]. Sua estrutura geral é representada na Figura 4c.

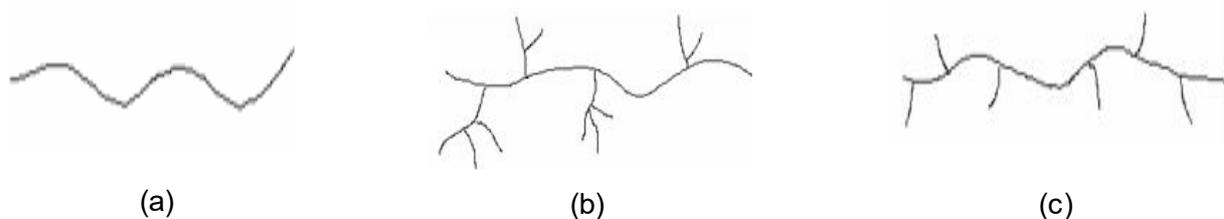


Figura 4. Esquema de diferentes classes de polietileno. (a) polietileno de alta densidade, (b) polietileno de baixa densidade, (c) polietileno linear de baixa densidade [10].

O tamanho de uma molécula de polietileno é normalmente descrito em termos de sua massa molecular média e de sua distribuição [10]. A massa molecular tem um efeito significativo sobre as propriedades físicas das resinas de polietileno, afetando a viscosidade, a resistência ao *stress cracking* – ESCR - quebra sob tensão ambiental - e ao impacto. No estado sólido, o material contém algumas regiões cristalinas, de curto alcance, permeadas por regiões amorfas, isto é, o polietileno encontra-se na forma semicristalina.

Os vários tipos de polietileno apresentam uma vasta gama de propriedades e atributos específicos que dependem das características moleculares e morfológicas da resina e das condições de processamento.

O polipropileno - PP é um polímero versátil usado em aplicações que vão desde filmes até fibras com uma demanda mundial ao redor de 10.500 toneladas [16]. Ele é semelhante ao PE na estrutura exceto pela substituição de um grupo de hidrogênio por um grupo metila sendo todos os outros átomos de carbono. Esta alteração pode parecer trivial, mas modifica

a simetria da cadeia do polímero permitindo a preparação de diferentes estereoisômeros, nomeados como cadeias isotática, sindiotática e atática. Estas configurações são ilustradas na Figura 5.

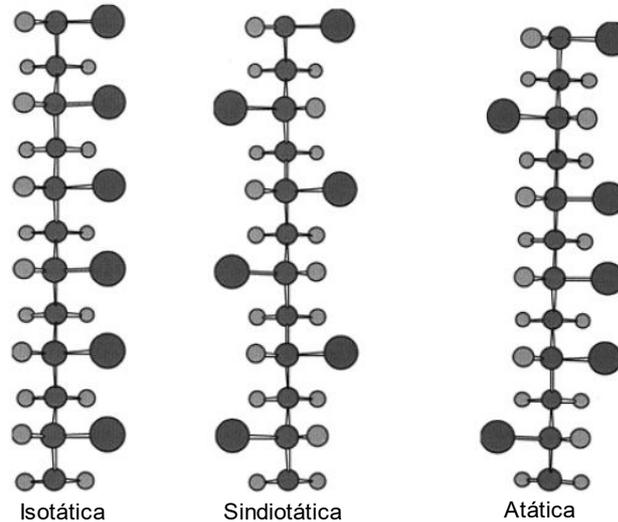


Figura 5. Cadeias poliméricas isotática, sindiotática e atática do PP [16].

O PP é sintetizado por polimerização do propeno, um monômero derivado de produtos petrolíferos, reação que está representada na Figura 6. Somente após o desenvolvimento da catalisação Ziegler-Natta é que o PP pode ser polimerizado como um produto comercialmente viável. Estes catalisadores permitem o controle estereoquímico durante a polimerização do PP nas configurações isotáticas e sindiotáticas, ambas capazes de cristalizar em um material polimérico mais rígido e utilizável. O primeiro método comercial para a produção de PP foi um processo de suspensão. Os métodos atuais de produção incluem um processo de fase gasosa e um processo de solução [16]. Novos tipos de PP são polimerizados utilizando catalisadores metallocênicos. A faixa de massas moleculares para o PP é de $M_n = 38.000$ a 60.000 e de $M_w = 220.000$ a 700.000 . A distribuição de massa molecular - polidispersão (M_n / M_w) pode variar de 2 até 11.



Figura 6. A reação de obtenção do PP [16].

Um comportamento distinto pode ser encontrado em cada um dos três estereoisômeros. O PP isotático e sindiotático podem empacotar numa matriz cristalina regular originando um polímero com maior rigidez. Ambos são materiais semicristalinos, entretanto,

o PP sindiotático possui uma temperatura de fusão (T_m) mais baixa do que a do PP isotático. O PP isotático é a conformação mais utilizada comercialmente com um ponto de fusão de 165°C. O PP atático tem uma baixa cristalinidade (de 5 a 10%) porque a sua estrutura irregular evita a cristalização, assim, ele se comporta como um material macio e flexível [16]. Ele é utilizado em aplicações tais como fitas adesivas, laminados com papel e adesivos.

2.2.1. Blendas de polietileno e polipropileno

A mistura de dois ou mais polímeros diferentes é chamada de blenda. As blendas são utilizadas para melhorias na relação custo/desempenho de plásticos comerciais, por vezes reduzindo o custo final do produto pela melhor processabilidade, ou também pela obtenção de propriedades específicas para determinado uso [17, 18].

Tradicionalmente o PEAD e o PEBD são misturados a fim de melhorar a processabilidade e as propriedades desejadas do produto final. Blendas destes polietilenos foram estudadas intensivamente nos últimos trinta anos, sendo que a maioria dos trabalhos enfatiza que o interesse nas blendas de polietileno se baseia da necessidade de compreender as condições para a segregação e a miscibilidade das fases e de como melhorar suas propriedades específicas quando comparadas com a utilização de um só tipo de polietileno [19].

As blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas a nível microscópico, mas não devem exibir heterogeneidade macroscópica que é considerada como incompatibilidade. As blendas são divididas em sistemas miscíveis e imiscíveis, sendo que a mistura de dois polímeros diferentes em geral é imiscível, já as blendas miscíveis são as que apresentam interações favoráveis entre os segmentos das cadeias sem a ocorrência de separação de fases. Blendas imiscíveis e compatíveis são as misturas que apresentam boa processabilidade e propriedades mecânicas desejáveis, sem apresentar interações específicas [17,18].

O termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade no caso de estudo de blendas seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o de menor concentração de soluto. O termo solubilidade não é aplicado comumente no estudo de blendas devido ao fato que as primeiras blendas obtidas eram imiscíveis onde o termo solubilidade não se aplicaria. A descoberta de blendas

totalmente miscíveis é bem mais recente, só então se passou a usar o termo miscibilidade [20, 21].

Compatibilidade é um termo mais abrangente que a miscibilidade e tem conotação tecnológica visando indicar a possibilidade de mistura entre os componentes em diversos graus e morfologias usando-se técnicas apropriadas. Miscibilidade é uma propriedade termodinâmica intrínseca do par em questão que pode ser descrita através de relações teóricas e representa estados de mistura entre os componentes, em nível molecular. A compatibilidade é representada por estados de mistura nos quais as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades desejadas [21].

Blendas miscíveis são raras, mas as compatíveis são inúmeras. Um exemplo destas seria a mistura de um polímero quebradiço com um elastômero com intuito de aumentar a resistência ao impacto. A borracha incorporada forma partículas imiscíveis dispersas na matriz rígida, capazes de absorver a energia gerada pelo impacto melhorando esta propriedade. O sistema obtido neste caso apresenta duas fases, a matriz formada pelo polímero rígido e a fase dispersa formada pelas partículas de borracha. Esta blenda é imiscível, no entanto, compatível por atender aos objetivos desejados. Um sistema incompatível é aquele formado por componentes que após a mistura apresentem propriedades desejadas inferiores às dos componentes individuais [21].

Blendas poliméricas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais dos componentes. No entanto, blendas imiscíveis, compatíveis e incompatíveis, podem exibir variações tanto positivas como negativas em relação às propriedades individuais dos componentes [21].

A miscibilidade ou a segregação de fases em blendas pode ser avaliada por Análise Dinâmica Mecânica - DMA. Um dos critérios para a avaliação da miscibilidade em blendas é a análise da transição vítrea - T_g . Sob este critério uma blenda é considerada miscível quando apresenta uma única T_g situada em uma faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros. A condição para a aplicação deste critério é que haja uma diferença de pelo menos 20 °C entre as T_g dos componentes da blenda [22].

Uma blenda parcialmente miscível apresenta duas ou mais T_g , correspondentes às diferentes fases, deslocadas em relação à T_g dos componentes puros. Neste caso, cada fase é constituída de uma blenda miscível contendo diferentes composições. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam T_g características aos componentes puros [22-24]. A T_g é acompanhada por uma variação de capacidade calorífica de poucos décimos de J/g°C e por uma variação acentuada do módulo, da ordem de 10^3 Pa no caso de polímeros amorfos. Estas

características da T_g tornam a técnica de DMA especialmente sensível para a sua detecção em comparação a técnicas calorimétricas.

Em alguns casos, como em blendas ou compósitos, nos quais um dos componentes está presente em baixa concentração a T_g muitas vezes só pode ser detectada por DMA [23]. Além da possibilidade de detecção de transições de componentes em baixas concentrações em blendas, a análise da largura das transições permite obter informações sobre a micro heterogeneidade das fases. No caso de blendas, o termo micro heterogeneidade refere-se também à existência de vizinhanças com composição diferenciada para os segmentos de uma mesma cadeia polimérica [22].

A grande maioria dos estudos termodinâmicos foi desenvolvida para polímeros amorfos, ou seja, polímeros que não apresentam estruturas cristalinas e, portanto, estas teorias não são aplicadas a polímeros cristalinos. Os polímeros comerciais ditos cristalinos são na verdade materiais semicristalinos. A cristalinidade completa somente é conseguida em nível laboratorial – monocristais - e é muito importante em investigações de morfologia elementar. Na prática coexiste sempre com os cristais uma fase amorfa que não cristaliza devido principalmente a fatores cinéticos. Esses sistemas com duas fases, amorfa e cristalina, possuem características de ambas que são bastante distintas [21].

Quando um polímero semicristalino é utilizado na preparação de blendas dificilmente será possível obter um sistema totalmente miscível. Isso diminui a possibilidade de se obter um sistema compatível. Blendas compatíveis onde pelo menos um componente é semicristalino geralmente são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento esta blenda se separa em duas ou mais fases [25].

Na preparação de uma blenda onde um dos componentes é semicristalino e o outro não, é possível ter quatro fases representadas pela parte cristalina do polímero semicristalino; parte amorfa do polímero semicristalino, que não se mistura com o outro polímero; fase relativa à mistura das partes amorfas de ambos os polímeros e a fase do polímero amorfo, que não se mistura com a parte amorfa do polímero semicristalino. No caso de uma blenda formada por dois componentes semicristalinos seria possível obter seis fases. Em estruturas como essas, ocorre a formação de um grande número de interfaces que são regiões de concentração de tensões reduzindo a possibilidade de compatibilidade neste tipo de blenda [23].

As propriedades físicas das blendas poliméricas são extremamente dependentes da morfologia. As propriedades mecânicas e ópticas de blendas com fases separadas são diferentes daquelas correspondentes a misturas homogêneas. O conhecimento dos parâmetros que governam a miscibilidade tem importância crucial na aplicação final. Entre os

fatores que decidem se o sistema apresentará uma ou mais fases estão: a massa molar dos polímeros constituintes, composição das blendas e a interação física ou química entre as espécies. Para blendas, com polímeros semicristalinos, as propriedades finais dependem em muito da estrutura cristalina, da morfologia das fases e da adesão interfacial [25, 26].

Alguns dos aspectos mais importantes a serem avaliados em blendas com componentes cristalizáveis são, a variação da temperatura de fusão, do grau de cristalinidade, do tamanho e forma dos esferulitos e espessuras lamelares e interlamelares. A variação da temperatura de fusão pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero [27].

Uma especial atenção tem sido dirigida ao estudo de blendas envolvendo polietilenos, com dupla motivação, a geração de propriedades específicas de interesse tecnológico e o entendimento científico das condições físico-químicas ligadas à miscibilidade ou à segregação de fases [20-27].

Em muitas composições de blendas de PEBD com PELBD e PEAD são observadas fases cristalinas separadas dos componentes com dois picos de fusão distintos. Por outro lado, blendas de PEAD com PELBD ou PEBD podem apresentar co-cristalização onde os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito. A ocorrência de co-cristalização em blendas poliméricas é pouco comum sendo observada para alguns pares poliméricos [20].

Blendas de polímeros isomórficos são miscíveis em ambos os estados, fundido e cristalino, e conseqüentemente apresentam apenas uma temperatura de fusão e transição vítrea. A possibilidade de formação de blendas de PE que apresentem co-cristalização depende principalmente do número e tamanho das ramificações. Estudos de simulação procurando avaliar o efeito das ramificações na estrutura morfológica de blendas de polietileno revelaram que haveria segregação e imiscibilidade no estado fundido em blendas de PEBD com PEAD nas quais o PEBD apresenta mais de 30 ramificações longas para cada mil átomos de carbono [27].

Para melhorar a qualidade de produtos poliméricos, blendas de PP e PE são amplamente utilizadas na indústria. Aproveitando-se propriedades de resistência ao impacto e a facilidade de processamento do PP, como também a resistência à quebra sob tensão ambiental – ESCR - e a processabilidade do PE. O comportamento reológico dos polímeros fundidos desempenha um papel importante no processamento e modelagem. Muitos estudos foram até hoje efetuados sobre as propriedades de fluxo do PP e de PE lineares, tais como o PEAD e o PELBD [23, 28-33].

Fujiyama e Kawasaki [30] pesquisaram as propriedades de fluxo capilar de uma blenda fundida de PP/PEAD e não encontraram correlação entre a entrada e a saída da matriz na

taxa de inchamento. Dumouklin e col. [31] estudaram a reologia do fundido e a morfologia das blendas de PP/PELBD, eles observaram que a viscosidade de cisalhamento zero - η_0 - está relacionada com o tempo de relaxação máximo. Bains e col. [32] investigaram o efeito da viscosidade das fases de componentes sobre as propriedades mecânicas das blendas de PP/PELBD, os resultados mostraram que uma maior similaridade das viscosidades dos componentes das blendas de PP/PELBD resultou numa melhoria acentuada das propriedades de tração, ao redor de 50%, em relação à outras blendas onde as viscosidades dos componentes são muito diferentes.

Poucos estudos foram dedicados sobre as propriedades de fluxo do fundido de blendas de PP e polietilenos ramificados, tal como o PEBD. Liang e Ness [33] estudaram as propriedades de fluxo de blendas fundidas de PP/PEAD e PP/PEBD, incluindo as perdas de pressão final, as curvas de fluxo e a correlação entre as viscosidades de fundido das blendas e as viscosidades de fundido de cada componente. Também discutiram o mecanismo de fluxo e os fatores que afetam o comportamento do fluxo capilar durante a extrusão da blenda fundida. Os estudos sobre as propriedades de fluxo do fundido da blenda PP/PE em que um PP para extrusão de filme soprado foi misturado a um PEAD de injeção e a um PEBD para extrusão de filme soprado, respectivamente, foram realizados em condições similares de processamento. Verificou-se que o fluxo cisalhante das blendas fundidas não obedece estritamente à lei de fluxo e a provável dependência da viscosidade de cisalhamento do fundido conforme a equação de Arrhenius [33].

A propriedade de fluxo do material fundido de PP melhorou quando foi misturado com cerca de 10% m/m de PEAD ou de PEBD, embora sendo a viscosidade do fundido de PE próxima a do PP. Com a adição do conteúdo percentual em massa de PP a queda de pressão final aumentou para a blenda fundida de PP/PEAD e houve um pico no gráfico de queda de pressão final versus taxa de cisalhamento, em altas taxas de cisalhamento, quando o PP ultrapassou os 80% m/m na composição. Para a blenda fundida de PP/PEBD a queda de pressão final diminuiu quando o percentual de PP foi inferior a 80% m/m e este valor foi mínimo quando o percentual de PP foi de 50% m/m; porém quando o percentual de PP ultrapassou os 80% m/m o valor de queda de pressão final aumentou subitamente em altas taxas de cisalhamento, sendo mais elevado do que os do PP e do PEBD [27]. Com adição de PP as viscosidades de cisalhamento das blendas fundidas de PP/PEAD e PP/PEBD aumentaram, mas a relação entre a blenda e o componente da viscosidade do fundido não obedeceram a "regra aditiva da blenda", nem a "regra logarítmica da blenda". Além disso, há um valor mínimo fixo de PP = 20% m/m, para a blenda de PP/PEAD, e de PP = 50% m/m, para a blenda PP/PEBD, observado no gráfico de viscosidade versus tensão de cisalhamento. Isto sugere que não é boa a compatibilidade entre o PP, o PEAD e o PEBD [33].

2.2.1.1. Compatibilização de blendas imiscíveis

As blendas de polímeros imiscíveis possuem alta tensão interfacial e baixa adesão entre as fases, portanto, não apresentam boas propriedades mecânicas. Para otimizar suas propriedades mecânicas, uma série de compostos denominados de agentes compatibilizantes são utilizados [34-36].

O agente compatibilizante diminui a incompatibilidade da mistura polimérica, mas não promove a formação de uma mistura molecularmente homogênea. Ele atua na interface das duas fases imiscíveis como um surfactante polimérico, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros [37]. Em alguns casos, uma pequena quantidade de agente compatibilizante, entre 0,5% a 2% m/m, é o suficiente para a estabilização das fases.

Um agente compatibilizante efetivo modifica a morfologia e a adesão interfacial na blenda devido a reduzir a tensão interfacial, permitir uma dispersão mais fina e aumentar a estabilidade com relação à segregação das fases [37].

A estratégia para promover compatibilização consiste em diminuir a tensão interfacial para evitar a coalescência da fase dispersa e aumentar a adesão interfacial. A Figura 7 ilustra a adição de um agente compatibilizante como, por exemplo, um copolímero dibloco, em que cada bloco tem a mesma constituição química que os homopolímeros componentes da blenda. Este agente compatibilizante irá formar uma interface entre a fase dispersa e a matriz. Esse conceito tem aplicação prática limitada, uma vez que requer uma síntese específica para esse fim, geralmente difícil e dispendiosa [37].

Na Figura 8 é mostrado um exemplo da modificação química dos componentes, com inserção de grupamentos reativos complementares que reagem quimicamente durante o processo de transformação - compatibilização reativa [38].

O primeiro método de compatibilização envolve a adição de um terceiro componente, com segmentos que possam interagir ou que possuam miscibilidade com um ou com ambos os componentes da mistura [38]. Para blendas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C - D, onde C deve ser miscível no polímero A, mas imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B, mas imiscível no polímero A [38].

O segundo método para a compatibilização é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida através do processamento reativo (extrusão). Neste método, o agente compatibilizante é produzido *in situ* durante o processamento da mistura em estado fundido, através da reação entre grupos dos compostos da blenda, formando um copolímero grafitizado ou em bloco. Portanto, o objetivo consiste em criar condições para ocorrer reações químicas entre os componentes da mistura [38].

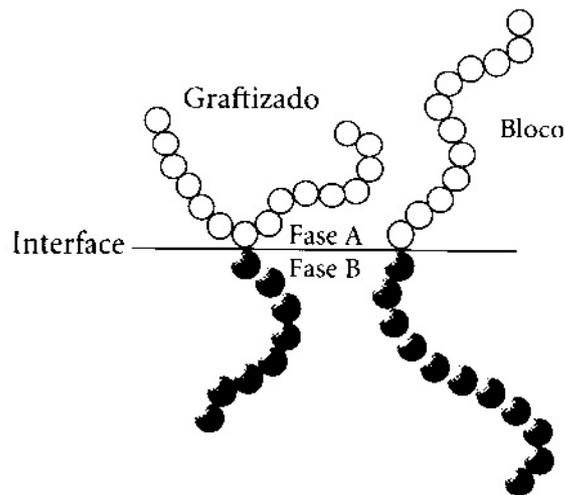


Figura 7. Compatibilização de fases imiscíveis por meio da ação interfacial de um copolímero segmentado (grafitizado ou dibloco), contendo sequências A e B [38].

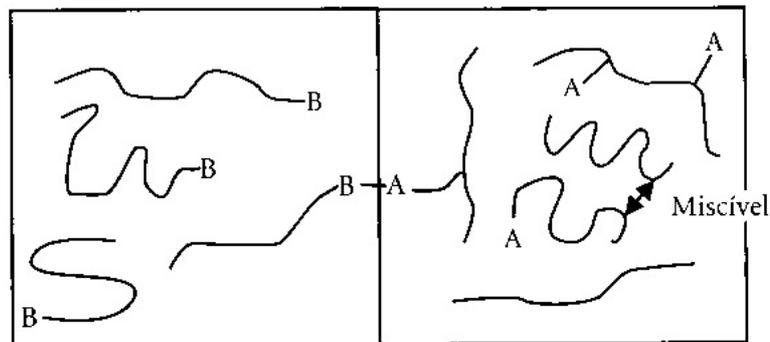


Figura 8. Compatibilização de fases imiscíveis por meio da reação química entre os grupos funcionais A e B [38].

A literatura [39, 40] mostra que grupos altamente reativos, como anidrido maleico - AM, são os melhores compatibilizantes para poliolefinas e misturas com poliamida 6 - PA6 - quando comparados a dietilmaleato, glicidil, metacrilato e etileno-vinil acetato. Processos convencionais como extrusão são empregados na preparação do compatibilizante.

O processo reativo, também chamado de extrusão reativa, consiste no desenvolvimento de reações químicas durante o processo de extrusão dos polímeros. Neste caso, o equipamento de extrusão é utilizado como um reator químico, e não somente como uma ferramenta de processamento [40]. A extrusora pode ser considerada como um reator horizontal com uma ou duas roscas internas que promovem a mistura dos reagentes no estado sólido, fundido ou, menos frequentemente, no estado líquido [40].

A maioria das blendas conhecidas é imiscível e quando sofrem extrusão, um dos componentes formará uma fase dispersa na matriz contínua do outro componente. A fase

contínua dependerá da quantidade relativa e da viscosidade dos polímeros envolvidos, sendo que o polímero mais viscoso geralmente forma a fase dispersa [38].

O processo reativo apresenta como vantagens o baixo custo, processamento contínuo de curto tempo de duração, além de normalmente não utilizar solventes. Entretanto algumas das desvantagens ou dificuldades associadas ao processamento reativo consistem na necessidade de obter uma mistura eficiente entre as espécies envolvidas, altas temperaturas para a fusão do polímero e as reações laterais de degradação ou reticulação que podem acompanhar o processo [38].

Os requisitos para a compatibilização através da formação de ligações covalentes ou iônicas no processamento reativo são os seguintes: mistura eficiente dos componentes da blenda para a obtenção de uma morfologia adequada, isto é, uma fase bem dispersa; funcionalização para reagir e formar ligações no estado fundido; velocidade de reação compatível com o tempo de residência na extrusora e ligações formadas estáveis para subsequente processamento [38].

As poliolefinas funcionalizadas ou grafitizadas podem ser utilizadas como agente compatibilizante de misturas poliméricas imiscíveis, com a função de reduzir a tensão interfacial e promover a adesão entre as fases dos polímeros. Este método é utilizado pela sua simplicidade e baixo custo [41]. Esse processo tem sido muito utilizado para introduzir grupos reativos na cadeia da poliolefina. As poliolefinas podem ser grafitizadas com monômeros de anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico. Entre outros, o anidrido maleico é o monômero mais utilizado na grafitização de poliolefinas, como por exemplo, na grafitização do polipropileno [39-41].

A reação de grafitização dos polímeros no estado fundido e na extrusora reativa geralmente envolve a utilização de um iniciador de radical livre. Os sistemas mais usados para reação de grafitização são compostos por um peróxido, um monômero ou uma mistura de monômero e a poliolefina [38]. Na primeira etapa de reação ocorre a decomposição térmica do iniciador, gerando os radicais livres. O radical livre formado abstrai um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, produzindo o macroradical. Entretanto, nas poliolefinas poderá ocorrer além da grafitização do monômero, reações laterais de degradação ou reticulação [41].

2.2.2. Aditivos

Rotineiramente utilizam-se aditivos incorporados aos polímeros com objetivos diversos, sejam eles o de otimizar a aparência, proporcionar maior resistência mecânica, melhorar as propriedades de barreira a gorduras, oxigênio e a vapor de água, dentre outras características desejadas ao produto final. O setor de aditivos cresce consideravelmente na

indústria de especialidades químicas, pois melhorias desejáveis no desempenho dos polímeros abrem as portas para novos processos de produção. Vários aditivos proporcionam melhorias no desempenho em processamento, enquanto outros permitem a otimização das propriedades dos materiais poliméricos [42].

Os aditivos são basicamente classificados pelas funções que eles executam e não pela sua natureza química, conforme relacionado na Tabela 2.

Tabela 2. Vários aditivos e suas funções – adaptado de [45].

Aditivo	Efeitos
Antiaderentes	Talco, sílica, argila, mica, esferas cerâmicas – impedem o estiramento do filme e tornam mais fácil a separação das paredes em contato entre si
Antiumidade	Previnem a formação de umidade (vapor de água) na superfície do plástico
Antioxidantes	Impedem a oxidação
Antiestáticos	Negro de fumo, enchimentos metalizados e fibras de carbono – reduzem o acúmulo de estática
Biocidas	Conservantes e fungicidas
Agentes de expansão	Bicarbonato de sódio produz gases na polimerização para a produção de espumados
Retardantes de chama	Compostos halogenados, compostos de fósforo, óxidos metálicos e cargas inorgânicas - reduzem a inflamabilidade
Estabilizantes de calor	Para manter a qualidade da cor a altas temperaturas de moldagem
Modificadores de impacto	Para melhorar a capacidade de absorver e dissipar as forças de impacto
Estabilizantes de luz	Mica em pó - reduz a degradação da luz UV
Lubrificantes	Auxiliam na fluência das moléculas do polímero durante o processamento
Desmoldantes	Impedem a deformação por aderência ao molde
Agentes Nucleantes	Promovem o aumento do grau de cristalinidade. Melhoram a elasticidade, propriedades ópticas e a transparência
Plastificantes	Óleo vegetal epoxidado, butadieno – proporcionar maciez e flexibilidade
Auxiliares de processamento	Melhorar as taxas de produção, removendo a "pele de tubarão" ou o efeito "casca de laranja", produzido por aderência do polímero fundido na matriz
Deslizantes	Amidas: reduzem o coeficiente de atrito, ajudando na fluência das moléculas do polímero durante o processamento
Cargas	Talco, giz, argila - melhoram a rigidez, a resistência e as propriedades elétricas (argila)
Compatibilizantes	Polioléfinas grafitizadas: com monômeros de anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico. Sistemas mais usados para grafitização são compostos por um peróxido, um monômero ou uma mistura de monômero e a poliolefina

Os aditivos possuem grande importância para a indústria transformadora de plásticos, mesmo aqueles tradicionalmente usados como plastificantes, como modificadores de impacto e os antioxidantes, ou em novas tecnologias, como nano compósitos e antimicrobianos.

Entretanto, ao mesmo tempo uma grande preocupação com a segurança é observada com relação a aplicações com alimentos [43, 44].

O processamento de termoplásticos e/ou seu desempenho no produto final pode ser amplamente otimizado através do uso de vários aditivos. Alguns aditivos já estão presentes em resinas comerciais e ainda mais benefícios podem ser obtidos a partir de uma nova modificação desses compostos. Além disso, o uso de aditivos proporciona ao processador uma oportunidade de adaptar o material para uma aplicação específica [42].

Alguns tipos de aditivo são: os lubrificantes que auxiliam na transformação melhorando a produtividade da máquina através da redução de fricção interna, os agentes de nucleação para a mudança na morfologia do polímero, os agentes expansores para a formação de espumados, ou os antioxidantes para a supressão de decomposição térmica durante o processamento. Outros tipos de aditivos são: os agentes expansores e os branqueadores ópticos utilizados para melhorar a estética ou ainda, os retardantes de chama, os antiestáticos e os estabilizadores de luz ultravioleta, visando melhor desempenho das propriedades do produto final [42].

Os principais aditivos, dependendo de sua utilização, são os lubrificantes, plastificantes, sequestrantes, enquanto os agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores de calor e os auxiliares de processamento são aditivos considerados menores. A modificação das propriedades dos polímeros, através da adição de vários aditivos, é preferível economicamente quando comparado a introdução de novos plásticos [42].

A permeabilidade do material da embalagem é uma das características críticas que afetam a qualidade das rações e alimentos. Os materiais podem ser selecionados para proporcionar uma vida útil prolongada, a um preço acessível, com excelentes propriedades de barreira. Portanto, conhecer os fatores importantes para a seleção do material, com base na permeabilidade, é parte essencial do processo de desenvolvimento da embalagem [45]. Os materiais de barreira utilizados em embalagens *pet food* devem estar de acordo com a regulamentação da FDA (*Food and Drugs Administration*), que exige que os mesmos não sejam tóxicos e sejam resistentes quimicamente [46]. Os materiais também devem atender a lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados a confecção de embalagens em contato com alimentos da Anvisa [43].

A tradicional embalagem passiva não é eficaz na proteção de produtos alimentícios no que tange a sua distribuição e armazenamento. Além disso, a prolongada vida útil dos alimentos processados, a rigorosa regulamentação de aditivos utilizados em contato com alimentos e a maior demanda dos consumidores por uma adição mínima de conservantes nos produtos alimentícios, conduziram à inovação de embalagens ativas. Embalagens ativas se

baseiam no uso de sequestrantes de oxigênio, reguladores de umidade, absorventes de etileno, de etanol e de dióxido de carbono, bem como em sistemas emissores antimicrobianos [47].

A migração de componentes da embalagem para o produto, causando odores indesejáveis, alterações de sabor, entre outros, representam um risco no caso de migração em condições não permitidas por normas regulamentares. Outra interação que pode afetar a qualidade e/ou segurança dos produtos é a absorção de componentes do produto pela embalagem, que podem eventualmente afetar a integridade da embalagem e, portanto, do produto. Aditivos têm um papel significativo na definição da funcionalidade e das propriedades de barreira das embalagens plásticas utilizadas na indústria de alimentos [48].

A indústria de polímeros tem experimentado uma série de mudanças ao longo dos anos, começando com a descoberta dos polímeros naturais e evoluindo para a atual indústria especializada. Os polímeros orgânicos, tais como a borracha natural, a cera de abelha e o betume foram utilizados durante séculos, mas mostraram-se inadequados para aplicações gerais, devido a sua fragilidade, tornando-os inadequados no uso como embalagem na sua forma natural [48]. Isso levou ao desenvolvimento de modificações das propriedades dos polímeros, melhorando as suas características e permitindo desta forma a sua utilização como material de embalagem. Por exemplo, o celuloide, considerado o primeiro polímero semissintético, teve sua fragilidade melhorada com uso de cânfora a fim de tornar o seu uso comercial [48]. Hoje, tanto polímeros naturais como sintéticos utilizam aditivos de características particulares, proporcionando novas blendas com resinas poliméricas para obtenção de embalagens de alta qualidade [49].

Dentre os aditivos para promover propriedades de barreira cuja presença é importante nas embalagens de produtos alimentícios, encontram-se os sequestrantes de oxigênio, que citamos anteriormente sem maior detalhamento devido não participarem de nosso experimental, e os agentes nucleantes ou de nucleação, dos quais discorreremos a seguir.

2.2.2.1. Agentes de nucleação

Em aplicações industriais os agentes de nucleação são comumente adicionados para acelerar a taxa de cristalização, para reduzir o tempo de ciclo de processamento, e para melhorar as características físico-químicas, tais como as propriedades ópticas, de resistência mecânica e ao calor [50, 51]. Os agentes de nucleação mais utilizados são pequenas moléculas orgânicas e inorgânicas, por exemplo, sais metálicos de ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos, os sais metálicos aromáticos de compostos de fósforo, quinacridonas, pigmentos e minerais, como argila ou talco [52].

Polímeros com uma taxa média de crescimento de cristal, tal como a PA6, o PP, e o PET, podem ser mais acentuadamente resfriados, acelerando sua cristalização comparando-se ao polietileno, e por esta razão respondem muito bem a uma nucleação térmica heterogênea, com a ajuda de substâncias incorporadas denominadas agentes de nucleação [53].

O processamento convencional de polímeros, tais como poliestireno e policarbonato, contendo uma taxa de crescimento de cristal muito baixa, resulta sempre numa forma amorfa. O número e tamanho dos esferulitos são determinados de acordo como a sua formação seja homogênea ou heterogênea. Quando os núcleos são formados na presença de um agente de nucleação, nas mesmas condições de resfriamento, os esferulitos resultantes serão consideravelmente menores do que aqueles no mesmo material sem adição dos agentes de nucleação. Polímeros nucleados têm, portanto, estruturas de grãos mais finos do que aqueles não nucleados, e isso se reflete nas características de suas propriedades físico-químicas [53].

Plásticos com esferulitos maiores são mais frágeis e menos transparentes ou translúcidos do que aqueles com a mesma fração cristalina, mas numa estrutura de esferulitos menores. A chamada nucleação espontânea, isto é, a nucleação sem uma introdução intencional de um agente de nucleação, acredita-se que se processe devido a substâncias estranhas como a presença de resíduos de catalisador ou de uma degradação oxidativa do polímero. A nucleação espontânea deve ser distinguida de auto nucleação, onde a cristalização é desencadeada por fusão incompleta de cristalitos do polímero [53].

Os agentes de nucleação aumentam a temperatura e a velocidade de cristalização de polímeros semicristalinos, alterando sua morfologia [54, 55]. Isso resulta num aumento da condutividade térmica, que conduz a um resfriamento mais rápido das peças plásticas, resultando em aumento substancial da produtividade. Outros benefícios potenciais são as melhorias ópticas de resinas translúcidas, tais como o polipropileno, e, em alguns casos também é obtido um aumento da resistência mecânica do material [56].

O efeito do agente de nucleação na morfologia cristalina sob diferentes níveis de estrutura de materiais de polipropileno foi investigado por Xu e col. [57]. Por sua análise, o aumento dos níveis de agente de nucleação tem um efeito em ambos os níveis, altos e baixos, da estrutura cristalina. Eles observaram ainda que o agente de nucleação apresenta um efeito de nucleação heterogênea. Além disso, os resultados mostraram que no nível de agregação da estrutura, a cristalinidade aumenta e o tamanho dos esferulitos tende a diminuir com o aumento do agente de nucleação. Ao mesmo tempo, o agente de nucleação tem também um efeito tanto sobre a estrutura de grãos do cristal como sobre a estrutura da célula unitária. A

Figura 9 apresenta a atuação de um agente de nucleação no processo de cristalização de um polímero semicristalino [58].

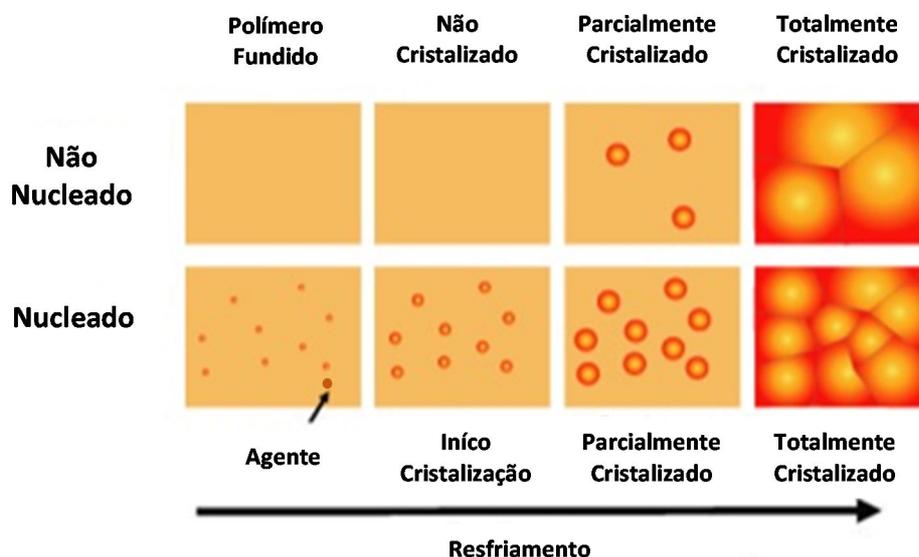


Figura 9. Atuação de um agente de nucleação na cristalização de um polímero semicristalino – adaptado de [58].

As aplicações industriais da nucleação de polipropileno são as mais relevantes e a sua utilização como agentes de nucleação no processamento de nucleação lenta e na cristalização da massa polimérica do polipropileno isotático (PPI) é bem documentada. Avanços no desenvolvimento de aditivos multifuncionais para manipular as propriedades físico-químicas de outros polímeros será necessária para ampliar suas aplicações. Além disso, estes aditivos deverão apresentar uma excelente estabilidade térmica e não possuírem absorção da luz visível, somando-se a isso um conjunto mais favorável de características que possam proporcionar benefícios marcantes quando comparado aos atuais agentes de nucleação [59].

2.3. PROCESSAMENTO DOS FILMES

Existem três processos consolidados para a produção de filmes de polietileno, com características diferenciadas, em consonância com os objetivos de aplicação do produto final. São eles: a extrusão com matriz plana e calandragem, extrusão com matriz plana de filme “*casting*” e a extrusão tubular - filme soprado [60–67].

O filme plano é utilizado em embalagens do tipo substrato de embalagens alimentícias, como revestimento protetor, filme agrícola, para controle de ervas daninhas, filme de

polietileno de uso geral, como uma proteção de barreira para evitar arranhões de peças durante o transporte, e muitas outras aplicações [60].

O equipamento para a produção de chapas e filmes pode ser ligeiramente diferente, dependendo da espessura do produto. Uma linha de extrusão de chapas é mostrada na Figura 10. A velocidade da linha é sincronizada para impedir que os rolos puxadores atuem com velocidade muito maior que a dos cilindros de calandragem, conferindo orientação molecular ou tensão excessiva entre a calandra e os rolos puxadores.

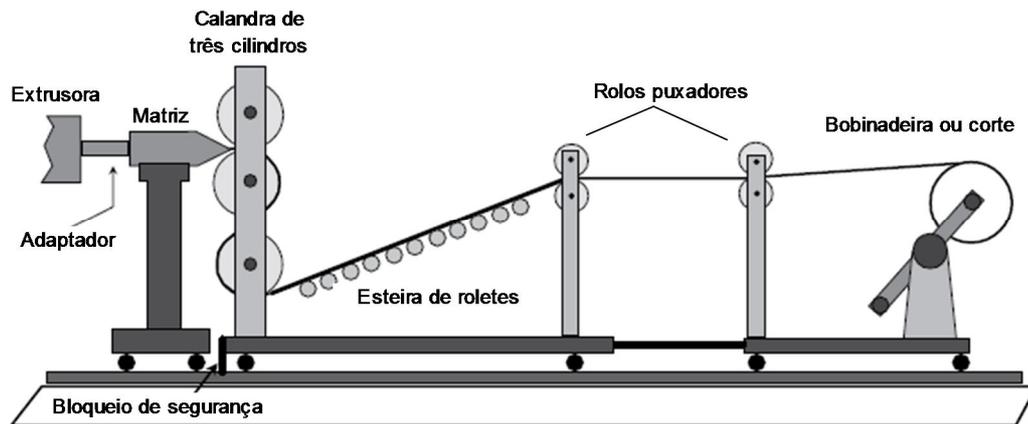


Figura 10. Esquema de uma linha de extrusão de chapas com calandra de três cilindros – adaptado de [61].

A Figura 11 mostra uma linha de filme *casting* com dois cilindros polidos, rolos puxadores, tratamento central, corte, e um bobinador duplo. O cilindro número 1 na Figura 11 é o de *casting*, de tamanho maior do que o cilindro número 2. O polímero fundido, flui da matriz para baixo em toda a superfície do cilindro, é rapidamente solidificado devido à temperatura baixa do cilindro, controlando a cristalinidade das resinas semicristalinas. Este processo fornece claridade óptica exigida para os filmes de embalagens produzidas usando a tecnologia de filme *casting* de alto brilho, à grandes taxas de produção, e bom controle dimensional. Em comparação com o filme tubular soprado, a variação de espessura no filme *casting*, com ajuste automático da matriz, é de ± 1 a 2%, enquanto no filme tubular soprado é normalmente de ± 3 a 4%. As aplicações de filme *casting* incluem: embalagem de alimentos como mercadorias cozidas, doces, queijos e carnes. Aplicações nas áreas médica e farmacêutica, como embalagens descartáveis e filme gravado normalmente utilizado na produção de fraldas. Etiquetas, filme estirável para embalagem a quente de malas e de paletes industriais e na produção de geomembranas [60].

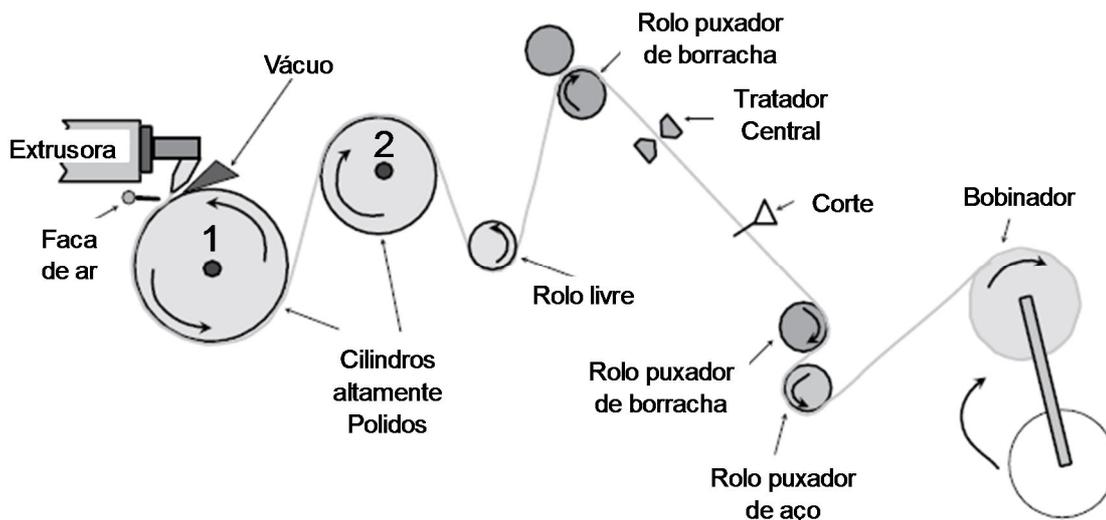


Figura 11. Esquema do processo de filme *casting* – adaptado de [61].

O filme tubular, ou filme soprado, é mais um processo usado para obter filme termoplástico em volume elevado. O processo é diferente do processo de filme *casting* discutido anteriormente, no projeto da matriz e no sistema de resfriamento. As chapas, os filmes planos e os filmes *casting* são produzidos com extrusoras mono rosca e dupla roscas. O filme tubular é produzido quase exclusivamente em extrusoras monorosca. Algumas são equipadas com garganta de alimentação ranhurada para aumentar a capacidade de produção. Ao invés da extrusão de um filme a partir de uma matriz plana, resfriado em cilindros ou num tanque de água, o extrudado flui através de uma matriz anular formando um balão ou tubo que é puxado acima da matriz na vertical – em algumas aplicações especiais pode ser horizontal ou descendente - com o polímero sendo resfriado por convecção de ar forçado. Ao sair da matriz, o balão pode ser insuflado em diferentes diâmetros, permitindo larguras de filmes diferentes produzidas com a mesma matriz. Um anel de ar externo na saída da matriz e, as vezes um anel de ar interno, resfriam o balão para solidificar o polímero fundido. A Figura 12 mostra um processo de filme tubular em operação [60].

A taxa de resfriamento é determinada pela velocidade do filme, pelo fluxo de ar e pela diferença de temperatura entre o filme fundido e o ambiente de resfriamento. A estabilidade do balão é crítica para o controle da espessura e da sua uniformidade. Após o resfriamento, o balão é achatado por saias em camada dupla obtendo um filme plano de parede dupla. Depois, os rolos puxadores, semelhantes aos utilizados para filmes *casting* e filmes calandrados, puxam o filme até o topo da torre, onde os puxadores estão posicionados. O caminho percorrido pelo balão ao longo da torre permite o resfriamento do balão antes do mesmo formar o filme duplo [60].

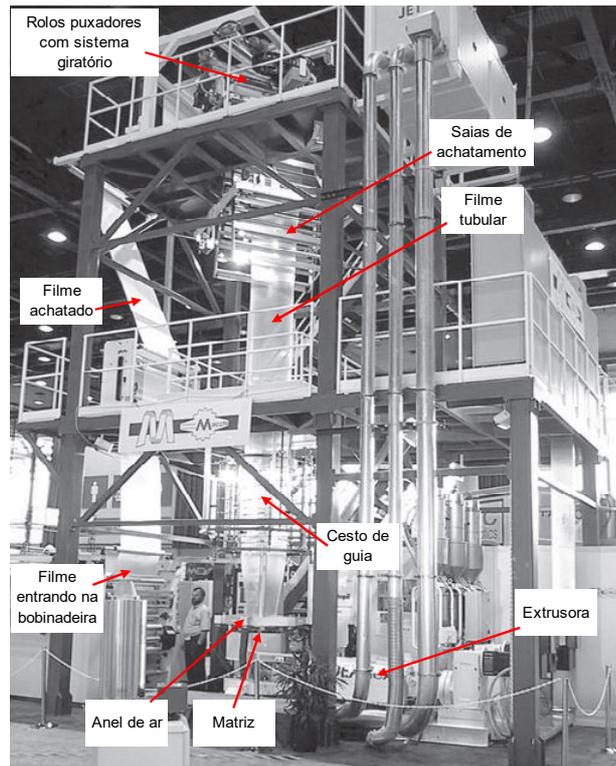


Figura 12. Linha de filme tubular da *Maachi Sr.l.* – adaptado de [60].

Um equipamento que permite um tratamento superficial do filme pode ser utilizado para modificar a molhabilidade da superfície do polímero, em especial os apolares como PE e PP. O tratamento superficial do tipo corona é muito utilizado neste caso permitindo a impressão ou adesão do filme a outro substrato. Este equipamento pode ser localizado entre os rolos puxadores e a bobinadeira. O produto pode ser cortado nos extremos e bobinado em duas laminas planas, ou, se for filme para embalagem, bobinado como um tubo contínuo. Cortar o filme só em uma extremidade produzirá um filme com o dobro da largura, o corte em ambas as extremidades irá produzir dois filmes de mesma largura. A Figura 13 identifica os diferentes componentes de uma linha de extrusão de filmes tubulares [68].

Para a produção de sacarias o filme tubular pode ser dimensionado de modo que apenas uma soldagem térmica no fundo da sacaria seja necessária. As sacarias feitas a partir de um processo de filme *casting* requerem três soldas térmicas, uma de fundo e uma em cada lateral do saco [60].

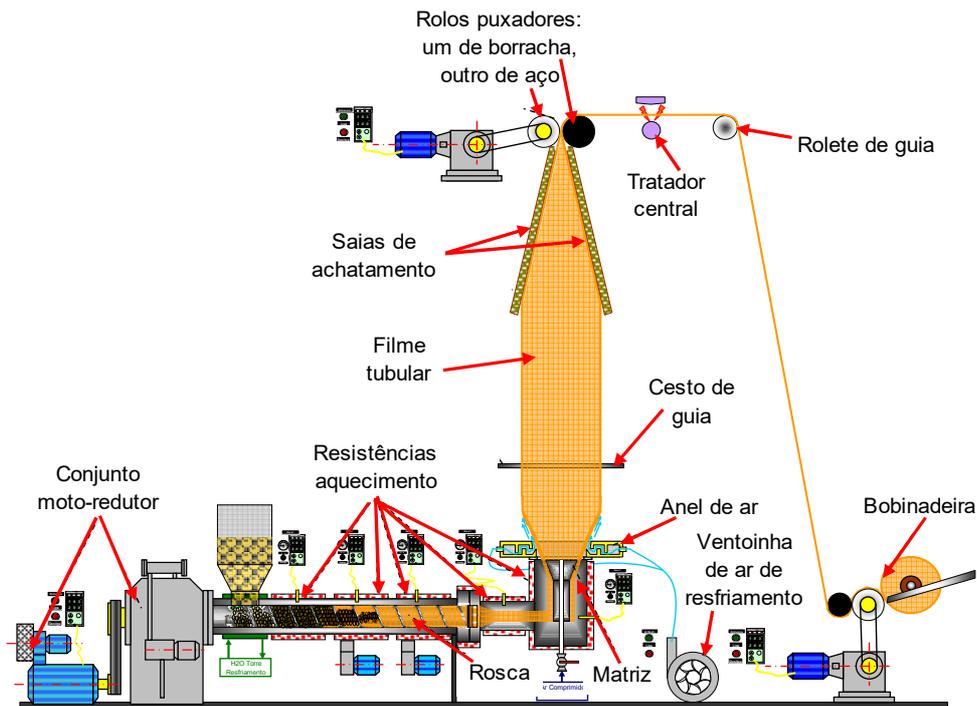


Figura 13. Processo de filme tubular com seus principais componentes [68].

As extrusoras utilizadas nas linhas de extrusão de filme tubular ficam bem mais próximas ao piso, quando comparadas com outros processos de extrusão, porque o equipamento de tiragem está acima da extrusora. Com este posicionamento da extrusora no piso se consegue ao redor de 1,5 m a mais para o resfriamento. As extrusoras são acopladas em matrizes que são montadas sobre suporte com rodas, com a entrada da matriz por baixo ou na lateral. Um tubo de conexão liga a extrusora à matriz. Matrizes diferentes podem ser facilmente posicionadas para o centro da torre de filme tubular e conectadas a extrusora para mudar o tamanho do filme tubular ou o material a ser processado. As matrizes de filme tubular são as únicas que podem fazer muitos produtos de tamanhos diferentes com a mesma matriz, sem alterar o seu tamanho [60].

2.3.1. Operação em processos de filmes tubulares

A operação de uma linha de filme tubular é semelhante à extrusão de outros processos em que o polímero que flui da extrusora deve possuir temperatura e pressão do fundido uniformes e adequadas. Comparado ao filme *casting*, o filme tubular é geralmente produzido em temperaturas mais baixas do fundido com resinas de índices de fluidez menores. Os fatores que afetam a estabilidade do processo são [60]:

- O resfriamento do balão;
- A estabilidade do balão;

- A altura da linha de névoa;
- O fluxo de ar;
- A temperatura do ar de resfriamento;
- O dimensionamento adequado do cesto de calibragem ao balão;
- As saias de achatamento em ângulo adequado;
- O controle de tensão do filme;
- O bobinador.

A produção de filme é controlada por:

- Altura da torre;
- Temperatura de fusão da resina;
- Capacidade da extrusora.

Para a posta em marcha da linha, o fundido que flui da matriz é soldado a um filme de partida que é passado pelo trajeto que o filme percorrerá quando passar pela torre e paira sobre a matriz. À medida que o extrudado é retirado da matriz, é soldado ao filme de partida e puxado através do sistema em uma taxa lenta. Uma vez que o novo filme passa do topo da torre, os rolos puxadores são fechados e o filme continua até o bobinador. O ar é utilizado para expandir o balão até o diâmetro desejado. As velocidades da rosca extrusora, dos rolos puxadores, e do bobinador são aumentadas para fornecer a produção e os dimensionais desejados ao filme. Os dois processos de filme soprado são os de baixa linha de névoa, para PEBD e PELBD, e de alta linha de névoa, para PEAD. No processamento de PEBD e de PELBD o balão é soprado para seu diâmetro desejado quase imediatamente após a saída da matriz e a altura da linha de névoa fica próxima da face da matriz. No processamento do PEAD, de haste elevada, o diâmetro do balão ao sair da matriz continua a ser do mesmo tamanho que o diâmetro da matriz até muito acima desta, antes de ser soprado para o diâmetro do balão desejado [69–71].

A razão de sopro (RS) é definida como sendo a razão entre o diâmetro do balão e o diâmetro da matriz [69-71].

$$RS = \frac{D}{d} \quad (1)$$

Onde:

D = diâmetro do balão (mm);

d = diâmetro da matriz (mm).

De uma forma geral, a RS utilizada para filmes de PEBD situa-se entre 1,5:1 e 2,5:1 e para PEAD situa-se entre 3,5:1 e 5,5:1, limites dentro dos quais são obtidos filmes com bom balanceamento da orientação molecular nas duas direções: direção de máquina – DM e direção transversal - DT. A razão de estiramento longitudinal (RE) é a razão entre as velocidades dos rolos puxadores e de escoamento do polímero ao sair da matriz. Esta razão define o estiramento do filme na DM [69-71].

$$RE = \frac{V_t}{V_e} \quad (2)$$

Onde:

V_t = velocidade de tiragem do filme pelos rolos puxadores (m/min);

V_e = velocidade de escoamento do polímero na saída da matriz (m/min).

Um terceiro parâmetro, que quantifica a relação proporcional entre os estiramentos transversal e longitudinal, é a razão de conformação [69-71].

$$RC = \frac{RS}{RE} \quad (3)$$

Se $RC = 1$ – balanceamento perfeito entre estiramentos transversal e longitudinal;

Se $RC > 1$ – estiramento maior no sentido transversal do que no longitudinal;

Se $RC < 1$ – estiramento maior no sentido longitudinal do que no transversal

Durante o processamento as macromoléculas dos termoplásticos amorfos ou semicristalinos tendem a ser orientadas preferencialmente na direção em que sofrem algum esforço. Com a solidificação do extrudado a orientação molecular se mantém embora haja certo grau de relaxação molecular. Na direção da orientação preferencial o produto apresenta uma maior resistência à tração. Em contrapartida, na direção transversal à preferencial, a resistência à tração é muito inferior. Além disto, a resistência ao impacto também fica muito baixa. Assim, para muitos produtos (incluindo-se os de interesse deste estudo), o processo não deve causar excessiva orientação numa única direção. Por exemplo, para que um filme extrudado tenha boa resistência ao impacto é fundamental que além da orientação na direção longitudinal haja igual orientação na direção transversal. Esta situação é chamada de bi orientação molecular [69-71].

Os polímeros tendem a ter suas macromoléculas fortemente orientadas na direção de máquina. Um filme produzido pelo processo de extrusão plana se orienta preferencialmente na direção de máquina e não possui boa resistência ao impacto. Pelo processo de extrusão

tubular é possível orientar o filme nos dois sentidos (bi orientação molecular), através do estiramento transversal à direção de extrusão, provocado pela expansão do diâmetro do balão [72].

Um dos parâmetros mais críticos que afetam as propriedades do filme são as tensões de tração impostas nas direções, longitudinal e transversal, do material que está sendo extrudado. Enquanto que as tensões de cisalhamento originadas durante a passagem do polímero pela matriz estão sendo aliviadas após a saída do material pela matriz, tensões de alongamento biaxiais são agora desenvolvidas. Para polímeros semicristalinos, o processo de cristalização ocorre abaixo da linha de névoa, e a tensão biaxial imposta na região da linha de névoa exerce uma enorme influência na formação da morfologia do filme. Estas tensões de tração nas direções longitudinal e transversal de filmes tubulares são calculadas em função de medidas de tensão e da pressão interna do balão utilizando-se as seguintes expressões [72]:

$$S_{mf} = Fz (2\pi rs) - \xi - RE \quad (4)$$

$$S_{tf} = r(s) - \xi - \Delta p (RS)^2 RE \quad (5)$$

Onde:

S_{mf} = Tração na direção da máquina na linha de névoa;

S_{tf} = Tração na direção transversal na linha de névoa;

Fz = Força de tração na região da linha de névoa;

r = raio da matriz;

s = abertura da matriz;

ξ = taxa máxima de estiramento;

RE = Razão de estiramento longitudinal;

Δp = Pressão interna ao balão;

RS = Razão de sopro.

Pela equação nota-se que as tensões de tração longitudinal e transversal não são apenas funções das razões de sopro e de estiramento longitudinal, mas também do diâmetro e da abertura da matriz. Desta forma, identificar amostras de filmes apenas com a razão de estiramento longitudinal e razão de sopro não é suficiente; é necessário especificar outras variáveis também, tais como diâmetro e abertura da matriz, taxa de extrusão e temperatura da massa fundida [72].

Com o aumento da velocidade de rotação da rosca, aumenta também a taxa de cisalhamento - deformação por unidade de tempo, o que resulta em um aumento na temperatura da massa fundida que emerge pela matriz. Também, com o aumento da velocidade de rotação da rosca, aumenta a taxa de extrusão, o que contribui para um aumento da espessura do filme, desde que a velocidade dos rolos puxadores seja mantida constante. Como o filme está mais quente e apresenta maior espessura, isto representa uma maior massa térmica, ocorrendo um atraso na cristalização e conseqüente aumento na linha de cristalização - linha de névoa, desde que as condições de resfriamento sejam mantidas constantes. Assim, como conseqüência do aumento da velocidade da rosca e do efeito dos demais fatores, o diâmetro do balão tende a aumentar, aumentando, portanto, a largura do filme. Isto ocorre, pois como a altura da linha de névoa é aumentada ocorre um alongamento do pescoço, e o volume de ar dentro do balão, por ser constante, provoca um aumento no diâmetro do mesmo [73].

Um aumento na taxa de resfriamento, seja em função do aumento da velocidade do ar ou pela redução da temperatura do ar de resfriamento, provoca uma diminuição da altura da linha de névoa. Como o volume de ar dentro do balão é constante, e a diminuição da altura da linha de névoa provoca uma diminuição da altura do pescoço e conseqüentemente redução do diâmetro do balão. Como resultado da redução do diâmetro do balão, ocorre um menor grau de estiramento transversal do filme, resultando em aumento em sua espessura [73].

O aumento do volume interno do balão primeiramente faz com que ocorra um maior estiramento na direção transversal, provocando um aumento em seu diâmetro e a produção de um filme menos espesso. Como o filme fica com menor espessura, ocorre uma diminuição da massa térmica, ou seja, o material resfria mais rapidamente, diminuindo a altura da linha de névoa, reduzindo o nível de estiramento longitudinal do filme [73].

Aumentando-se a velocidade de rotação dos rolos puxadores e mantendo-se constante a taxa de extrusão - velocidade da rosca, ocorre um maior nível de estiramento longitudinal do filme, tornando-o menos espesso. Também, com o aumento da velocidade de rotação dos rolos puxadores, ocorre um aumento na velocidade do filme, de forma que a altura da linha de névoa é aumentada juntamente com a altura do pescoço. Uma vez que o volume de ar dentro do balão é fixo e a altura do pescoço é aumentada, o diâmetro do balão tende a aumentar, aumentando-se também o estiramento na seção transversal do filme. A Tabela 3 sumariza a relação existente entre as quatro variáveis de processo e três parâmetros da geometria do filme tubular [73].

Tabela 3. Relação entre variáveis de processo e parâmetros geométricos de filmes tubulares – adaptado de [73].

Parâmetro do Processo	Espessura do filme	Diâmetro do balão	Altura da linha de névoa
Aumento da temperatura da massa polimérica	↓	↑	↑
Aumento da taxa de resfriamento	↑	↓	↓
Aumento da razão de sopro	↓	↑	↓
Aumento da razão de estiramento longitudinal	↓	↑	↑

As principais vantagens e desvantagens do filme tubular comparado ao filme *casting* estão resumidas abaixo:

- O filme *casting* tem melhores propriedades ópticas.
- As linhas de filme *casting* são mais caras.
- O filme *casting* tem melhor uniformidade de espessura.
- O filme *casting* pode ser produzido em maiores taxas de produção.
- O filme tubular pode produzir uma gama de tamanhos de filme a partir da mesma matriz.
- O filme tubular permite um melhor equilíbrio das propriedades nas direções de máquina e transversal.
- No filme tubular são necessárias torres de grandes alturas verticais.
- Sacarias produzidas com filme tubular não requerem soldagens laterais.

2.4. PERMEABILIDADE

A capacidade de uma embalagem em resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, resistir a permeação de lipídeos e à passagem de luz é definida como barreira, e está intimamente relacionada à estabilidade química, física, sensorial, microbiológica e biológica dos produtos. O contato do oxigênio com determinados produtos pode causar uma série de alterações indesejáveis tais como a rancificação de óleos e gorduras presente nos alimentos. O oxigênio também pode oxidar a vitamina C, fazendo com que em certos produtos haja perda do valor nutricional e também oxidar alguns pigmentos e compostos aromáticos, resultando em alterações de cor, aroma e sabor [6].

As propriedades de barreira a gases, vapor de água, vapores orgânicos e luz é quantificada por medições padronizadas. A barreira a gases é medida pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material de embalagem por unidade

de tempo. A unidade comumente usada no Brasil é $\text{cm}^3/(\text{m}^2.\text{dia})$. Um material que apresente uma taxa de permeabilidade ao oxigênio menor que $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ é considerado de alta barreira e menor do que $8 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ é considerado de altíssima barreira [6].

De acordo com Sarantópoulos [7], a taxa de permeabilidade aos gases deve ser definida em função de: tamanho da embalagem, volume do espaço livre, temperatura de acondicionamento e vida útil desejada. A recomendação genérica é de que a taxa de permeabilidade ao oxigênio deve ser de menor do que $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ para a embalagem com atmosfera modificada de produtos que “não respiram”. Na Tabela 4 se apresentam alguns valores de O_2 GTR - *gas transmission rate* – para alguns polímeros [8].

Tabela 4. Taxa de permeabilidade ao O_2 GTR para filmes de $25 \mu\text{m}$, a 25°C e 1 atm – adaptado de [8].

Filme ($25 \mu\text{m}$)	Taxa O_2 GTR [cm^3 (CNTP)]/($\text{m}^2.\text{dia}$) a 25°C e 0% UR
EVOH	0,15 - 0,30 *
PVDC	0,8 - 15
PAN	11
BAREX	12 (4,5)
PA6	40 (80**)
OPA6	19 - 22
PET	47 - 93
PA6.6	78
PVC rígido	108 - 124
PA11	527 - 1426
BOPP	1800 - 3120
PP	2325 - 3720
PEAD	2868
PS plastificado	3875 - 5425
PELBD	3875 - 8293
PC	4650
PEBD	5800 - 9650
EVA	13020

* 20°C e 65% UR

** a úmido

A passagem de gases e vapores através de filmes de embalagens plásticas pode ocorrer por dois processos [6]:

- Fluxo através de uma descontinuidade do material, como microporos, microfuros e fraturas, pelos quais gases e vapores fluem livremente;
- Permeação ou efeito solubilização-difusão.

A permeabilidade diminui gradativamente com a espessura, mas não pode ser eliminada completamente em filmes plásticos, mesmo com o aumento da sua espessura. O transporte e solubilização de substâncias de baixa massa molar em materiais plásticos constituem um tópico de muita importância na aplicação de embalagens plásticas para alimentos e outros produtos sensíveis a agentes ambientais. Devem ser considerados os efeitos de agentes ambientais, como a umidade e temperatura, nas propriedades dos filmes ou nas limitações de desempenho de barreira ou mecânico impostas pelas características de solubilização e transporte de substâncias nos plásticos [6].

Considera-se que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares do filme plástico acontece em três etapas, como esquematizado na Figura 14:

- Absorção e solubilização do permeante no polímero;
- Difusão e absorção do permeante através do polímero devido à ação de um gradiente de concentração;
- Dessorção e evaporação do permeante na face do polímero.

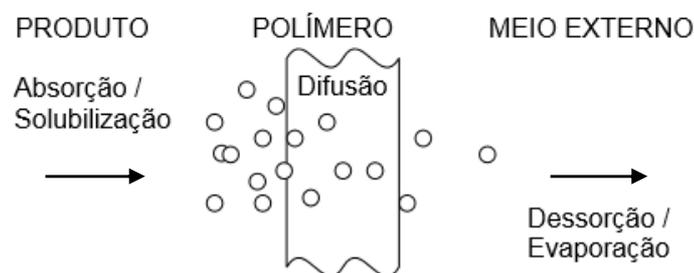


Figura 14. Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos – adaptado de [6].

Geralmente, quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapa do processo de permeação, respectivamente solubilização e evaporação, são mais rápidas que a difusão. Então, a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do penetrante através do material. A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios [6].

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, das forças de van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero, que determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Se a

pressão parcial do permeante for diretamente proporcional à sua concentração na superfície do polímero, então a lei de Henry é obedecida, conforme se observa na fórmula:

$$C = S \times p \quad (6)$$

Onde:

C = concentração de permeante;

S = coeficiente de solubilidade;

p = pressão parcial do permeante.

A constante de proporcionalidade (S) é chamada de coeficiente de solubilidade e é característica do sistema polímero-permeante. A segunda etapa do mecanismo de permeação, o processo de difusão, pode ser descrita pela primeira e segunda leis de Fick:

$$1^{\text{a}} \text{ Lei de Fick:} \quad \left(\frac{dq}{dt}\right) \times \left(\frac{1}{A}\right) = -D \times \left(\frac{dC}{dx}\right) \quad (7)$$

Onde:

$\frac{dq}{dt}$ = taxa de escoamento do permeante;

A = área permeada;

D = coeficiente de difusibilidade;

$\frac{dC}{dx}$ = gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal.

$$2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick:} \quad \left(\frac{dC}{dt}\right) = D \times \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right) \quad (8)$$

A primeira lei de Fick descreve a difusão de um gás ou vapor através de um polímero no estado estacionário; a segunda lei, que é derivada da primeira, descreve o estado não estacionário, no qual o gradiente de concentração é em função do tempo. Na Figura 15 pode-se observar que Q é a quantidade de permeante que passa através do filme em função do tempo t , e L é o tempo necessário para que se estabeleça o regime estacionário de transferência de massa.

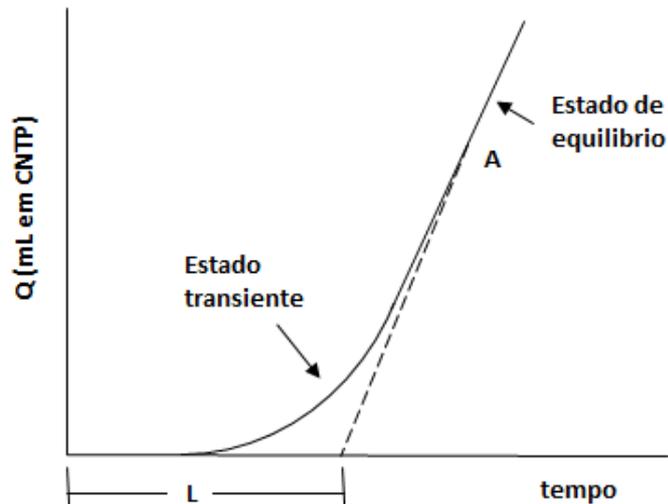


Figura 15. Curva típica de permeação ao longo do tempo – adaptado de [6].

A constante de proporcionalidade (D) é chamada de coeficiente de difusibilidade e é característica do sistema polímero-permeante. O valor do coeficiente de difusibilidade pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como O_2 , N_2 e CO_2 , devido à baixa concentração desses gases e às fracas interações envolvidas. O mesmo nem sempre acontece com o vapor de água e os vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero, fazendo com que o coeficiente de difusibilidade dependa da concentração do permeante no polímero [6].

Os fatores que afetam a permeabilidade de um material estão associados ao próprio polímero ou, então, afetam os coeficientes de difusibilidade e solubilidade, característicos do sistema permeante-polímero [6].

A área, a espessura e as características moleculares do polímero são as principais variáveis do material de embalagem relacionadas à quantidade de gases e vapores que permeiam o filme. A taxa de permeabilidade é proporcional à área exposta a permeação e, em geral, inversamente proporcional à espessura. As características moleculares dos polímeros também influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Estes espaços vazios se relacionam ao volume livre no polímero, à densidade e ao grau de compactação das cadeias. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação no polímero. Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir as seguintes propriedades:

- Certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoretos, acrílico e éster, no caso de permeantes apolares, como o oxigênio;

- Alta rigidez da cadeia;
- Inércia em relação ao permeante;
- Possibilidade de alto grau de compactação das cadeias, advindo da simetria molecular, grau de cristalização ou orientação;
- Algum grau de ligação ou atração entre as cadeias;
- Alta temperatura de transição vítrea - T_g .

Quaisquer alterações em um polímero que aumentem sua densidade, sua orientação molecular e/ou o seu percentual de cristalinidade, provocarão uma diminuição da permeabilidade devido a tendência de diminuição do coeficiente de difusividade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios em sua estrutura, que facilita o fluxo do permeante. Os aditivos, incluindo plastificantes, modificadores de impacto e outros aditivos monoméricos ou poliméricos, incorporados aos polímeros para modificar suas propriedades, geralmente favorecem a permeação. Os co-monômeros utilizados para a copolimerização também podem aumentar a permeação [6].

Os coeficientes de solubilidade e difusividade têm grande influência sobre o comportamento de um permeante. Um baixo coeficiente de solubilidade ou um baixo coeficiente de difusividade resultam em baixa permeabilidade. O CO_2 , por exemplo, possui uma taxa de permeabilidade em polímeros muito maior do que a de O_2 e a de N_2 , devido ao seu tamanho, mas tem a maior permeabilidade, porque seu coeficiente de solubilidade é muito maior do que o de outros gases. Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade também é importante. Moléculas pequenas se difundem mais rapidamente do que as grandes, do mesmo modo que as moléculas lineares se difundem mais rapidamente que as volumosas. Moléculas não polares se difundem mais rapidamente que as polares e esse efeito é mais pronunciado em polímeros polares [6].

Kronn e col. [9] proporcionam informações da influência da abertura da matriz – *gap* – e da razão de sopro – R.S. - variáveis de equipamento e de processamento da extrusão de filme tubular, na permeabilidade de um filme de PEAD de massa molar média. A Figura 16 mostra o efeito de utilizar duas aberturas distintas da matriz para extrusar um filme tubular com resina de PEAD de massa molar média, respectivamente 1,2 mm e 1,5 mm. Uma menor abertura, reduz a tensão na saída do filme da matriz – maior relaxação do polímero, quando da sua cristalização. Maiores razões de sopro conduzem a uma menor permeação, e, numa mesma razão de sopro, uma menor abertura de matriz também diminui a taxa de permeação. Neste caso, a unidade de O_2 GTR está em $\text{g}/100\text{in}^2.\text{dia}$.

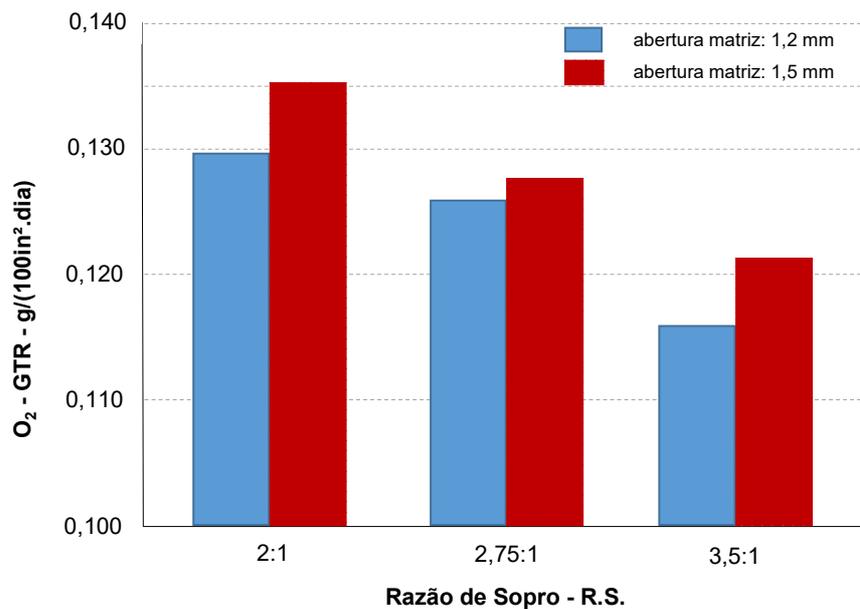


Figura 16. Efeito da abertura da matriz (*gap*) e da razão de sopro na propriedade de barreira de filme de PEAD de massa molar média processado por extrusão tubular – adaptado de [9].

Kronn e col. [9] concluíram que melhores propriedades de barreira são alcançadas com o aumento das regiões cristalinas e da orientação randômica da lamela cristalina. Utilizando-se resinas de maiores densidades se otimizam as regiões cristalinas. A melhoria da orientação randômica das lamelas pode ser obtida por: redução da massa molar, acréscimo do índice de fluidez (MFI), redução da distribuição da massa molar, redução da relação de índices de fluidez (MFR), aumento da altura da linha de névoa, utilização de uma abertura menor da matriz e uma maior razão de sopro.

2.5. PLANEJAMENTO E ANÁLISE DE EXPERIMENTOS – DOE

Para Montgomery [74] as técnicas de planejamento e análise de experimentos são utilizadas para melhorar as características de qualidade dos produtos e processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos da empresa (material, tempo dos funcionários, disponibilidade de equipamentos, etc.). Com a finalidade de melhorar a qualidade industrial, a produtividade, o desempenho do produto final, os custos das operações, entre outras características, as empresas realizam vários experimentos para encontrar os níveis ótimos dos parâmetros que regulam seus processos de fabricação.

Um dos problemas encontrados ao realizar os ensaios é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito dos fatores com diferentes níveis de regulagens. Nesse caso observa-se que o número de testes requerido para a experimentação tende a crescer à

medida que a quantidade de fatores aumenta. Isso torna os experimentos industriais inviáveis economicamente visto que os custos e o tempo de execução são elevados [74–80]. Montgomery [74], Antony e col. [75], Coleman e Montgomery [76] e Steinberg e Hunter [77] afirmam que tais problemas podem ser contornados quando os experimentos são planejados e analisados com métodos e técnicas estatísticas.

Os objetivos dessas ferramentas são garantir que as informações sejam confiáveis e que os recursos disponíveis para experimentação sejam bem utilizados. Um resumo das principais ferramentas é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Características de técnicas de planejamento e análise de experimentos – adaptado de [74, 78, 79].

Ferramenta	Características	Bibliografia
Planejamento fatorial	Utilizada quando todas as combinações dos níveis dos fatores de controle são realizadas	
Planejamento fatorial 2^k	Técnica com dois níveis e 2^k número de combinações de k fatores	Montgomery [74]
Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}	Utilizado quando há vários fatores de controle e não é viável economicamente realizar todas as combinações dos experimentos	
Metodologia de superfície de resposta	<i>Response surface methodology</i> (MSR) é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usadas na modelagem matemática de respostas. Ou seja, procura-se identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros, representados por variáveis quantitativas, como tempo, velocidade, pressão, temperatura, etc., e as respostas do sistema analisado	Hill e Hunter [78]
Planejamento fatorial 2^k , com pontos centrais	Esse método consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível intermediário aos níveis investigados para os k fatores de controle	Myers e Montgomery [79]
Análise de variância	<i>Analysis of variance</i> (ANOVA), é uma ferramenta que permite estudar se há diferenças significativas entre as respostas experimentais	Montgomery [74]

De acordo com Werkema [80] o experimento fatorial 2^k é adequado para estudar de forma econômica e eficiente o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Neste tipo de experimento estão envolvidos k fatores sendo que em cada um deles há dois níveis diferentes, os níveis dos fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Exemplo de níveis qualitativos: dois diferentes operadores (A e B), dois turnos de trabalho de uma indústria (manhã e tarde). Os níveis de um fator podem ser codificados como “alto” e “baixo”. Exemplos quantitativos: dois diferentes valores de temperatura em um forno (300 e 350 °C), duas velocidades de rotação para uma broca (20 e 40 rpm), tempos de agitação diferentes para uma reação química (50 e 60 minutos).

A escolha por utilizar estes experimentos se deve a que: a interpretação dos resultados é bastante intuitiva; o número de ensaios envolvidos na realização desses experimentos para cada fator estudado é relativamente pequeno; esses experimentos podem ser aumentados

incluindo-se novos níveis e ou novos fatores se for necessário realizar uma avaliação mais detalhada do fenômeno que está sendo estudado; esses experimentos formam a base dos chamados experimentos fatoriais fracionados em dois níveis, que são muito utilizados em estágios iniciais de experimentação, principalmente quando há um número muito grande de fatores a serem investigados, pois minimizam tempo e custo [74–80].

O caso mais simples dos experimentos fatoriais é aquele que envolve apenas dois fatores, que são representados por A e B. Nestes experimentos, os níveis dos fatores são geralmente identificados por meio do emprego de uma codificação. Uma das formas é identificar os dois níveis do fator é como “baixo” e “alto”. Quando o fator é qualitativo os níveis, baixo e alto, são escolhidos arbitrariamente. Para os valores quantitativos o nível baixo é aquele de menor valor e o de maior valor será o nível alto. Os tipos de codificação que pode ser utilizada para identificar os níveis dos fatores são apresentados na Tabela 6 [80].

Tabela 6. Codificações usuais para identificação dos níveis dos fatores e dos tratamentos em um experimento 2^2 – adaptado de [80].

Codificação 1*		Codificação 2		Codificação 3		Codificação 4
A	B	A	B	A	B	
Baixo	Baixo	-	-	0	0	(1)
Alto	Baixo	+	-	1	0	a
Baixo	Alto	-	+	0	1	b
Alto	Alto	+	+	1	1	ab

* A codificação 1 serve de base para a compreensão das demais.

O efeito principal de um fator A pode ser definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passamos do nível baixo (-) de A para o nível alto (+) de A. Na prática é possível se obter os efeitos por uma expressão simples que considera os sinais de cada fator, associado ao valor total do tratamento. Quando há combinações entre tratamentos que podem produzir respostas inesperadas, diz-se que existe interação entre os fatores. Quando existe interação entre fatores, o efeito de um fator depende do nível do outro fator devido à existência de interação. Uma maneira de avaliar se existe interação entre A e B consiste em calcular o efeito de A para os dois níveis de B e, a seguir, obter a diferença entre eles. Se a diferença obtida for próxima de zero, obteremos uma indicação de que não existe interação entre os fatores. Em caso contrário, suspeitaremos que a interação entre A e B é significativa. Por convenção, a interação entre dois fatores é definida como a metade da diferença entre os efeitos de um fator nos dois níveis do outro fator. Para confirmar se estes efeitos são significativos ou não se utiliza a ANOVA [79].

Na conceituação de Werkema [80], a análise de variância (ANOVA – *analyses of variance*) é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, que visa

fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa. Os níveis dos fatores são chamados de tratamentos e cada tratamento é composto de observações ou réplicas. O termo tratamento tem sua origem nas aplicações iniciais da metodologia de planejamento de experimentos nas ciências agrícolas. A resposta para cada um dos tratamentos é uma variável aleatória.

A principal aplicação da *ANOVA* é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes, também chamados tratamentos, como, por exemplo, médias históricas de questões de satisfação, empresas que operam simultaneamente com diferentes rendimentos, entre muitas outras aplicações. A interpretação da *ANOVA* se dá por comparação do *F* calculado com o *F* crítico. O *F* calculado é a razão do quadrado médio entre os tratamentos, *QME*, e o quadrado médio dos resíduos, *QMR*. O *F* crítico é obtido por um valor tabelado da distribuição *F* de Snedecor de acordo com os graus de liberdade de *QME* e *QMR* e o nível de significância, α , desejado. Quando o *F* calculado for menor que *F* crítico, pode-se concluir que este fator ou interação não exerce um efeito significativo sobre a variável resposta para um nível de confiança dado por $1-\alpha$. Se o *F* calculado for maior que *F* crítico conclui-se que o fator exerce um efeito significativo sobre a variável resposta para um nível de confiança dado por $1-\alpha$. Os cálculos da *ANOVA* fator único são resumidos em forma tabelar, conforme mostra a Tabela 7, que é chamada de tabela de análise de variância. Se o fator exerce um efeito significativo sobre a variável resposta, o próximo passo é comparar os valores obtidos para cada nível. Para isto utiliza-se a técnica de Comparação Múltipla de Médias. Existem algumas técnicas, mas a mais utilizada é o Método de Duncan. A análise é feita comparando cada tratamento (grupo) levando em conta três desvios-padrão da média. A seguir, organizam-se as médias em ordem (crescente ou decrescente) e compara-se uma a uma. Assim, é possível concluir quais grupos têm uma diferença significativa ou não significativa. Caso os níveis tenham diferenças não significativas, não é possível especificar qual o nível é melhor para o processo [80].

Tabela 7. Análise de variância ANOVA – fator único – adaptado de [80].

Fonte de variação	Soma de Quadrados SQ	Graus de liberdade gl	Quadrado Medio QM	F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	Tratamentos	k-1	QME			
Dentro dos grupos	SQE	k(n-1)	QMR			
Total	SQT	kn-1				

Onde:

SQE – soma dos quadrados dos entre tratamentos, associada exclusivamente ao efeito dos experimentos.

SQR – soma dos quadrados dos resíduos, devidos exclusivamente ao erro aleatório, medida dentro dos experimentos.

SQT – é a soma dos quadrados totais.

k – níveis dos experimentos.

n – réplica dos experimentos.

k-1 – graus de liberdade dos experimentos.

k(n-1) – graus de liberdade residual.

kn-1 – grau de liberdade total.

QM – quadrado médio.

QME – quadrado médio entre tratamentos.

QMR – quadrado médio dos resíduos.

F – razão entre QME e QMR.

F crítico – obtido da tabela de distribuição F de Snedecor.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a influência das diferentes composições de blendas ternárias poliolefinicas e das distintas variáveis de processamento na estrutura e propriedades de barreira de filmes monocamada para embalagem de ração de animais de estimação, produzidos pelo processo de extrusão tubular.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição e condição ótima de processamento em blendas ternárias com matriz polimérica de PELBD/PEBD/PEAD, assim como avaliar a influencia da incorporação de aditivos de barreira de base poliamida, e alterando a razão de sopro no processo de filme tubular.
- Determinar a composição e condição ótima de processamento em blendas ternárias com matriz polimérica de PELBD/PEBD/PP, assim como avaliar a influencia da incorporação de aditivos de barreira de base poliamida, e alterando a razão de sopro no processo de filme tubular.
- Correlacionar a influência do terceiro componente polimérico da blenda ternária, PEAD e PP, assim como, do uso dos aditivos de barreira de base poliamida e das distintas variáveis de processamento nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, químicas e morfológicas das blendas.
- Identificar vantagens e desvantagens de cada uma das composições e variáveis de processamento na aplicação para embalagem de *pet food*.

4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram as poliolefinas mais comumente usadas em embalagens de alimentos.

4.1.1. Polietileno de baixa densidade - PEBD

A especificação da resina de PEBD, TX 7003, foi obtida da folha de dados da Braskem (revisão 3 – 03/09). O índice de fluidez é de 0,27 g/10 min (190 °C/2,16 kg) – método ASTM D 1238 – e a densidade de 0,922 g/cm³ - método ASTM D 792.

4.1.2. Polietileno linear de baixa densidade – PELBD

A especificação da resina de PELBD, LH 0820/30AF, foi obtida da folha de dados da Braskem (revisão 3 – 03/09). O índice de fluidez é de 0,8 g/10 min (190 °C/2,16 kg) – método ASTM D 1238 – e a densidade de 0,920 g/cm³ - método ASTM D 1505.

4.1.3. Polietileno de alta densidade - PEAD

A especificação da resina de PEAD, GF 4950, foi obtida da folha de dados da Braskem (revisão 2 – 05/10). O índice de fluidez é de 0,34 g/10 min (190 °C/2,16 kg), ou de 28 g/10 min (190 °C/21,6 kg) – método ASTM D 1238 – e a densidade de 0,956 g/cm³ - método ASTM D 792.

4.1.4. Polipropileno homopolímero - PP

A especificação da resina de PP, PH 0952, foi obtida da folha de dados da Braskem (revisão 7 – 11/12). O índice de fluidez é de 8 g/10min (190 °C/2,16 kg) – método ASTM D 1238 – e a densidade de 0,905 g/cm³ - método ASTM D 792.

4.1.5. Aditivos de barreira

A especificação do aditivo de barreira BP BR50, foi obtida da folha de dados da Quoral (09/09). O conteúdo na mistura da blenda é de 0,20% m/m – método ASTM D 798 – o conteúdo de PA é de 50% m/m – método de flutuação - a temperatura de fusão do PA é de 222 °C – método ISO 11357-1 – e a densidade do PA é de 1,14 g/cm³ - método ISO 1183.

A especificação do aditivo de barreira BP BR70, foi obtida da folha de dados da Quoral (09/09). O conteúdo na mistura da blenda é de 0,20% m/m – método ASTM D 798 – o

conteúdo de PA é de 70% m/m – método de flutuação - a temperatura de fusão do PA é de 222 °C – método ISO 11357-1 – e a densidade do PA é de 1,14 g/cm³ - método ISO 1183.

O fabricante dos aditivos de barreira define que seu produto é uma poliamida (PA) com proporção de 50% m/m no BR50 e de 70% m/m no BR70, incorporado com um agregado que proporciona uma ótima interação às poliolefinas. Portanto, nos percentuais indicados para utilização de 5% m/m e 9% m/m da resina, ficam as proporções finais no produto, conforme indicado na Tabela 8.

Tabela 8. Composição das BR e teor usado nas blendas ternárias (% m/m) – adaptado de [Fonte: Fabricante]

Agente de Barreira	PA (%)	Agregado (%)	Aplicação (%)	Produto Final	
				PA (%)	Agregado (%)
BR50	50	50	5	2,5	2,5
			9	4,5	4,5
BR70	70	30	5	3,5	1,5
			9	6,3	2,7

4.1.6. Aditivo compatibilizante para PP

A especificação do aditivo compatibilizante Polybond 3200, foi obtida da folha de dados da Crompton Olefins & Styrenics, revisão 10/5/04. Sua composição é de polipropileno homopolímero grafitizado com anidrido maléico, na forma de peletes. O índice de fluidez é de 115 g/10 min (190 °C/2,16 kg) – método ASTM D-1238 –, a densidade de 0,91 g/cm³ - método ASTM D-792 – e a temperatura de fusão de 160 °C a 170 °C - DSC. O conteúdo de anidrido maléico é de 1,0% m/m. A aplicação recomendada para filmes é de 0,25% m/m a 2,0% m/m, com valor típico de aplicação de 1,0% mm.

4.1.7. Aditivo de processamento baseado em fluoropolímero

O Dynamar FX 5920A da 3M é um aditivo de processamento de fluxo baseado em fluoropolímero, projetado para uso em níveis muito baixos na melhoria do processamento de termoplásticos. A especificação do auxiliar de fluxo foi obtida da folha de dados da 3M, documento: 06-2189-6, versão: 42.02, data: 23/01/2015. Sua densidade é de 1,15 g/cm³, a composição é de 60 a 70% m/m de etileno glicol, 25 a 35% m/m de copolímero de hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno, 1 a 6% m/m de talco e menos de 5% m/m de carbonato de cálcio, na forma de pó. Sua coloração é branca, os ingredientes ativos representam 97 % m/m enquanto os aditivos inorgânicos são de 3 % m/m. A faixa de utilização típica recomendada é de 200 a 1000 ppm, ou seja, 0,02 a 0,1 % m/m.

O fabricante recomenda que o FX 5920A seja incorporado na faixa de 2 a 3% m/m a uma resina de base, formando um concentrado extrudado, com temperatura máxima de fusão não excedendo os 190 °C, dentro do menor tempo de residência possível. O concentrado posteriormente deve ser adicionado no percentual em massa adequado à blenda polimérica para que o FX 5920A se situe na faixa desejada de 0,02 a 0,1% m/m no produto final.

4.2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de planejamento e análise de experimentos (*Design of Experiment – DOE*), análise de variância de fator único (*ANOVA*) e o método de Duncan, com o objetivo de definir os tipos e teores de composições das blends a serem processadas, com a utilização de aditivos de barreira.

Os experimentos foram divididos em três etapas distintas, descritas a seguir e visualizadas no fluxograma da Figura 17:

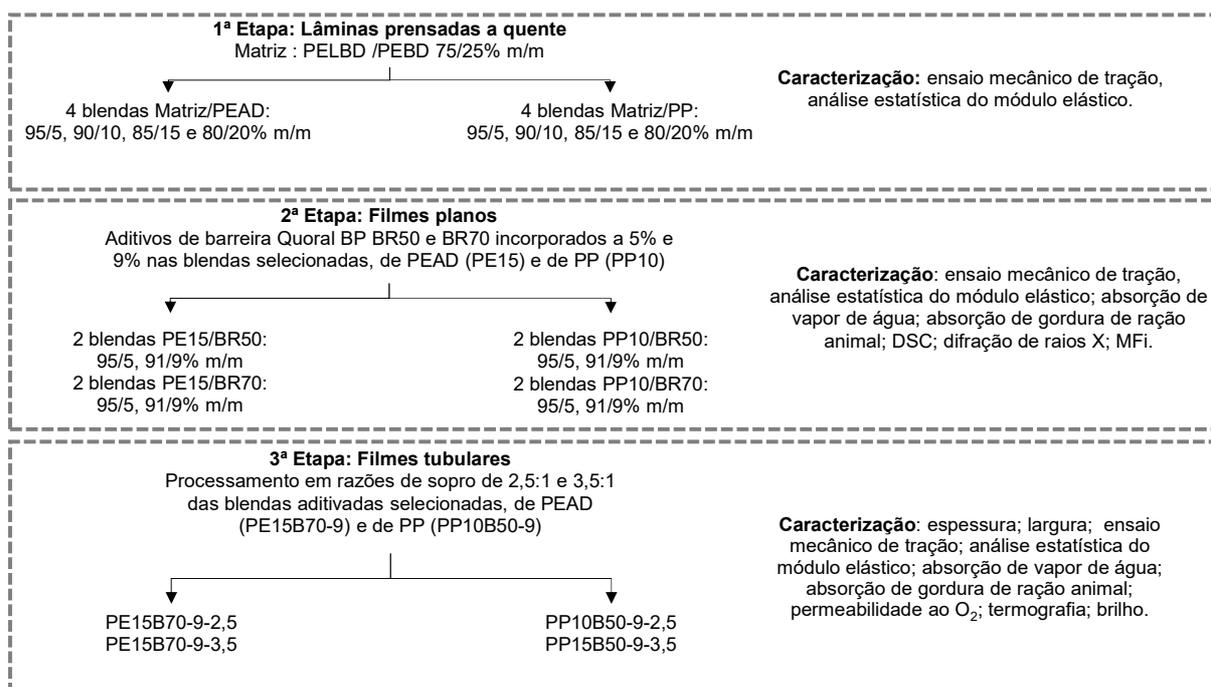


Figura 17. Fluxograma das etapas da parte experimental.

- 1ª ETAPA - MOLDAGEM DE LÂMINAS PRENSADAS A QUENTE: definindo os tipos e teores de matérias-primas a serem utilizadas em blends ternárias, uma incorporando PEAD e outra PP;
- 2ª ETAPA - PROCESSAMENTO DE FILMES PLANOS: das blends ternárias definidas na 1ª etapa incorporando e selecionando os tipos e teores de aditivos de barreira;

- 3ª ETAPA - PROCESSAMENTO DE FILMES TUBULARES: com as blendas ternárias e aditivos de barreira selecionadas na 2ª etapa para caracterização, discussão dos resultados e conclusões.

Um dos requisitos necessários de filmes para embalagens é seu desempenho mecânico, portanto, em uma primeira etapa - primeiro DOE - foram analisadas as composições das blendas ternárias e como parâmetro resposta foi avaliado o desempenho mecânico dos filmes, em ensaios de tração, no qual são obtidas as seguintes informações: módulo elástico, resistência à tração no escoamento, deformação no escoamento, resistência à tração na ruptura e deformação de ruptura. Os valores obtidos destes ensaios são de extrema importância na definição de qual é o melhor comportamento de uma determinada formulação e/ou processamento em relação a outros.

4.2.1. 1ª Etapa - moldagem de lâminas prensadas a quente

Para definir os tipos e teores de matérias-primas analisaram-se as propriedades mecânicas de oito blendas ternárias relacionadas na Tabela 9. Ela mostra que todas as composições partem de uma matriz comum, 75% m/m de PELBD e 25% m/m de PEBD. A formulação PE5, por exemplo, é composta de 95% m/m da matriz e mais 5% m/m de PEAD. As demais composições seguem a mesma lógica de acordo com os valores expostos na Tabela 9.

Tabela 9. Matérias-primas e composição das blendas ternárias (% m/m).

Componente /Fórmulas		PE5	PE10	PE15	PE20	PP5	PP10	PP15	PP20	
Matriz (%)	PELBD - LH 0820/30AF	75	95	90	85	80	95	90	85	80
	PEBD – TX 7003	25								
PEAD (%)	PEAD – GF 4950		5	10	15	20	-	-	-	-
PP (%)	PP – PH 0952						5	10	15	20

A obtenção de lâminas das formulações PE5, PE10, PE15, PE20, PP5, PP10, PP15 e PP20 se realizaram nos Laboratórios de Transformação e Caracterização do IFSUL Rio-Grandense Campus de Sapucaia do Sul, obedecendo às seguintes etapas e condições de processamento:

- As resinas foram pesadas em balança analítica (Marte, modelo AY220) e misturadas mecanicamente em suas distintas proporções, utilizando-se para isso de uma câmara de mistura - reômetro de torque – (Haake, modelo EU-3V). Cinco lotes de 44 g de cada blanda ternária foram processados durante 4 minutos à temperatura de 180 °C e com velocidade de rotação dos rotores de 62 rpm.

- A massa fundida foi retirada da câmara e deixada esfriar até a temperatura ambiente. Após resfriadas, as misturas foram granuladas em moinho de facas para laboratório (Seibt, modelo MGHS1,5/85).
- Os grânulos foram moldados em uma prensa hidráulica de compressão térmica (Marconi) na temperatura de 180 °C, mantida em tempo de contato de oito minutos para aquecimento e fusão das amostras permitindo sua fluidez, e oito minutos na pressão de 444 kgf/cm². Posteriormente, se resfriaram as amostras com circulação de água nas placas da prensa, na taxa de 15 ± 2 °C/min a pressão constante de 444 kgf/cm², até alcançar a temperatura ambiente, obtendo-se lâminas com diâmetro de 180 mm e espessura média de 200 µm. A prensa hidráulica de compressão térmica é mostrada na Figura 18.

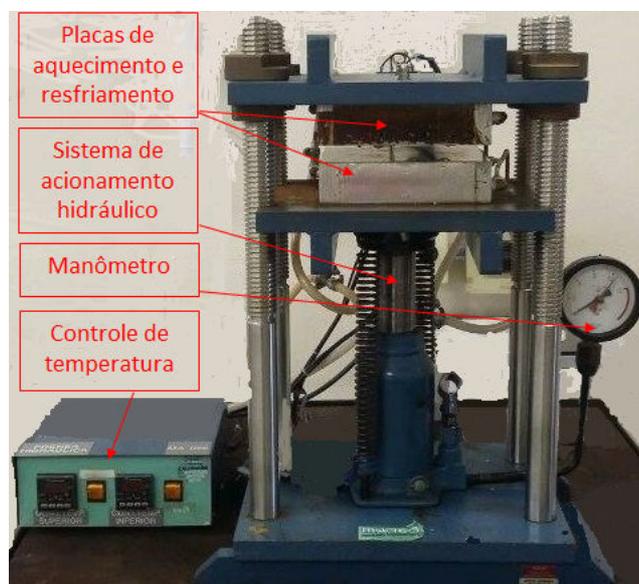


Figura 18. Prensa hidráulica de compressão térmica Marconi utilizada no estudo.

Para continuidade dos experimentos selecionaram-se as duas melhores blendas, analisando-se o módulo elástico, obtido do ensaio mecânico de tração das amostras, através de um projeto de experimento (*DOE*). Também foi utilizada a análise de variância *ANOVA* fator único, e o método de Duncan, que permite estabelecer uma comparação múltipla entre as respostas, indicando se uma amostra apresenta resposta maior ou menor que outra.

4.2.2. 2ª Etapa - processamento de filmes planos

Com objetivo de selecionar os tipos e teores dos aditivos de barreira, e, se os mesmos tem ação efetiva de barreira nestas composições, analisaram-se as propriedades mecânicas de oito blendas ternárias relacionadas na Tabela 10. Estas blendas originam-se das

formulações PP10 e PE15, anteriormente mencionadas. Os teores de incorporação de 5% m/m e 9% m/m dos aditivos de barreira são uma indicação do fabricante para melhorar a propriedade de barreira a O₂ e ao vapor de água.

Tabela 10. Matérias-primas e teores de composição das blendas com aditivos de barreira (% m/m).

Componente /Fórmulas		PP10B50-5	PP10B50-9	PP10B70-5	PP10B70-9
PELBD (%)	LH 0820/30AF	64,12	61,42	64,12	61,42
PEBD (%)	TX 7003	21,38	20,48	21,38	20,48
PP (%)	PH 0952	9,50	9,10	9,50	9,10
Aditivo de barreira (%)	Quoral BR50	5,00	9,00	-	-
	Quoral BR70	-	-	5,00	9,00
Componente /Fórmulas		PE15B50-5	PE15B50-9	PE15B70-5	PE15B70-9
PELBD (%)	LH 0820/30AF	60,56	58,01	60,56	58,01
PEBD (%)	TX 7003	20,19	19,34	20,19	19,34
PEAD (%)	GF 4950	14,25	13,65	14,25	13,65
Aditivo de barreira (%)	Quoral BR50	5,00	9,00	-	-
	Quoral BR70	-	-	5,00	9,00

Os filmes das formulações PP10B50-5, PP10B50-9, PP10B70-5, PP10B70-9, PE15B50-5, PE15B50-9, PE15B70-5 e PE15B70-9 foram obtidos obedecendo às seguintes etapas e condições de processamento:

- As resinas foram pesadas, em suas distintas proporções, em balança analítica (Marte, modelo AY220) nos Laboratórios de Transformação e Caracterização do IFSUL Rio-Grandense Campus de Sapucaia do Sul.
- Lotes de 400 g de cada formulação foram processados à temperatura de 230°C e velocidade de 90 rpm em extrusora dupla rosca (Haake, modelo Thermo OS System). A massa fundida foi reduzida a grânulos em moinho de facas para laboratório (SEIBT, modelo MGHS1,5/85) no Laboratório de Processamento da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS Câmpus do Vale – Porto Alegre.
- Os grânulos foram processados à temperatura de 230 °C e velocidade de 90 rpm em extrusora monorosca (Ciola, modelo HEP18) no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS Câmpus do Vale – Porto Alegre, obtendo-se filmes planos, de 120 mm de largura e 200 µm de espessura média. A Figura 19 apresenta a linha de extrusão plana.

Amostras destes filmes planos foram caracterizadas por ensaio mecânico de tração, absorção de vapor de água, absorção de gordura de ração animal, calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X e ensaio de índice de fluidez.

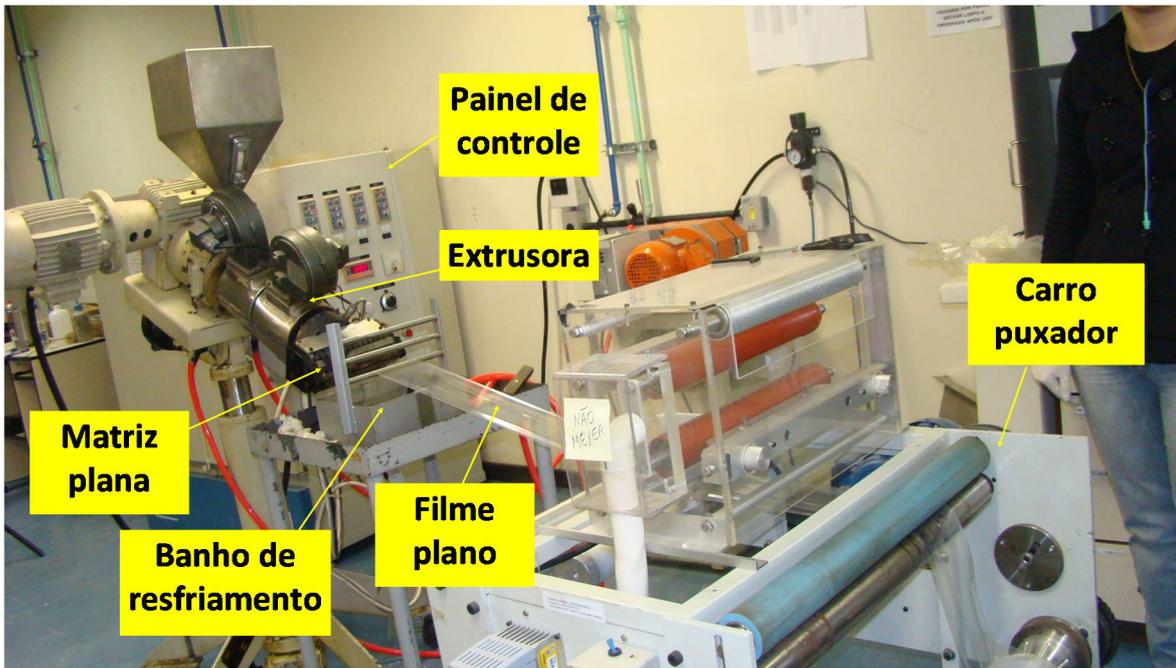


Figura 19. Linha de extrusão plana Ciola, modelo HEP18 utilizada no estudo.

4.2.3. 3ª Etapa - processamento de filmes tubulares

Para continuidade dos experimentos, em extrusão de filme tubular, selecionaram-se duas blendas, a partir dos resultados de um segundo projeto de experimento (*DOE*), o uso da *ANOVA* e do método de Duncan, da mesma forma que no primeiro experimento. A codificação dos filmes está indicada na Tabela 11.

Tabela 11. Codificação dos filmes tubulares.

Fórmula da blenda	Condição de processamento	
	R.S. 2,5:1	R.S. 3,5:1
PE15B70-9	PE15B70-9-2,5	PE15B70-9-3,5
PP10B50-9	PP10B50-9-2,5	PP10B50-9-3,5

* Nas formulações com auxiliar de fluxo, acrescentada a sigla AF no final da codificação.

O processamento dos filmes foi realizado numa linha de extrusão (Carnevall, modelo B700, Série B, ano 1985) dos Laboratórios de Transformação de Polímeros do IFSUL – Campus de Sapucaia do Sul, ilustrada na Figura 20.



Figura 20. Linha de extrusão de filme tubular utilizada no estudo: marca Carnevalli, modelo B700, Série B, ano 1985.

A linha de extrusão é composta de:

- Moto-redutor principal: 25 KW, corrente contínua, ajuste com conversor de frequência;
- Rosca universal de 40 mm de diâmetro, L/D 30:1, velocidade máxima de 70 rpm;
- 3 zonas de aquecimento na extrusora, 1 zona de aquecimento na conexão à matriz, 1 zona de aquecimento geral para o cabeçote/matriz;
- Matriz: diâmetro de 80 mm, abertura dos lábios (*gap*) de 0,8 mm, com sistema giratório (não utilizado);
- Torre de altura variável, com saias de fechamento e saias sanfonadoras em madeira, e íris de alumínio de sustentação do balão;
- Carro-puxador com um cilindro de aço cromado e outro emborrachado, diâmetro de 80 mm e largura de 600 mm, acionamento por moto-redutor de corrente alternada, 1,5 KW, ajuste com inversor de frequência;

- Bobinadeira dupla sobreposta, com conjuntos de pré-arraste, acionamento por motor-reductor de corrente alternada, 1,5 KW, ajuste com inversor de frequência;
- Resfriamento do filme com anel de ar de alumínio fundido, de lábio simples, com reductor de saída;
- Ar de resfriamento proveniente de ventoinha de velocidade fixa, com ajuste de vazão do ar efetuada por íris posicionada na sucção, acionamento de motor de corrente alternada de 1,5 KW.

Os filmes PE15B70-9-2,5, PE15B70-9-3,5, PP10B50-9-2,5 e PP10B50-9-3,5 foram obtidos obedecendo à seguinte rotina operacional:

- As resinas foram pesadas, em suas distintas proporções, em balança (Commercial Shipping Scale 556-FCS-MS200) 200 kg/20 g, nos Laboratórios de Transformação e Caracterização do IFSUL Rio-Grandense Campus de Sapucaia do Sul.
- Lotes de 20 kg de cada formulação foram blendados em misturador mecânico de polímeros – betoneira - (Motomil, modelo MB 150L) e processados em filme tubular na extrusora Carnevalli, anteriormente citada. As condições de processamento estão indicadas nas Tabelas 12, 13 e 14.
- A medição de espessura do filme foi realizada transversalmente em 16 pontos no perímetro do filme utilizando-se um medidor de espessura (Mitutoyo modelo N° 7301).
- A largura dos filmes tubulares foi medida junto à bobinadeira, utilizando-se uma trena (Stanley modelo 30-608) no início, metade e final do processamento.
- Produção fixa da extrusora, com rotação de 70 rpm.
- Alteradas as temperaturas da extrusora e do cabeçote/matriz de acordo com recomendações dos fabricantes das resinas, da aparência de superfície do filme e com a estabilidade do balão.
- Alterada a altura da linha de névoa de acordo com a matéria-prima e a estabilidade do balão.
- Alterada a velocidade de tiragem para adequação a 200 μm de espessura por parede do filme, e mais tarde para 180 μm a fim de obter similaridade com a espessura da embalagem comercial.

Tabela 12. Dados de processamento dos filmes tubulares com PE15B70-9.

Data		6/3/15		13/3/15		15/4/15		24/4/15	
Hora Inicial		13:45	15:50	13:45	14:35	14:45	15:40	14:30	15:10
Hora Final		15:50	16:30	14:35	15:35	15:40	16:25	15:10	15:45
Nº Processamento		1	2	6	7	8	9	10	11
Temp. (°C)	Extr. zona 1	175	175	175	175	160	160	170	170
	Extr. zona 2	190	190	190	190	200	200	200	200
	Extr. zona 3	200	200	200	200	200	200	200	200
	Conexão zona 4	210	210	230	230	190	190	230	230
	Cabeçote/matriz	230	230	210	210	190	190	200	200
Velocidade da rosca (rpm)		70	70	70	70	70	70	70	70
Velocidade de escoamento (m/min)		8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Velocidade de tiragem (m/min)		2,2	2,2	1,9	2,4	2,5	2	3,3	2
Razão de Estiramento (RE)		0,25:1	0,25:1	0,22:1	0,27:1	0,28:1	0,23:1	0,38:1	0,23
Razão de Sopro (RS)		2,5:1	3,5:1	3,5:1	2,5:1	2,5:1	3,5:1	2,5:1	3,5:1
Razão de Conformação (RC)		10,0	14,0	16,2	9,2	8,8	15,4	6,7	15,4
Altura da linha de névoa (mm)		360	400	560	560	560	560	480	480
Observações		-	-	-	-	AF	AF	AF	AF

* AF = 0,1% auxiliar de fluxo

Tabela 13. Dados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.

Data		6/3/15		9/3/15		24/4/15	
Hora Inicial		16:30		14:30	15:30	16:20	
Hora Final		17:30		15:30	17:00	17:00	
Nº Processamento		3		4	5	12	
Temperaturas (°C)	Extrusora zona 1	180		180	180	170	
	Extrusora zona 2	190		190	190	200	
	Extrusora zona 3	200		200	200	200	
	Conexão zona 4	210		210	210	230	
	Cabeçote/matriz	230		230	230	200	
Velocidade da rosca (rpm)		70		70	70	70	
Velocidade de escoamento (m/min)		8,8		8,8	8,8	8,8	
Velocidade de tiragem (m/min)		2,2		1,9	2,2	3,4	
Razão de Estiramento (RE)		0,25:1		0,22:1	0,25:1	0,39:1	
Razão de Sopro (RS)		2,5:1		3,5:1	2,5:1	2,5:1	
Razão de Conformação (RC)		10,0		16,2	10,0	6,5	
Altura da linha de névoa (mm)		320		400	320	480	
Observações		-		-	-	AF	
		-		-	-	AC	

* AF = 0,1% auxiliar de fluxo AC = 1% agente compatibilizante

Tabela 14. Dados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.

Data		15/5/15							
Hora Inicial		14:30	14:40	14:50	15:00	15:10	15:20	15:30	15:40
Hora Final		14:40	14:50	15:00	15:10	15:20	15:30	15:40	15:50
Nº Processamento		13	14	15	16	17	18	19	20
Temper. (°C)	Extr. zona 1	170	170	170	170	170	170	170	170
	Extr. zona 2	200	200	200	200	200	200	200	200
	Extr. zona 3	200	200	200	200	200	200	200	200
	Conexão zona 4	230	230	230	230	230	230	230	230
	Cabeçote/matriz	200	200	200	200	200	200	200	200
Velocidade da rosca (rpm)		70	70	70	70	70	70	70	70
Veloc. de escoamento (m/min)		8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Velocidade de tiragem (m/min)		7	5,8	5,2	4,2	3,1	2,3	2,3	1,8
Razão de Estiramento (RE)		0,80:1	0,66:1	0,59:1	0,48:1	0,35:1	0,26:1	0,26:1	0,2:1
Razão de Sopros (RS)		2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	3,5:1	3,5:1
Razão de Conformação (RC)		3,1	3,8	4,2	5,2	7,1	9,6	13,4	17,1
Altura da linha de névoa (mm)		480	480	480	480	480	480	480	480
Observações		AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC

* AC = 5% agente compatibilizante

O processamento dos filmes foi programado nas mesmas condições operacionais objetivando evidenciar características das duas formulações e das duas razões de sopros. Priorizaram-se os padrões de estabilidade e aparência dos filmes, conjugados com a obtenção dos dimensionais projetados. Entretanto, ocorreram resultados inesperados que induziram a realização de vários processamentos, até obterem-se amostras significativas para caracterização, análise, discussão e conclusões.

4.2.4. Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada por meio de ensaios físicos, mecânicos, térmicos, reológicos, morfológicos e ópticos que são descritos a seguir [81].

4.2.4.1. Ensaios físicos

Largura e espessura

A medição da espessura das laminas prensadas, dos filmes planos e dos filmes tubulares foi efetuada com um medidor de espessura (Mitutoyo modelo Nº 7301) e realizada de acordo com as normas ASTM D6988-08 [82] e ABNT NBR 15560-1 [83].

A largura dos filmes tubulares foi medida junto à bobinadeira, utilizando-se uma trena (Stanley modelo 30-608) no início, metade e final do processamento.

Absorção de vapor de água

A absorção de vapor de água das amostras foi realizada no LAPOL da UFRGS Campus do Vale – Porto Alegre, com método adaptado à norma ASTM D570-98 [84]. As amostras passaram por secagem previa à 60°C, durante 24 horas, em estufa (De Leo) com renovação e circulação de ar forçado. A seguir, as amostras foram acopladas à tampa de frascos de vidro e expostas em ambiente úmido à 23°C, como mostrado na Figura 21. A absorção de umidade foi calculada com o uso de balança analítica (Marte, modelo AY220) com medições realizadas diariamente durante uma semana. Após este período, as medições foram realizadas a cada sete dias, durante 30 dias.

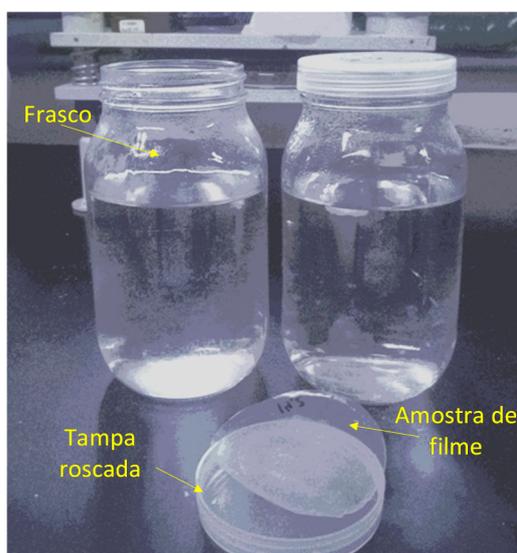


Figura 21. Amostras expostas a ambiente úmido.

Absorção de gordura de ração animal

A absorção de gordura de ração animal foi realizada no LAPOL da UFRGS Campus do Vale – Porto Alegre, com método adaptado a norma ASTM E1870-11 [85]. Foram cortadas quatro amostras de filmes de 10 cm² de cada uma das blendas, com dimensões de armazenagem de 7 cm². As amostras foram pesadas em balança analítica (Marte, modelo AY220). Posteriormente, foram confeccionadas embalagens seladas, em seladora manual portátil, contendo ração da marca Monello, modelo Premium Filhotes com 11% de gorduras totais, como mostrado na Figura 22. As embalagens foram expostas a 60 °C, durante 14 dias, em estufa (De Leo) com renovação e circulação de ar forçado. Após este período, as embalagens foram abertas, esvaziadas, lavadas com água destilada e colocadas em estufa e em dessecador por uma semana à temperatura ambiente, depois foram pesadas novamente.

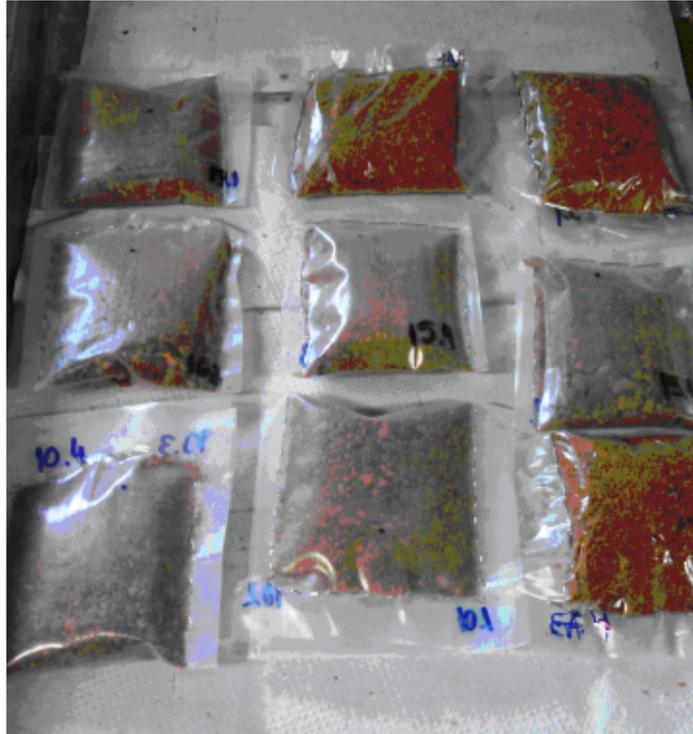


Figura 22. Embalagens seladas contendo ração.

Permeabilidade ao O₂

As amostras foram ensaiadas nos laboratórios do Instituto Senai de Inovação – Engenharia de Polímeros, em São Leopoldo, de acordo com a norma ASTM F 1927-14 [86], em equipamento MOCON OX-TRAN® 2/21. Foram analisadas: uma amostra do filme tubular PE15B70-9AF na razão de sopro de 3,5:1 e uma amostra do filme da embalagem comercial.

Os corpos de prova foram condicionados em ambiente com umidade relativa similar à do ensaio durante 48 horas. O método de teste utilizado foi o *convergence by hours* – neste modo de convergência por horas o teste é terminado quando a última leitura da taxa de transmissão para uma célula não diferir mais que 1% das últimas taxas medidas, respeitando o número de horas selecionado. O esquemático do ensaio é demonstrado na Figura 23.

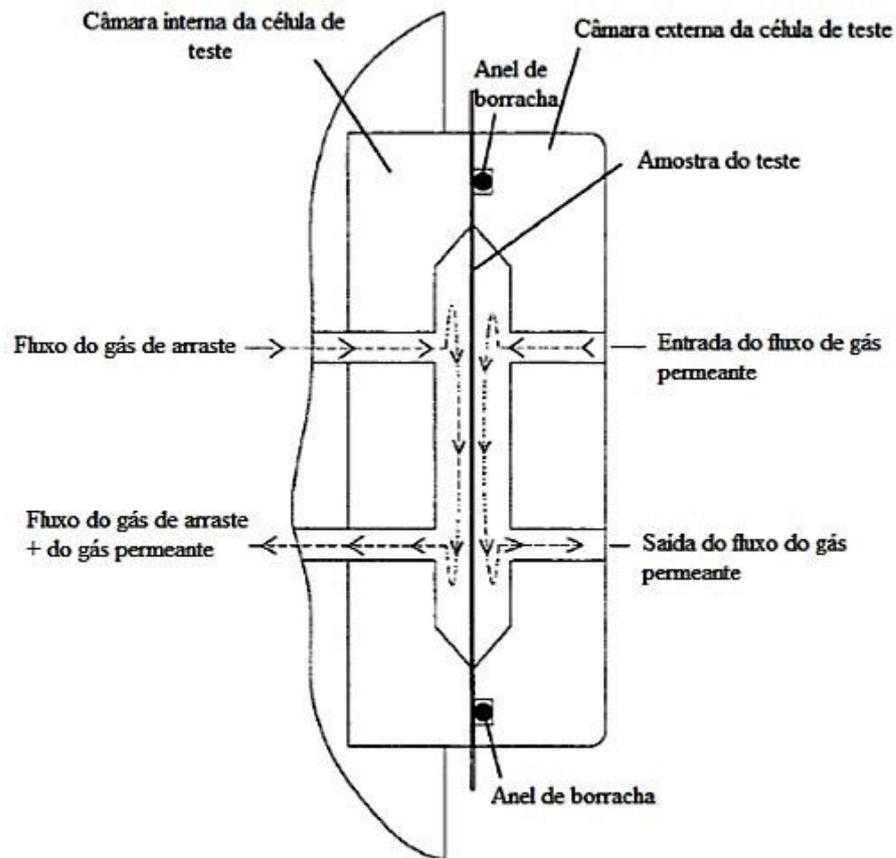


Figura 23. Esquemático da análise de permeabilidade ao O₂ em equipamento MOCON OX-TRAN® 2/21.

4.2.4.2. Propriedades mecânicas - ensaio de tração

As amostras foram testadas pelo ensaio mecânico de tração utilizando-se uma máquina de ensaios universal (INSTRON modelo 3367), nos Laboratórios de Transformação e Caracterização do IFSUL Rio-Grandense Campus de Sapucaia do Sul, de acordo com a norma ASTM D882 – 12 [87], com célula de carga de 1 kN, e velocidade de ensaio de 500 mm/min. Em cada amostragem foram ensaiadas de 7 a 12 espécimes [88].

4.2.4.3. Ensaios Térmicos

Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As temperaturas, entalpias de fusão e cristalização, e o grau de cristalinidade das amostras foram avaliados utilizando-se um calorímetro diferencial exploratório – DSC - (Perkin Elmer, modelo Pyris 6) nos Laboratórios de Transformação e Caracterização do IFSUL Rio-Grandense Campus de Sapucaia do Sul. As amostras - aproximadamente 10 mg - foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (N₂), em um intervalo de 20 °C a 250 °C, conforme norma ASTM D3418 – 99 [89].

O percentual de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando-se o valor obtido de entalpia de fusão nas curvas, relacionados aos valores teóricos de 100% de cristalinidade dos materiais utilizados obtidos na literatura [90], utilizando-se a seguinte expressão:

$$X_c = \left(\frac{dH_f}{dH_{f100}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde:

X_c = Grau ou percentual de cristalinidade da amostra (%);

dH_f = Valor de entalpia de fusão do polímero obtido da curva no segundo aquecimento (J/g);

dH_{f100} = Valor de entalpia de fusão teórico do polímero 100% cristalino obtido da literatura (J/g).

O tempo de cristalização foi calculado do diferencial das temperaturas iniciais e finais de cristalização, dividido pela taxa de resfriamento de 10°C/min.

$$t_c = \frac{T_1 - T_2}{v} \quad (10)$$

Onde:

t_c = Tempo de cristalização (min);

T_1 = Temperatura inicial de cristalização (°C);

T_2 = Temperatura final de cristalização (°C);

v = 10°C/min – taxa de resfriamento.

Os dados foram coletados no segundo aquecimento e no resfriamento, o primeiro aquecimento foi realizado para eliminar os efeitos de história térmica.

Monitoramento da temperatura do fundido no processo

Outro parâmetro avaliado foi o monitoramento da temperatura do polímero fundido, na saída da matriz. O instrumento utilizado foi um pirômetro de tecnologia a infravermelho, (Raytec Raynger ST).

Termografia

Outra análise importante foi avaliar a distribuição de temperaturas no filme desde a saída da matriz até após a linha de névoa - na direção da máquina e no perímetro do balão. Para a realização do ensaio foi utilizado um termovisor (Fluke modelo Ti10). Esta análise termográfica permite determinar a região da linha de névoa, desta maneira sua altura e também correlacionar às distribuições de temperatura e de espessura no perímetro dos filmes tubulares.

O termovisor Ti10 é uma câmera de mão projetada para capturar imagens para fins de manutenção preditiva, além de verificar, identificar e solucionar problemas de equipamentos. Ele produz imagens visuais e térmicas que são apresentadas em um visor de 640 x 480 mm. As imagens térmicas e visuais exibidas no visor de cristal líquido do termovisor podem ser salvas em um cartão de memória SD. A transferência de imagens para um computador é realizada retirando-se o cartão de memória SD e conectando-o ao computador. O programa SmartView® está incluído para análise e geração de relatórios das imagens salvas.

As imagens térmicas e visuais podem ser exibidas simultaneamente como imagem térmica total ou como imagens PIP (*Picture-In-Picture*). A faixa de temperatura das imagens térmicas vai de -20 °C até 250 °C. A imagem térmica pode ser exibida em diversas paletas de cores, conforme o modelo do termovisor. O termovisor usa diversas cores ou tons de cinza para exibir o gradiente de temperatura da área do campo de visão. Dois ajustes podem ser feitos para mudar a forma em que as imagens são exibidas no termovisor: paleta e faixa. Na Figura 24 é mostrado um exemplo do ajuste de definição da faixa e amplitude.

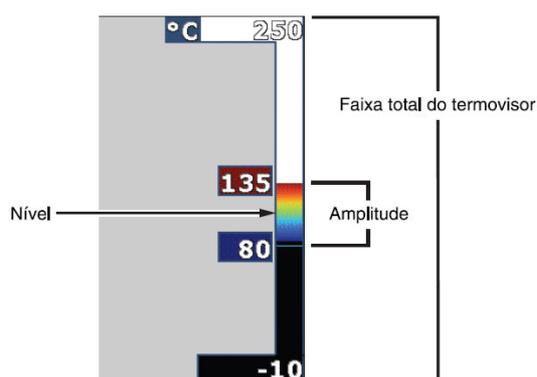


Figura 24. Exemplo de um ajuste de definição da faixa e amplitude do termovisor Fluke Ti10 [Fonte: manual do instrumento].

Na Figura 25 se apresenta um exemplo de tratamento de uma imagem gerada pelo termovisor utilizando-se o programa SmartView®.

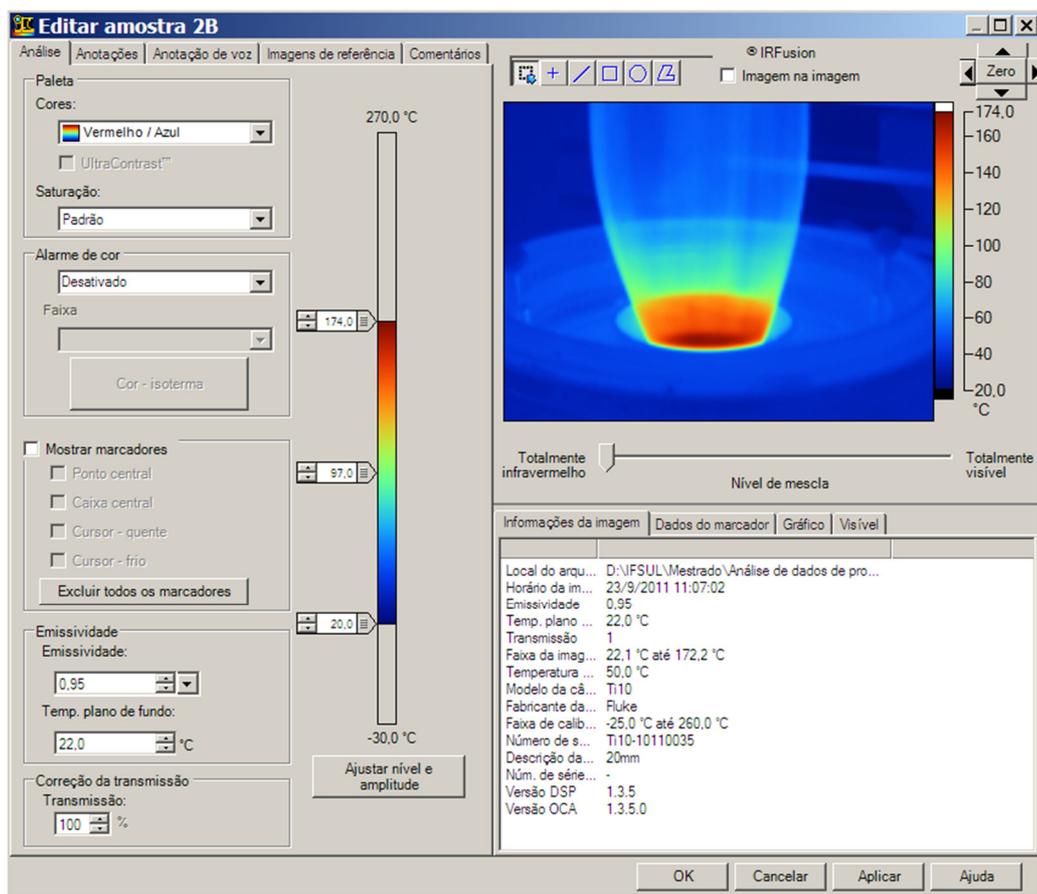


Figura 25. Exemplo de uma página do programa SmartView® para tratamento de uma imagem gerada pelo termovisor Ti10 [Fonte: manual do instrumento].

Difração de raios X

O grau de cristalinidade das amostras foi também avaliado utilizando-se a técnica de difração de raios X, conforme norma ASTM E2387 – 05 [93], na UFRGS Campus do Vale – Porto Alegre, com goniômetro (Siemens, modelo D500). A varredura foi realizada na faixa de ângulos 2θ de $2,5^\circ$ a 45° , com velocidade do goniômetro de $0,05^\circ/16$ s.

4.2.4.4. Ensaios reológicos

Índice de fluidez

Os ensaios de índice de fluidez do fundido (MFI) das amostras foram realizados no LAPOL da UFRGS Campus do Vale – Porto Alegre, com plastômetro (CEAST, modelo 7026.000) conforme norma ASTM D1238-10 [94]. Os filmes processados foram picotados adequadamente em lotes de 2,5 g. Foram utilizadas as condições de teste de $230^\circ\text{C}/10$ kg e os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.4.5. Ensaios ópticos

Brilho

A análise das propriedades ópticas foi realizada em espectrofotômetro (BYK Spectroguide). O ensaio de brilho foi realizado com feixe a 60 ° sobre padrão branco. O brilho não tem unidade de medida específica sendo considerada como unidade de Brilho (uB). A análise de brilho foi realizada a 60 ° baseada na norma ATM D 2457-97 [95].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados seguem a sequencia das etapas descritas na parte experimental, ou seja, 1ª etapa para definição dos tipos e teores de matérias-primas, 2ª etapa para selecionar os tipos e teores de aditivos de barreira e 3ª etapa para analisar os melhores parâmetros de processamento em extrusão de filme tubular.

5.1. 1ª ETAPA – MOLDAGEM DE LÂMINAS PRENSADAS À QUENTE

5.1.1. Propriedades mecânicas – ensaio de tração

Nas Figuras 26 e 26A são mostradas as curvas médias de tensão versus deformação das blendas ternárias (PELBD/PEBD/PEAD), nas quais o teor do terceiro componente, PEAD, variou de 5%, 10%, 15% e 20% em massa e a relação mássica entre o PELBD/PEBD foi mantida constante de 75/25%.

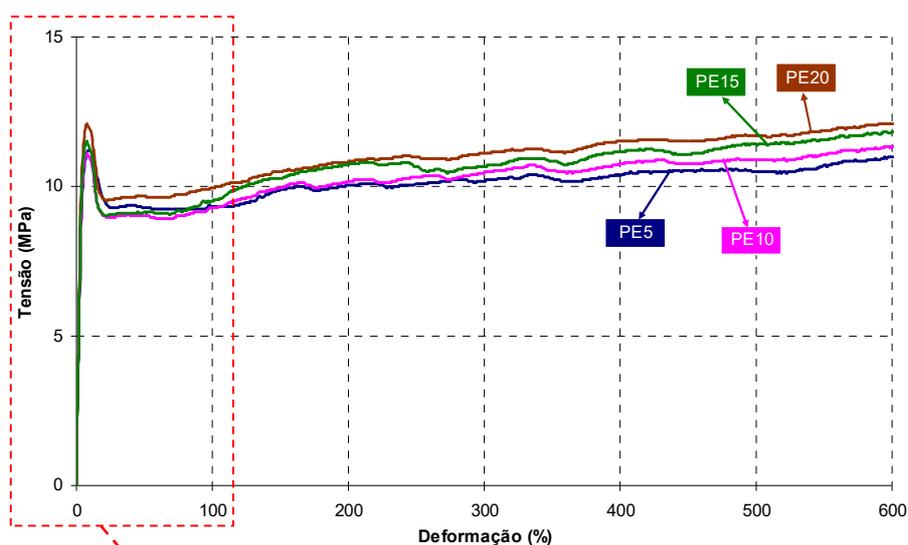


Figura 26. Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD.

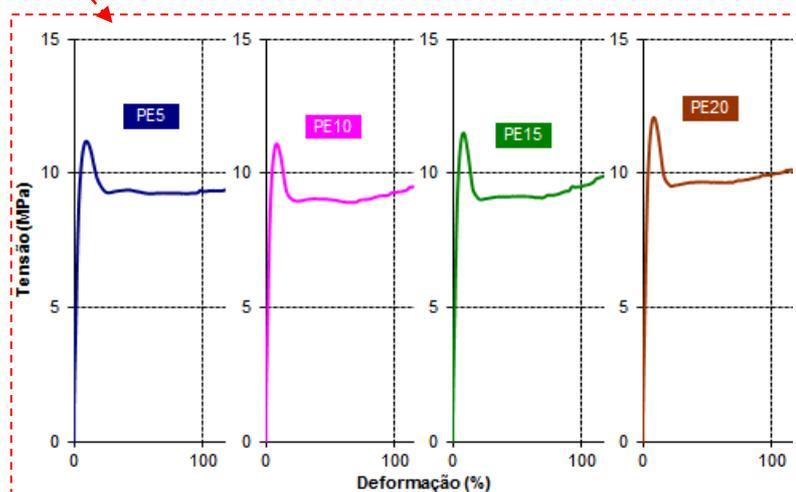


Figura 26A. Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PEAD.

Na Figura 26 constata-se que todas as amostras não romperam, mas ainda assim é possível observar na região plástica que as blendas com 15% e 20% em massa de PEAD (PE15 e PE20) destacam-se com maior resistência à tração, resultados esperados devido as melhores propriedades mecânicas que possui o PEAD em relação aos outros componentes da blenda. Observa-se também um aumento do ponto de escoamento com o aumento do teor de PEAD na blenda como é melhor visualizado na Figura 26A, comportamento esperado já que o PEAD possui o maior grau de cristalinidade, ocorrendo o consequente maior empacotamento das macromoléculas com o acréscimo de PEAD na composição [10]. Peacock [10] relata que no PEAD as cadeias são lineares, diferentemente do PEBD e do PELBD, que possuem cadeias com certo grau de ramificações que dificultam o empacotamento das macromoléculas, isto se confirma também por dados tabelados comparativos das principais propriedades termomecânicas dos diferentes tipos de polietilenos [10-14].

Na Tabela 15 se apresentam os dados obtidos dos ensaios de tração para as amostras das blendas ternárias, nas quais o teor do terceiro componente, PEAD, variou de 5%, 10%, 15% e 20% m/m. Os dados de escoamento foram considerados os mais representativos para a análise. As tensões no escoamento nas blendas de PEAD apresentaram valores similares entre 11 MPa a 13 MPa. Também, as deformações no escoamento nas blendas de PEAD foram muito próximas com valores de 8% a 10%. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando: 296 MPa na amostra PE5, 305 MPa na amostra PE10, 311 MPa na amostra PE15 e 305 MPa na amostra PE20, resultados que mostram que a blenda PE15 apresentou maior rigidez.

Tabela 15. Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PEAD.

Propriedades	Blendas			
	PE5	PE10	PE15	PE20
Tensão na ruptura (MPa)	11	12	12	12
Desvio	0,51	0,35	0,25	0,41
Deformação na ruptura (%) ¹	599	599	599	599
Desvio	0,90	0,53	0,55	0,77
Tensão no escoamento (MPa)	11	12	12	13
Desvio	0,60	0,65	0,28	0,47
Deformação no escoamento (%)	10	8	9	9
Desvio	1,13	0,93	0,55	1,18
Módulo de elasticidade (MPa) ²	296	305	311	305
Desvio	11,91	10,96	12,58	16,53

¹ amostras não romperam

² velocidade de 500 mm/min

Nas Figuras 27 e 27A são mostradas as curvas médias de tensão versus deformação das blendas ternárias (PELBD/PEBD/PP), nas quais o teor do terceiro componente, PP, variou de 5%, 10%, 15% e 20% em massa e a relação mássica entre o PELBD/PEBD foi mantida constante de 75/25%.

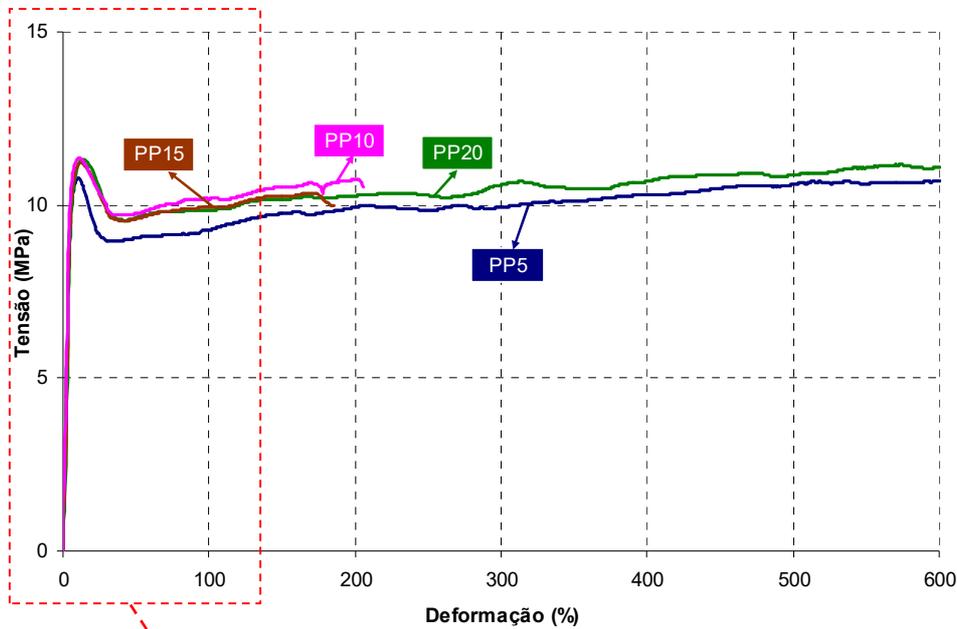


Figura 27. Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP.

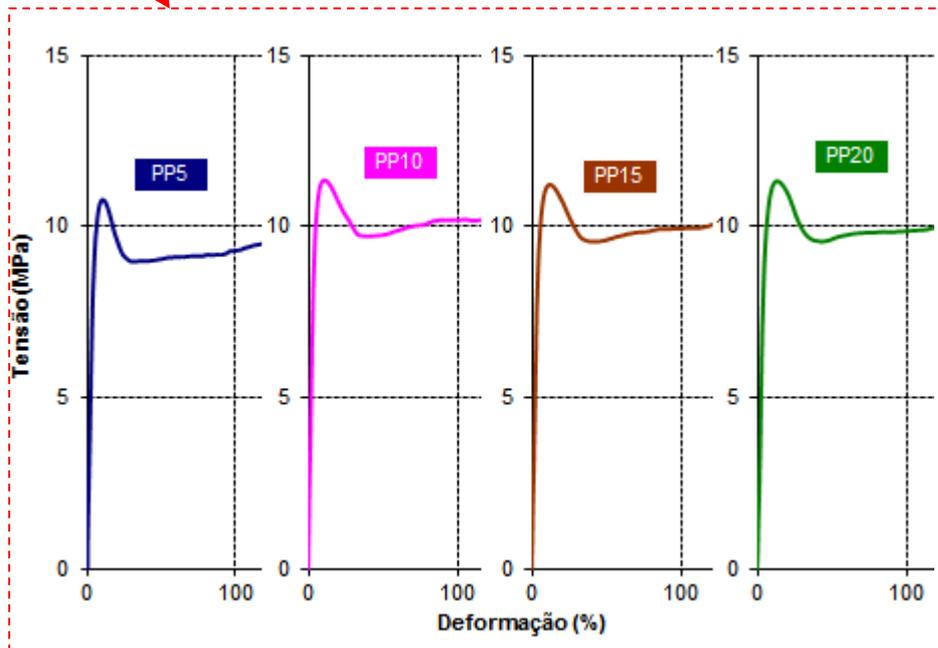


Figura 27A. Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP.

Na Figura 27 observa-se que as amostras PP5 e PP20 não romperam e as de PP10 e PP15 romperam, não se explicando a ruptura da PP20 pelo teor de PP na blenda que é o maior, e sim, provavelmente pelas condições experimentais na obtenção das amostras. É

possível observar na região plástica (Figura 27A) que as blendas com 10% e 15% em massa de PP (PP10 e PP15) destacam-se pela maior resistência à tração, resultados não aguardados devido as melhores propriedades mecânicas que possui o PP em relação aos outros componentes da blenda, sendo assim era esperado que a amostra com 20% m/m de PP proporcionasse um melhor resultado, tendo em vista que o incremento do teor de PP na blenda, de acordo com Peacock [10] e outras pesquisas da literatura científica [11-14], deveria proporcionar um maior empacotamento, pelo maior grau de cristalinidade. Harper [16] define que o PP é semelhante ao PEAD na estrutura exceto pela substituição de um grupo de hidrogênio por um grupo metila sendo todos os outros átomos de carbono, e que o PP isotático e sindiotático podem empacotar numa matriz cristalina regular originando um polímero com maior rigidez.

Na Tabela 16 se apresentam os dados obtidos dos ensaios de tração para as amostras das blendas ternárias, nas quais o teor do terceiro componente, PP, variou de 5%, 10%, 15% e 20% m/m. Os dados de escoamento foram considerados os mais representativos para a análise. As tensões no escoamento nas blendas de PP apresentaram valores idênticos de 11 MPa. Também, as deformações no escoamento nas blendas de PP foram muito próximas com valores de 11% a 13%. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando 261 MPa na PP5, 294 MPa na PP10, 271 MPa na PP15 e 247 MPa na PP20, resultados que mostram que a blenda PP10 apresentou maior rigidez.

Tabela 16. Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PP.

Propriedades	Blendas			
	PP5	PP10	PP15	PP20
Tensão na ruptura (MPa)	11	8	9	11
Desvio	0,39	1,49	1,84	0,32
Deformação na ruptura (%)	597	203 ¹	401 ¹	600
Desvio	8,58	6,55	3,26	0,41
Tensão no escoamento (MPa)	11	11	11	11
Desvio	0,50	0,55	0,49	0,41
Deformação no escoamento (%)	11	11	12	13
Desvio	1,96	1,10	1,01	1,02
Módulo de elasticidade (MPa) ²	261	294	271	247
Desvio	10,32	14,60	19,29	11,51

¹ amostras não romperam

² velocidade de 500 mm/min

Análise estatística

Inicialmente, foi montado um projeto de experimentos com dois níveis, e dois fatores, mostrados na Tabela 17. Entretanto, as composições das blendas não podem contemplar misturas maiores que 100% nem menores que 100%. Isto não permite o cruzamento dos fatores. Tomou-se como base o resultado da análise de variância fator único para obter a

composição com melhor resposta para o módulo elástico. Utilizou-se um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), portanto o nível de confiança foi de 95% ($1 - \alpha = 0,95$). Para definição da composição de melhor resposta, utilizou-se o método de Duncan, que possibilita elencar em ordem crescente a resposta de interesse, no caso o módulo elástico [74–80].

Tabela 17. Fatores e níveis definidos para o 1º DOE.

Fatores (k)	Blenda	Participação (% m/m)		Blenda	Participação (% m/m)		Níveis
		Matriz	PEAD		Matriz	PP	
A	PE 5	95	5	PP 5	95	5	ALTO
	PE10	90	10	PP10	90	10	BAIXO
	PE15	85	15	PP15	85	15	ALTO
B	PE20	80	20	PP20	80	20	BAIXO

É possível afirmar com 95% de confiança, resultados obtidos pela ANOVA, que os resultados de módulo elástico são diferentes (Tabela 18).

Aplicou-se o método de Duncan com o intuito de verificar qual, ou quais, composições apresentam resposta maior, elencando as mesmas em ordem crescente (Tabela 19).

Tabela 18. ANOVA Caracterização de Tração – módulo elástico.

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
PE 5	9	2662,90	295,8778	454,2544
PE10	7	2135,30	305,0429	958,6995
PE20	10	3051,80	305,1800	1259,1062
PP 5	12	3135,50	261,2917	919,3699
PP10	6	1766,70	294,4500	605,3590
PP20	6	1483,70	247,2833	462,6417
PE15	7	2175,65	310,8071	509,8854
PP10	6	1625,20	270,8667	372,1587

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	29519,875	7	4217,125067	5,644540385	6,08292E-05	2,1813328
Dentro dos grupos	41091,367	55	747,1157577			
Total	70611,242	62				

Na ANOVA exibida na Tabela 18, verifica-se que $F > F$ crítico, portanto, a conclusão é de que existe diferença entre os módulos das composições. Para verificar onde estão estas diferenças aplica-se o método de Duncan, da seguinte forma:

- Arranjam-se as médias dos tratamentos em ordem crescente;
- Calcula-se o desvio padrão de cada média;

- Na tabela de amplitudes significantes para o método de Duncan de comparações múltiplas $v_{0,05}(p,f)$, extraem-se os valores nos cruzamentos de p e f para obter uma conclusão conjunta com nível de confiança igual a 95%;
- Calcula-se as amplitudes significantes mínimas R_p , pelo produto de $v_{0,05}(p,f)$ vezes o desvio padrão;
- Testa-se das diferenças observadas entre as médias, comparando-as (comparação da diferença entre a maior e a menor média, entre a maior média e a segunda menor média e assim por diante).
- Se a diferença de média para cada comparação for maior que a R_p correspondente, a primeira média é maior que a segunda média em cada comparação.

Na Tabela 19 apresentam-se os comparativos das diferenças para o módulo elástico e a seguir as conclusões dos testes.

Tabela 19. Comparativo das diferenças – módulo elástico.

Diferenças entre composições Módulo (MPa)	Comparativo	R _p	Conclusão	
PE15 - PP20	63,5238	> R8	32,8111	PE15 é maior
PE15 - PP 5	49,5155	> R7	32,4122	PE15 é maior
PE15 - PP15	39,9405	> R6	32,0132	PE15 é maior
PE15 - PP10	16,3571	< R5	31,4149	são iguais
PE15 - PE 5	14,9294	< R4	30,8165	são iguais
PE15 - PE10	5,7643	< R3	29,8192	são iguais
PE15 - PE20	5,6271	< R2	28,3232	são iguais

A composição PE15 apresentou maior valor em relação às composições PP20, PP5 e PP15. As demais composições são consideradas pelo teste estatisticamente iguais com 95% de confiança. Buscando utilizar uma composição de cada tipo de poliolefina, PEAD e PP, foram selecionadas para continuidade dos estudos as composições PE15 e PP10.

5.2. 2ª ETAPA – PROCESSAMENTO DE FILMES PLANOS

5.2.1. Propriedades mecânicas – ensaio de tração

Nesta etapa, avaliou-se a influência da incorporação dos aditivos de barreira nas propriedades mecânicas de tração das blendas ternárias selecionadas da 1ª etapa (PE15 e

PP10). As amostras de filmes planos correspondem só a direção de máquina - DM, devido a pequena largura dos filmes e a irregularidade de espessura na direção transversal – DT.

Nas Figuras 28 e 28A são mostradas as curvas médias de tensão versus deformação na direção de máquina – DM - para as amostras na forma de filmes planos processados por extrusão, da blenda ternária PE15 (15% m/m de PEAD) com incorporação de 5% m/m e 9% m/m dos aditivos de barreira BR50 e BR70 respectivamente.

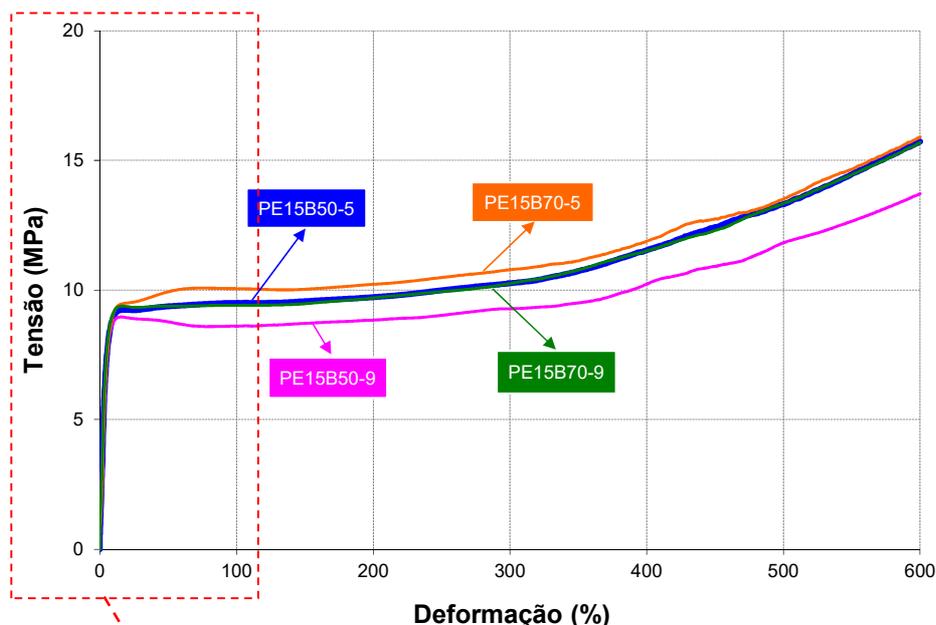


Figura 28. Curvas de tração versus deformação das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira BR50 e BR70.

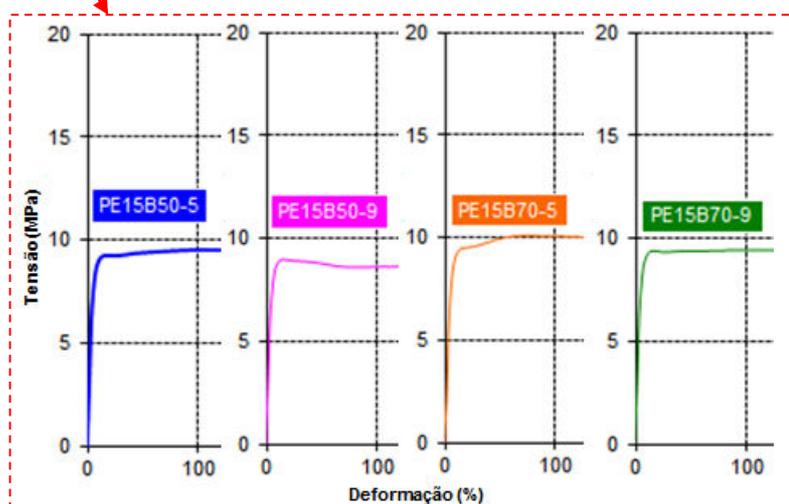


Figura 28A. Detalhe das curvas de tração versus deformação das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira BR50 e BR70.

Observa-se que todas as amostras não romperam, o que indica que a presença do aditivo de barreira não influenciou na queda da resistência na ruptura, provavelmente devido a que os aditivos são compostos a base de poliamidas, resina com excelentes propriedades

mecânicas, conforme Peacock [10]. Na Figura 28A observa-se que o aumento do teor de aditivo nucleante pode ter influenciado no decaimento do perfil da tensão na zona plástica, especialmente com o aditivo BR50. De acordo com o investigado por Xu e col. [57] o acréscimo de aditivo de nucleação proporciona uma diminuição do tamanho dos esferulitos, aumentando a quantidade de núcleos, incrementando a cristalinidade e por consequência um pequeno aumento no módulo elástico. Entretanto, Rezende [104] constatou que o teor de PA em blendas, por vezes, tem como consequência a formação de ligações de intensidades diversas entre as cadeias, ocorrendo com isso alterações inesperadas nas propriedades físicas do material.

Na Tabela 20 se apresentam os dados obtidos dos ensaios de tração, na direção da máquina, para as amostras na forma de filmes planos processados por extrusão, da blenda ternária PE15 (15% m/m de PEAD) com incorporação de 5% e 9% m/m dos aditivos de barreira BR50 e BR70. Os dados de escoamento foram considerados os mais representativos para a análise. As tensões no escoamento apresentaram valores similares sendo de: 10 MPa nas PE15B50-5, PE15B70-5 e PE15B70-9, e 9 MPa na PE15B50-9. As deformações no escoamento apresentaram valores de: 51% na PE15B50-5, 15% na PE15B50-9, 61% na PE15B70-5, e 33% na PE15B70-9. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando 205 MPa nas PE15B50-5 e PE15B50-9, 197 MPa na PE15B70-5, e 209 MPa na PE15B70-9. Os resultados mostram que as blendas PE15B50-5, PE15B50-9 e PE15B70-9 apresentaram maior módulo elástico, sendo o valor desta última mais elevado, portanto, com maior rigidez.

Tabela 20. Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PEAD com aditivos de barreira.

Propriedades	Blendas			
	PE15B50-5	PE15B50-9	PE15B70-5	PE15B70-9
Tensão na ruptura (MPa)	16	14	16	16
Desvio	0,76	0,79	0,69	1,00
Deformação na ruptura (%) ¹	600	600	600	600
Desvio	0,06	0,07	0,34	0,39
Tensão no escoamento (MPa)	10	9	10	10
Desvio	0,61	0,54	0,36	0,92
Deformação no escoamento (%)	51	15	61	33
Desvio	1,79	0,91	1,96	1,04
Módulo de elasticidade (MPa) ²	205	205	197	209
Desvio	22,63	10,09	10,35	15,54

¹ amostras não romperam

² velocidade de 500 mm/min

Nas Figuras 29 e 29A são mostradas as curvas médias de tensão versus deformação na direção de máquina – DM - para as amostras na forma de filmes planos processados por extrusão, da blenda ternária PP10 (10% m/m de PP) com incorporação de 5% m/m e 9% m/m dos aditivos de barreira BR50 e BR70.

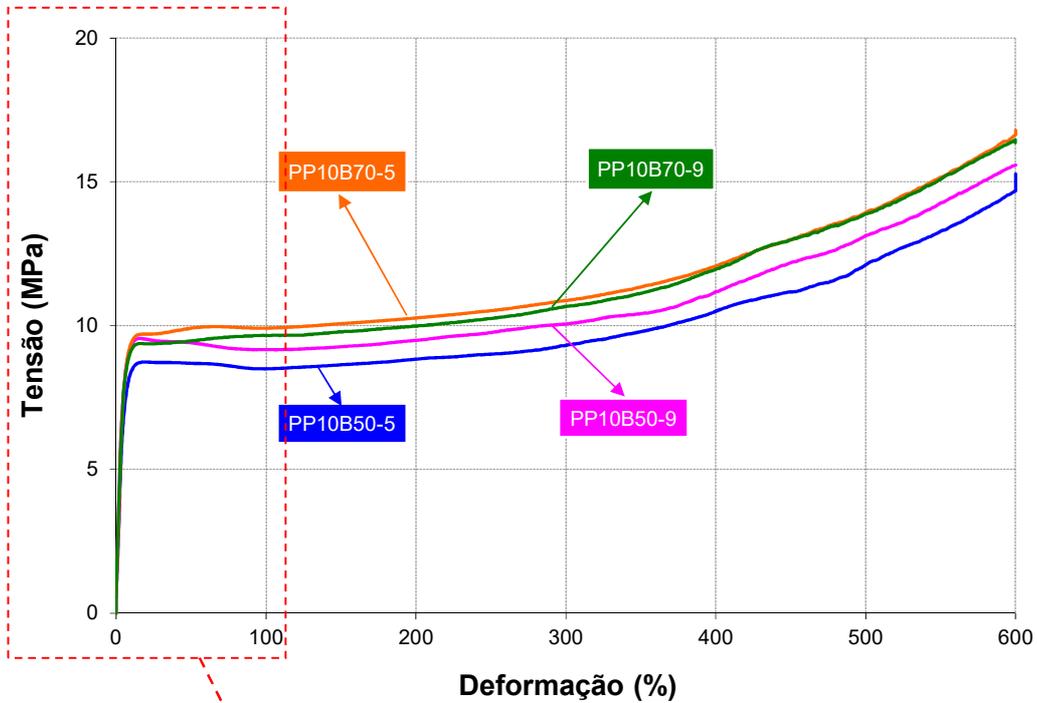


Figura 29. Curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira BR50 e BR70.

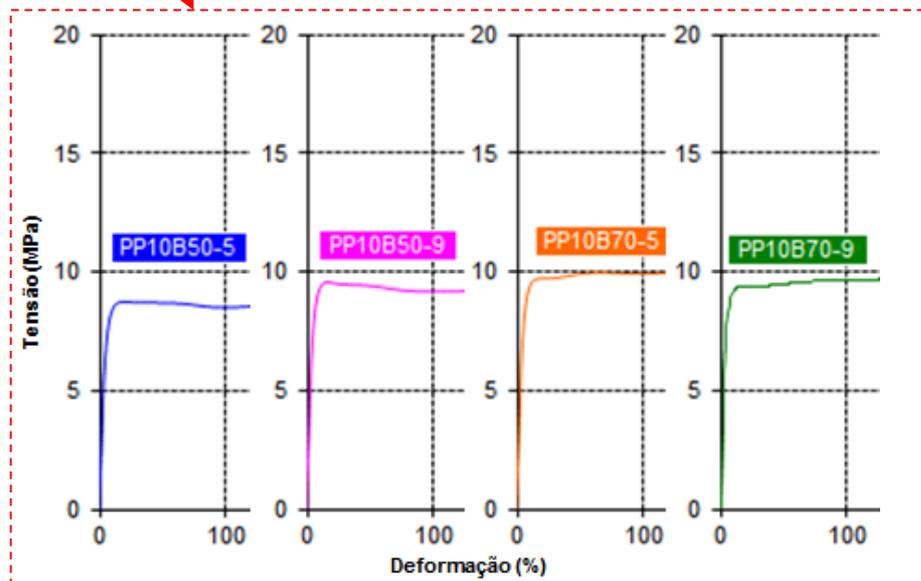


Figura 29A. Detalhe das curvas de tensão versus deformação das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira BR50 e BR70.

Todas as blendas com PP não romperam, o que indica que a presença do aditivo de barreira não influenciou na perda da resistência na ruptura, fato similar ao constatado e comentado para as amostras das blendas de PEAD.

Na Tabela 21 se apresentam os dados obtidos dos ensaios de tração, na direção da máquina, para as amostras na forma de filmes planos processados por extrusão, da blenda ternária PP10 (10% m/m de PP) com incorporação de 5% m/m e 9% m/m dos aditivos de barreira BR50 e BR70. Os dados de escoamento foram considerados os mais representativos para a análise. As tensões no escoamento apresentaram valores similares sendo de: 9 MPa na PP10B50-5, e 10 MPa nas PP10B50-9, PP10B70-5 e PP10B70-9. As deformações no escoamento apresentaram valores de: 30% na PP10B50-5, 16% na PP10B50-9, 39% na PP10B70-5, e 49% na PP10B70-9. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando 180 MPa na PP10B50-5, 228 MPa na PP10B50-9, 213 MPa na PP10B70-5, e 217 MPa na PP10B70-9. A blenda PP10B50-9 apresentou a maior rigidez.

Tabela 21. Resultados dos ensaios de tração das blendas ternárias de PP com aditivos de barreira.

Propriedades	Blendas			
	PP10B50-5	PP10B50-9	PP10B70-5	PP10B70-9
Tensão na ruptura (MPa)	15	16	17	16
Desvio	1,93	1,06	1,59	1,49
Deformação na ruptura (%) ¹	600	600	599	600
Desvio	0,03	0,08	0,61	0,43
Tensão no escoamento (MPa)	9	10	10	10
Desvio	0,44	0,94	0,86	0,90
Deformação no escoamento (%)	30	16	39	49
Desvio	2,03	1,27	2,88	3,93
Módulo de elasticidade (MPa) ²	180	228	213	217
Desvio	14,93	14,97	15,25	15,78

¹ amostras não romperam

² velocidade de 500 mm/min

Recordando o anteriormente citado de Nagarajan e col. [54], os agentes de nucleação aumentam a temperatura e a velocidade de cristalização de polímeros semicristalinos, alterando sua morfologia, resultando num aumento da condutividade térmica, que conduz a um resfriamento mais rápido das peças plásticas, com aumento substancial da produtividade.

Conforme Dong e col. [56], outros benefícios potenciais da utilização de agentes nucleantes são as melhorias ópticas de resinas translúcidas, tais como o polipropileno, e, em alguns casos também é obtido um aumento da resistência mecânica do material,

Zhang e col. [53], constataram que polímeros com uma taxa média de crescimento de cristal, tal como a PA6, o PP, e o PET, podem ser mais acentuadamente resfriados, acelerando sua cristalização comparando-se ao polietileno, e por esta razão respondem muito

bem a uma nucleação térmica heterogênea, com a ajuda de substâncias incorporadas denominadas agentes de nucleação.

Análise estatística

Foi realizado um novo projeto de experimentos, avaliando-se novamente como resultado o módulo elástico. Na análise da utilização do aditivo de barreira Quoral BR50 os fatores e níveis foram definidos conforme consta na Tabela 22, e na utilização do Quoral BR70 de acordo com a Tabela 23, com 2^k - níveis (alto e baixo), sendo os fatores $K = 2$ (A e B) e o número de réplicas $n = 2$.

Tabela 22. Fatores e níveis definidos para o 2º DOE com o Quoral BR50.

Fatores (k)	Blenda	Percentual (% m/m)		Níveis
A	PP10B50-5	95 de PP	5 de BR50	BAIXO
	PP10B50-9	91 de PP	9 de BR50	ALTO
B	PE15B50-5	95 de PE	5 de BR50	BAIXO
	PE15B50-9	91 de PE	9 de BR50	ALTO

Tabela 23. Fatores e níveis definidos para o 2º DOE com o Quoral BR70.

Fatores(k)	Blenda	Percentual (% m/m)		Níveis
A	PP10B70-5	95 de PP	5 de BR70	BAIXO
	PP10B70-9	91 de PP	9 de BR70	ALTO
B	PE15B70-5	95 de PE	5 de BR70	BAIXO
	PE15B70-9	91 de PE	9 de BR70	ALTO

A análise para o módulo elástico com a utilização do aditivo de barreira Quoral BR50 pode ser visualizada na Tabela 24 e com o aditivo de barreira Quoral BR70 na Tabela 25.

O experimento fatorial realizado apresentou um comportamento não linear, tanto para o aditivo BR50 como para o aditivo BR70. O valor de R^2 foi calculado e mostrou um comportamento quadrático para ambos os casos. Neste caso não é possível avaliar a resposta por este tipo de experimento. O valor de R^2 é calculado a partir dos resultados obtidos no experimento fatorial, dividindo-se (SQT - SQR) por SQT. O valor obtido para o aditivo BR50, considerando que a regressão fosse linear, é de $R^2 = 42,42\%$. O resultado indica que não há regressão linear, por ser um valor muito afastado de 100%. Para o aditivo BR70 o valor de $R^2 = 7,14\%$, que também é muito afastado de 100%.

Tabela 24. Respostas de Caracterização de Tração das Blendas com BR 50 – módulo elástico.

	somam	A	B	AB	Resp.		
		Níveis A	Níveis B		Módulo		
	Y1	X1	X2	X1X2	Y1	yc	e=y-yc
(1)	362	-1	-1	1	183,6000	181,02	2,58
(1)		-1	-1	1	178,4429	181,02	-2,58
a	411	1	-1	-1	241,7833	205,48	36,30
a		1	-1	-1	169,1833	205,48	-36,30
b	465	-1	1	-1	250,9500	232,65	18,30
b		-1	1	-1	214,3429	232,65	-18,30
ab	409	1	1	1	192,0833	204,53	-12,44
ab		1	1	1	216,9667	204,53	12,44
ANOVA	CONTRASTE=	-7	101	-105	1647,35		
	EFEITO=	-1,83	25,3333	-26,29	SQT	SQR	
	SQ=	6,6961	1283,56	1382,5	6301,06	3628,31	
	gl=	1	1	1	7,00	4,00	
	QM=	6,6961	1283,56	1382,5	900,152106	907,077	
	Fo=	0,0074	1,41505	1,5241	QMT	QMR	
	Comparando						
	Fcrítico=	7,7086	7,70865	7,7086	MÉD.GLOB.	205,92	
	Significativo? (S ou N)	NÃO S	NÃO S	NÃO S			
	Forma 1: se o módulo do efeito < ou = 2DP, não é significativo.						
INTERVALO DE CONFIANÇA 95%	MÓDULO DO EFEITO=	1,8298	25,3333	26,292	gl (SQT) = n*((2)^K)-1 gl (SQR) = ((2)^K)*(n-1)		
	Comparando						
	2DP	21,296	21,2964	21,296			
	Significativo? (S ou N)	NÃO S	S	S			
	Forma 2: (LSC = EFEITO + 2DP e LIC = EFEITO - 2DP)						
	Se intervalo passar por 0, não é significativo						
	LSC =	40,763	67,9262	16,301			
	LIC =	-44,42	-17,26	-68,88			
	Significativo? (S ou N)	NÃO S	NÃO S	NÃO S			
		A	B	AB			

R² = 42,42 %

Os dados obtidos foram então avaliados como uma relação quadrática e obteve-se a equação, para o aditivo BR50:

$$E = A_1 + A_2X_1 + A_3X_2 + A_4X_1^2 + A_5X_2^2 + A_6X_1 X_2 \quad (11)$$

Onde os valores das constantes da equação são:

E – módulo

A₁ = 68,64,

A₂ = -0,91,

A₃ = 12,67,

A₄ = 68,64,

A₅ = 68,64,

A₆ = -13,14 e

R² = 0,85 para uma regressão quadrática.

Tabela 25. Respostas de Caracterização de Tração das Blendas com BR 70 – módulo elástico.

somas		A	B	AB	Resp.			
		Níveis A	Níveis B		Módulo			
		Y1	X1	X2	X1X2	Y1	yc	e=y-yc
(1)	426	-1	-1	1	208,0286	213,09	-5,06	
(1)		-1	-1	1	218,1571	213,09	5,06	
a	400	1	-1	-1	186,0833	199,90	-13,82	
a		1	-1	-1	213,7250	199,90	13,82	
b	429	-1	1	-1	252,0714	214,61	37,46	
b		-1	1	-1	177,1500	214,61	-37,46	
ab	417	1	1	1	199,2667	208,54	-9,27	
ab		1	1	1	217,8167	208,54	9,27	
ANOVA	CONTRASTE=	-39	20	14	1672,30			
	EFEITO=	-9,629	5,07768	3,5598	SQT	SQR		
	SQ=	185,43	51,5656	25,345	3674,33	3411,99		
	gl=	1	1	1	7,00	4,00		
	QM=	185,43	51,5656	25,345	524,903837	852,997		
	Fo=	0,2174	0,06045	0,0297	QMT	QMR		
	Comparando							
	Fcrítico=	7,7086	7,70865	7,7086	MÉD.GLOB.	209,04		
	Significativo? (S ou N)	NÃO S	NÃO S	NÃO S				
INTERVALO DE CONFIANÇA 95%	Forma 1: se o módulo do efeito < ou = 2DP, não é significativo.							
	MÓDULO DO EFEITO=	9,6289	5,07768	3,5598	gl (SQT) = n*((2)^K)-1			
	Comparando				gl (SQR) = ((2)^K)*(n-1)			
	2DP	20,652	20,6518	20,652				
	Significativo? (S ou N)	NÃO S	NÃO S	NÃO S				
	Forma 2: (LSC = EFEITO + 2DP e LIC = EFEITO - 2DP)							
	Se intervalo passar por 0, não é significativo							
	LSC =	31,675	46,3813	44,863				
	LIC =	-50,93	-36,226	-37,74				
Significativo? (S ou N)	NÃO S	NÃO S	NÃO S					
		A	B	AB				

R² = 7,13983 %

Os dados obtidos foram então avaliados como uma relação quadrática e obteve-se a equação, para o aditivo BR70:

$$E = A_1 + A_2X_1 + A_3X_2 + A_4X_1^2 + A_5X_2^2 + A_6X_1X_2 \quad (12)$$

Os valores das constantes da equação são:

$$A_1 = 69,68,$$

$$A_2 = -4,81,$$

$$A_3 = 2,54,$$

$$A_4 = 69,68,$$

$$A_5 = 69,68,$$

$$A_6 = 1,78 \text{ e}$$

R² = 0,92 para uma regressão quadrática.

Os gráficos em 3D para o comportamento dos módulos das composições com BR50 e BR70 são apresentados na Figura 30 e na Figura 31, respectivamente. Desta forma sabe-

se que o comportamento foge da relação linear, o que pode ser um indicativo de que pode estar próximo de um valor máximo ou mínimo, se este existir.

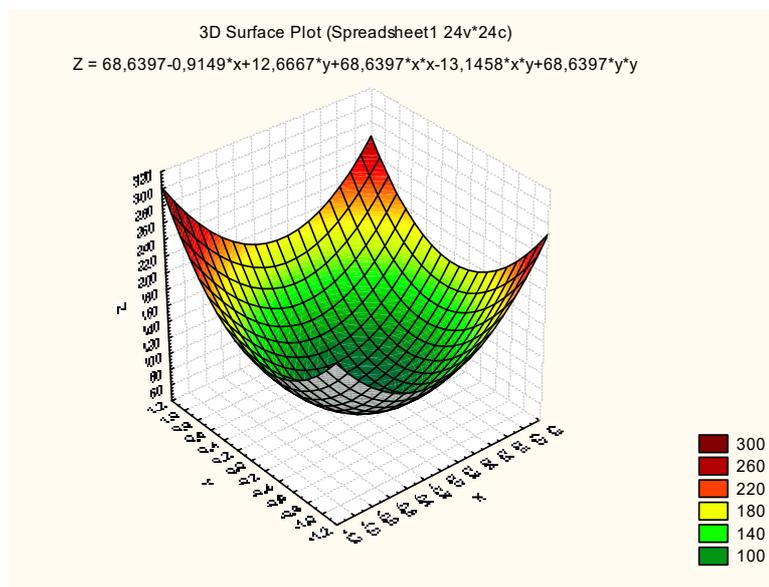


Figura 30. Curva 3D: comportamento dos módulos das blendas com BR50.

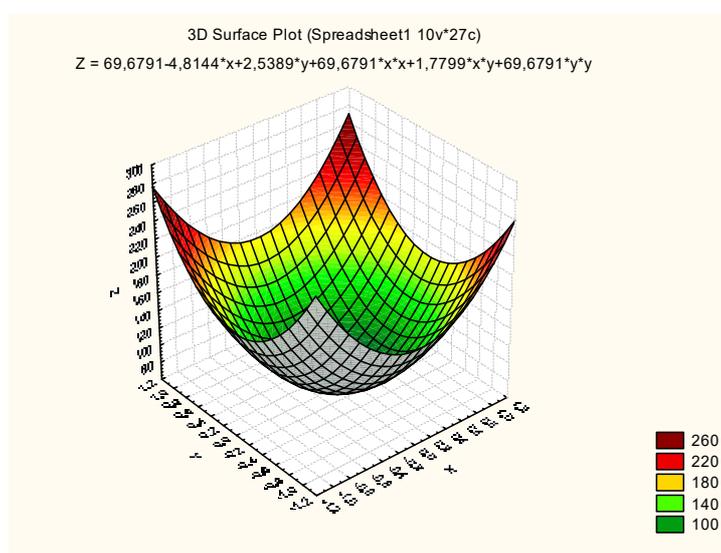


Figura 31. Curva 3D: comportamento dos módulos das blendas com BR70.

A ANOVA fator único indica com 95% de confiança que os resultados em termos de módulo das composições são diferentes. Na análise verifica-se que $F > F$ crítico, portanto, a conclusão é de que existe diferença entre os grupos (Tabela 26). As composições foram comparadas pelo método de Duncan novamente para verificar quais condições apresentavam o melhor resultado em termos de módulo (Tabela 27).

Tabela 26. ANOVA Caracterização de Tração – módulo elástico.

RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
PP10B50-5	11	1983,5	180,3181818	222,9356364		
PP10B50-9	11	2504,2	227,6545455	594,0367273		
PP10B70-5	14	2983,3	213,0928571	637,3807143		
PP10B70-9	13	2827,4	217,4923077	2095,954103		
PE15B50-5	12	2465,8	205,4833333	1817,22697		
PE15B50-9	12	2454,3	204,525	403,4547727		
PE15B70-5	10	1971,4	197,14	414,1048889		
PE15B70-9	12	2502,5	208,5416667	1262,940833		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	15568,62278	7	2224,088968	2,313050637	0,032737531	2,1167166
Dentro dos grupos	83653,91449	87	961,539247			
Total	99222,53726	94				

Na Tabela 27 apresentam-se os comparativos das diferenças para o módulo e a seguir as conclusões obtidas pelo teste de Duncan.

Tabela 27. Comparativo das diferenças – módulo elástico.

Diferenças entre composições Módulo (MPa)	Comparativo	Rp	Conclusão
PP10B50-9 - PP10B50-5	> R8	29,5309	PP10B50-9 é maior
PP10B50-9 - PE15B70-5	> R7	29,1696	PP10B50-9 é maior
PP10B50-9 - PE15B50-9	< R6	28,8084	são iguais
PP10B50-9 - PE15B50-5	< R5	28,2665	são iguais
PP10B50-9 - PE15B70-9	< R4	27,7247	são iguais
PP10B50-9 - PP10B70-5	< R3	26,8216	são iguais
PP10B50-9 - PP10B70-9	< R2	25,4670	são iguais

Para o módulo a composição PP10B50-9 apresentou maior valor em relação a PP10B50-5 e PE15B70-5, as demais composições são consideradas estatisticamente iguais.

5.2.2. Ensaio térmicos

Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as curvas de DSC do resfriamento e do 2º aquecimento, respectivamente, das blendas PE15 (sem aditivo de barreira) e PE15B70-9 (com 9% m/m de aditivo de barreira BR70). É possível observar na Figura 32 o mesmo valor da T_c para o PEAD de ambas blendas, sem e com aditivo de barreira, entretanto, constata-se um acréscimo da intensidade e alargamento do pico exotérmico da blenda PE15B70-9,

correspondente ao evento de primeira ordem de cristalização, confirmando que o aditivo utilizado atuou como agente de nucleação.

Na Figura 33 observa-se um único pico endotérmico correspondente a fusão da fase cristalina do PEAD de 129°C para a amostra PE15 e de 130°C para a PE15B70-9, sendo estatisticamente similares. Porém, é possível observar um sutil aumento da intensidade e alargamento do pico endotérmico do PE15B70-9, provavelmente devido a presença de cristalitos de tamanhos irregulares, produto da nucleação [97], comparado ao PE15 o que pode indicar a influência da presença do agente nucleante, aumentando a entalpia de fusão e, portanto, conferindo um maior grau de cristalinidade. Souza e col. [97] observaram um aumento do pico de fusão em blendas ternárias com maior teor de PEAD na composição, o qual indica um aumento da cristalinidade da amostra.

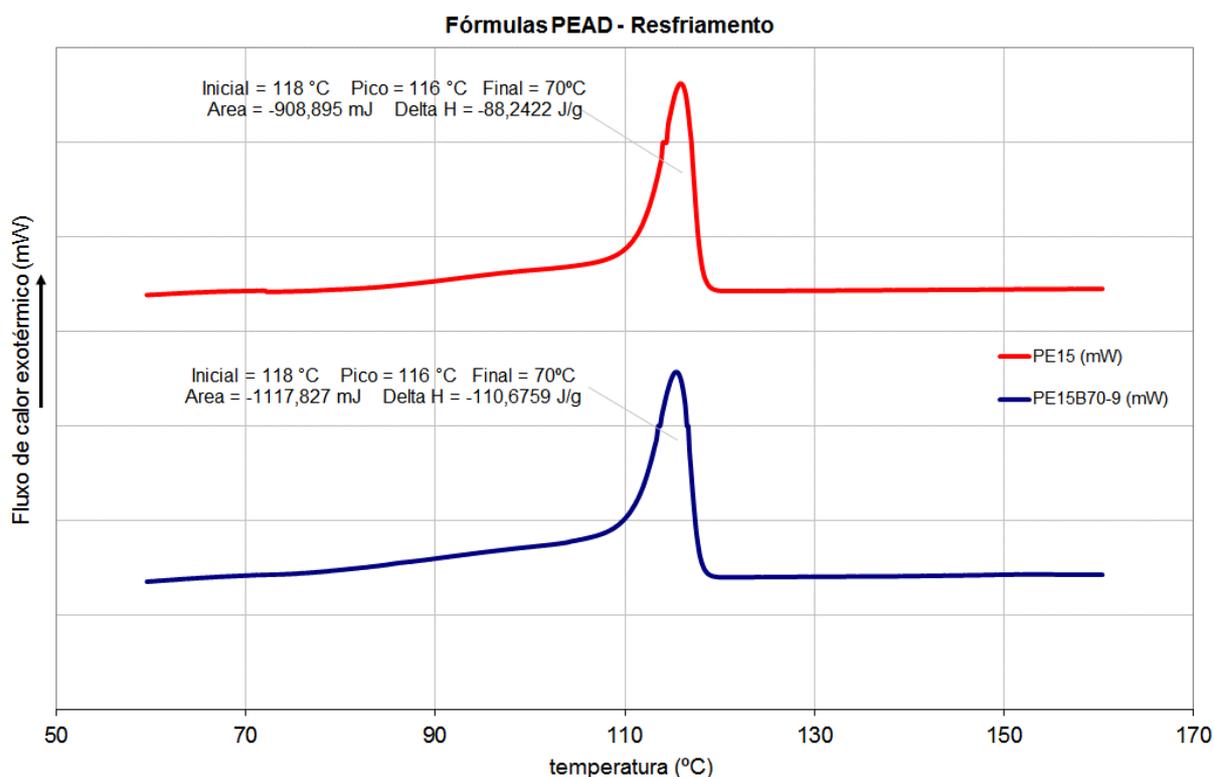


Figura 32. Curvas de fluxo de calor versus temperatura do resfriamento das fórmulas com PEAD.

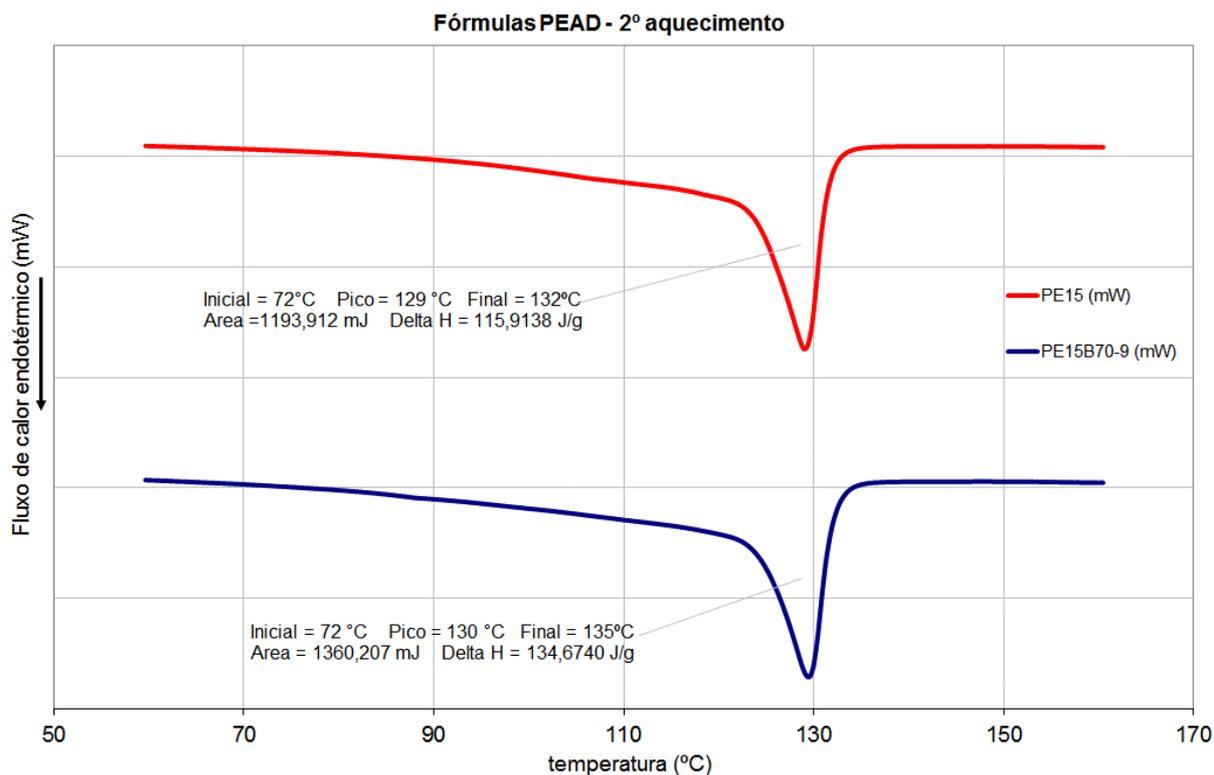


Figura 33. Curvas de fluxo de calor versus temperatura do 2º aquecimento das fórmulas com PEAD.

Nas Figuras 34 e 35 são apresentadas as curvas de DSC do resfriamento e do 2º aquecimento, respectivamente, das blendas PP10 e PP10B50-9. Nas curvas do 2º aquecimento do PP10 (sem aditivo de barreira), Figura 35, se observa a presença de dois picos endotérmicos um a 127 °C e outro a 160 °C correspondentes a fusão dos polietilenos da matriz da blenda ternária (PELBD e PEBD) e do PP respectivamente. É possível observar um deslocamento para temperaturas superiores da T_c e da T_m do PP com o aditivo de barreira, assim como um acréscimo da intensidade e alargamento dos picos, exotérmico e endotérmico do PP da blenda aditivada, correspondente ao evento de primeira ordem de cristalização e fusão do PP. Estes resultados confirmam a pesquisa de Nagarajan e col.[54] onde o aditivo usado atuou como agente nucleante, aumentando a entalpia de fusão e, portanto, conferindo um maior grau de cristalinidade.

Na Tabela 28 estão relacionados os valores das temperaturas e entalpias de fusão, o percentual de cristalinidade, as temperaturas iniciais e finais de cristalização, e o tempo calculado de cristalização em minutos. Cabe ressaltar que a incorporação de aditivo de barreira demonstra influenciar no aumento das entalpias de fusão e cristalização, e, portanto, no grau de cristalinidade, sendo mais pronunciado esse aumento na blenda com PP, inicialmente menos cristalino e, portanto, onde se evidencia mais a nucleação e o aumento de cristalitos obtidos com a aditivação de barreira, observação que confirma os resultados anteriores da aditivação atuar como agente nucleante [8, 96, 97].

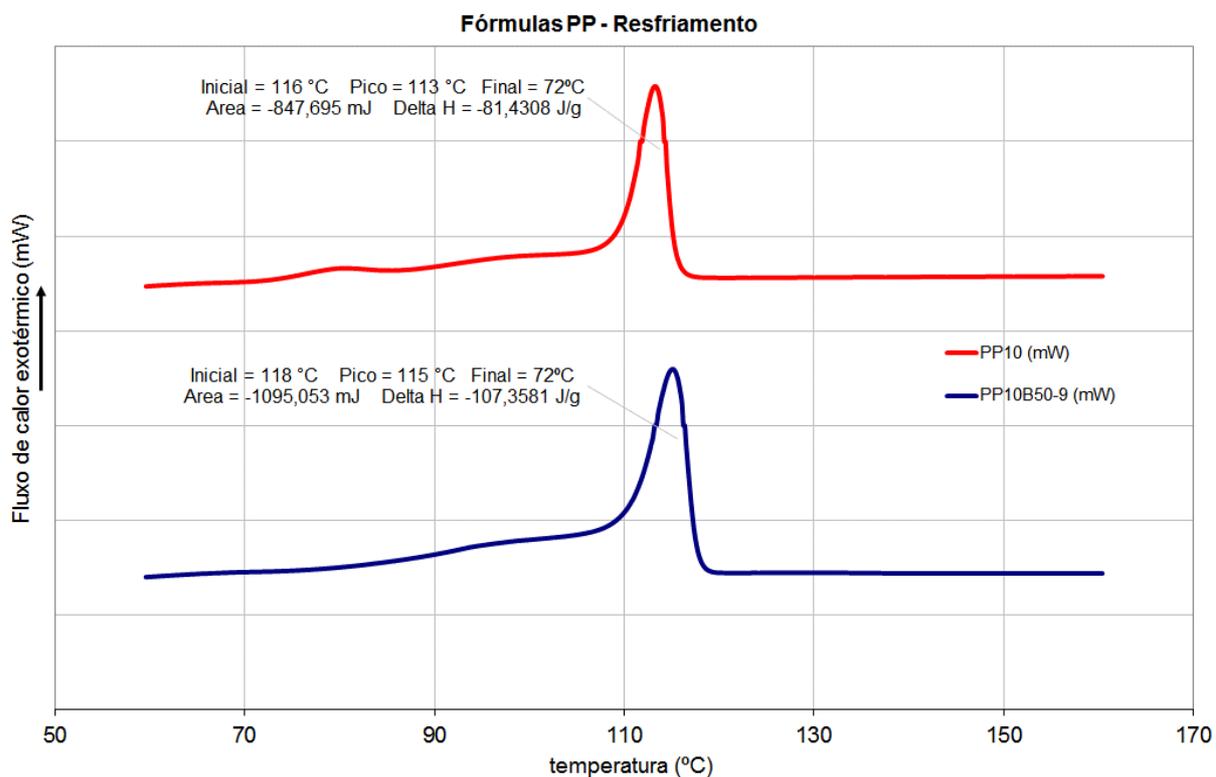


Figura 34. Curvas de fluxo de calor versus temperatura do resfriamento das fórmulas com PP.

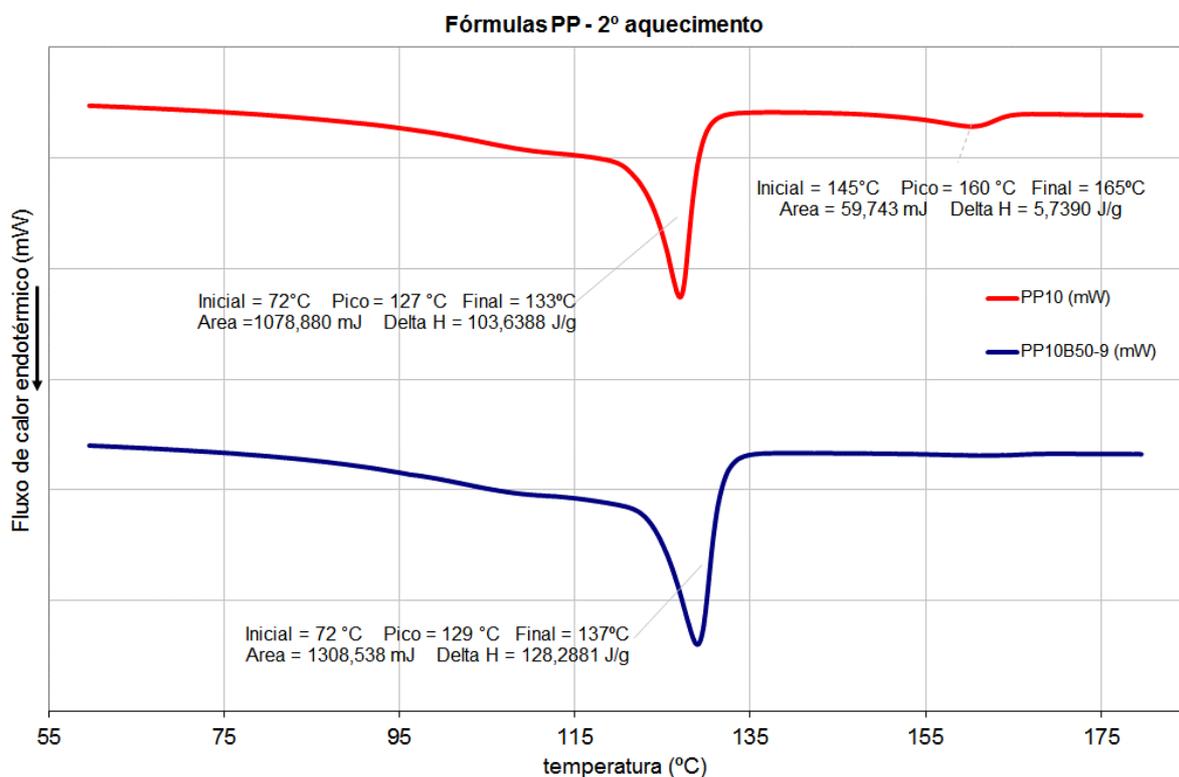


Figura 35. Curvas de fluxo de calor versus temperatura do 2º aquecimento das fórmulas com PP.

Tabela 28. Resultados das curvas de DSC das amostras avaliadas.

Amostra	Temperatura fusão		Entalpia fusão 2°		Cristalinidade		Cristalização		
	T _m (°C)		ΔH _f (J/g)		X _c (%)		(°C)		t (min)
	PE	PP	PE	PP	PE	PP	T _{inic}	T _{final}	
PE15	129	-	116	-	40	-	118	70	4,8
PE15B70-9	130	-	135	-	46	-	118	70	4,8
PP10	127	160	104	6	35	3	116	72	4,4
PP10B50-9	129	-	128	-	44	-	118	72	4,6

Nas blendas de PEAD constata-se a variação do percentual de cristalinidade, sendo de 40% no PE15 e de 46% no PE15B70-9, demonstrando que ocorreu modificação da cristalinidade com a incorporação de 9% m/m do aditivo de barreira BR70. Os tempos de cristalização das duas amostras de PEAD foram idênticos de 4,8 minutos, e embora tenha apresentado um pequeno aumento da entalpia de fusão e de cristalização, esta não influenciou em mudança do tempo de cristalização. Segundo relatado por Galante e col. [19] nem sempre o aumento da cristalinidade no PEAD é significativamente percebido no tempo de cristalização das amostras.

Observa-se nas blendas de PP um aumento do percentual de cristalinidade de 35% para 44% com a incorporação de 9% m/m do aditivo de barreira BR50. Houve um sutil acréscimo do tempo de cristalização das blendas de PP com aditivo (4,6 minutos) quando comparado à blenda não aditivada (4,4 minutos), fato que está diretamente relacionado à maior quantidade de cristalitos formados [54].

Cabe ressaltar que a blenda com PP aditivada apresenta um acréscimo na temperatura de início de cristalização (T_{on-set}) de 2 °C, isto é de 116 °C para 118 °C, resultado interessante, pois de acordo com Nagarajan e col. [54], os agentes de nucleação aumentam a temperatura e a velocidade de cristalização de polímeros semicristalinos, alterando sua morfologia, resultando num aumento da condutividade térmica, que conduz a um resfriamento mais rápido das peças plásticas, com aumento substancial da produtividade.

Difração de raios X

Nas Figuras 36 e 37 se apresentam, respectivamente, os difratogramas comparativos para os filmes de PEAD e de PP, sem e com aditivos de barreira.

Avaliando qualitativamente as curvas comparativas dos difratogramas das blendas de PEAD da Figura 36, observa-se a presença de dois picos em $2\theta = 21,5^\circ$ e 24° correspondentes aos planos cristalinos (110) e (210) do PEAD [98], onde observa-se que uma mudança na amplitude dos picos da amostra aditivada PE15B70-9 comparada à amostra PE15 sem aditivação, o que significa um maior grau de cristalinidade, confirmando os resultados obtidos

por DSC, apresentados anteriormente na Tabela 28 e que mostra a influência do agente nucleante [54].

Na Figura 37 são observados também os dois picos característicos do PEAD, em $2\theta = 21,5^\circ$ e 24° , e constatou-se uma mudança mais pronunciada na amplitude dos picos da amostra aditivada, sendo maiores e mais estreitos picos, correspondentes aos componentes de polietilenos (PEBD e PELBD da matriz) da blenda PP10B50-9 quando comparada a blenda de PP10. Também foi observada a presença de mais dois picos em $2\theta = 14,0^\circ$ e $16,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (110) e (040) do PP [98]. Cabe destacar a maior mudança do aumento dos picos característicos aos planos cristalinos do PP, especificamente ao (110) em $2\theta = 14,0^\circ$, quando comparado ao não aditivado, confrontado ao difratograma do PEAD, resultado que confirma a influência mais pronunciada do aditivo de barreira BR50 na blenda PP10 do que a da BR70 na blenda PE15, como já discutido anteriormente.

Furukawa e col. [98] analisaram a estrutura molecular, a cristalinidade e a morfologia de blendas de polietileno e polipropileno, utilizando a difração de raios X como uma das técnicas para identificar as alterações na cristalinidade das blendas, servindo de referencial para as observações dos picos e dos planos cristalinos do PEAD e do PP deste trabalho.

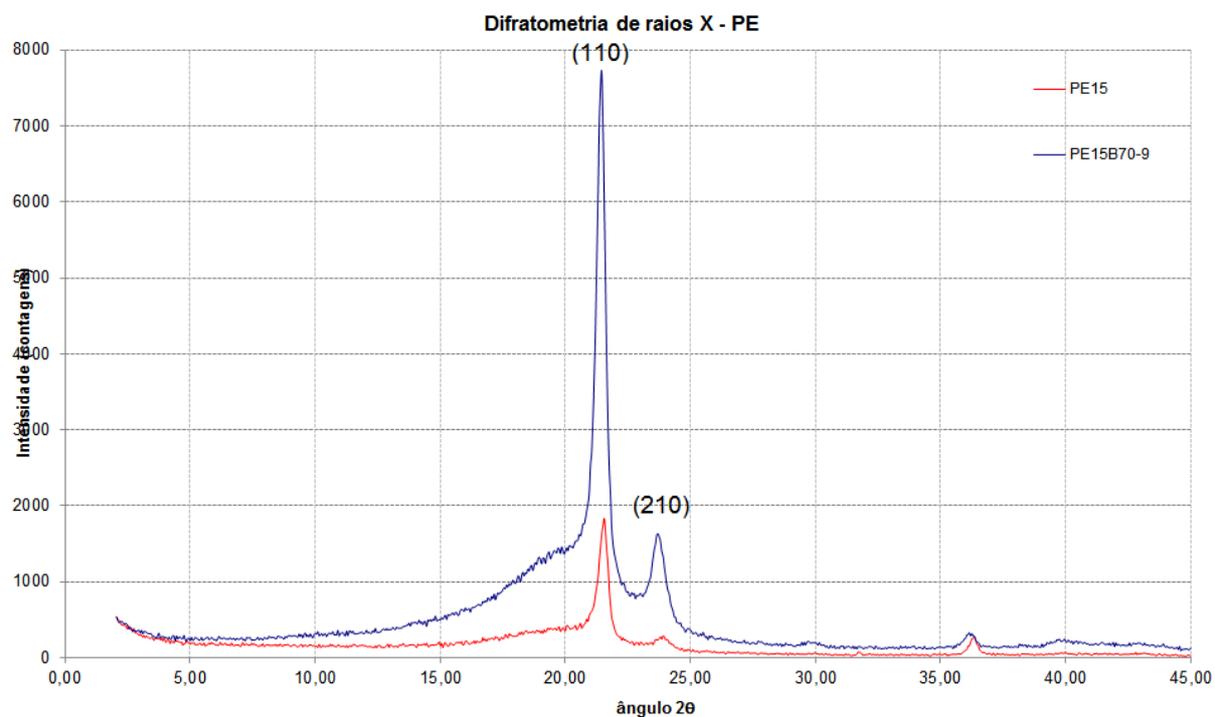


Figura 36. Difratograma da intensidade de espalhamento de raios X em função do ângulo 2θ para os filmes de PEAD, sem e com aditivo de barreira BR70-9.

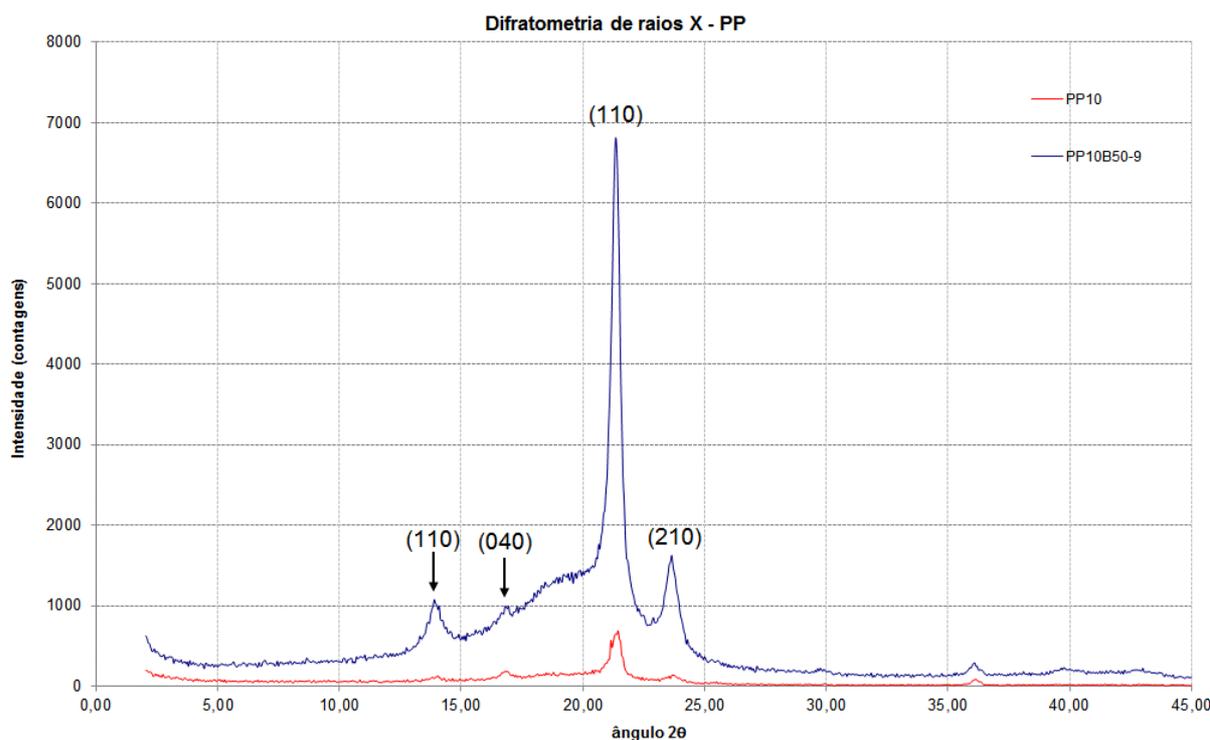


Figura 37. Difratograma da intensidade de espalhamento de raios X em função do ângulo 2θ para os filmes de PP, sem e com aditivo de barreira BR50-9.

5.2.3. Absorção de vapor de água

Os dados da absorção de vapor de água no período do teste (30 dias) estão mostrados nas curvas da Figura 38 para as amostras com PEAD, sem aditivo de barreira (PE15) e com os aditivos de barreira (PE15B50-5, PE15B50-9, PE15B70-5 e PE15B70-9).

Comparando-se o perfil das curvas médias do monitoramento da absorção de vapor de água, observa-se que a blenda PE15 destacou-se com os maiores valores ao longo do período avaliado (0,25% a 0,54%), resultado esperado, devido a que esta blenda não foi aditivada com agente nucleante, possuindo uma menor cristalinidade quando comparada as aditivadas, resultado já confirmado por DSC e difração de raios X. Um menor grau de cristalinidade indica menor empacotamento de suas macromoléculas, portanto, maior fase amorfa com maior volume livre, o que facilita a absorção do vapor de água, quando comparado com as outras blendas aditivadas, nas quais é possível visualizar a menor absorção do vapor de água, sendo essa redução mais evidente na amostra PE15B70-9, que apresentou valores de 0,08% a 0,16%.

Na Figura 39 encontram-se os dados e as curvas da absorção de vapor de água para as amostras com PP, sem aditivo de barreira (PP10) e com os aditivos de barreira (PP10B50-5, PP10B50-9, PP10B70-5 e PP10B70-9).

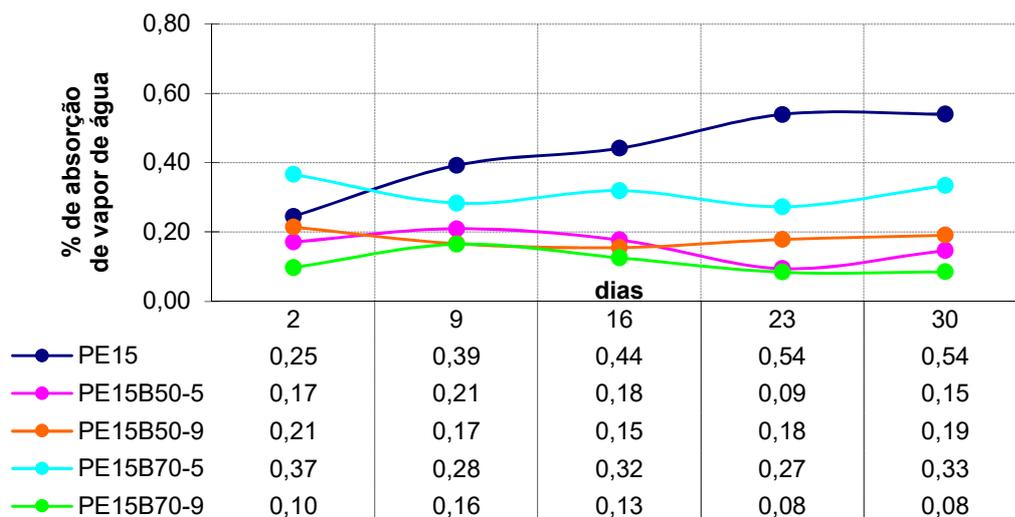


Figura 38. Absorção de vapor de água (%) de blendas com PEAD.

Comparando-se o perfil das curvas médias do monitoramento da absorção de vapor de água, observa-se que a blenda PP10 destacou-se com os maiores valores ao longo do período avaliado (0,4% a 0,8%), sendo que esta blenda não foi aditivada com agente nucleante, possuindo uma menor cristalinidade quando comparada as aditivadas, resultado já confirmado por DSC e difração de raios X, fato similar ao ocorrido e comentado para as blendas com PEAD. A blenda PP10B50-9 é a que apresenta o menor valor (0,18% a 0,31%).

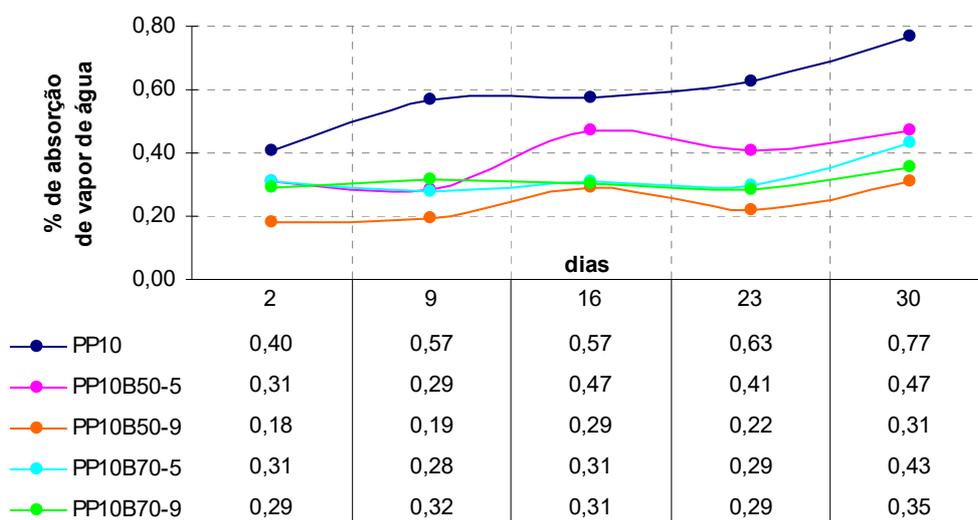


Figura 39. Absorção de vapor de água (%) de blendas com PP.

Os resultados de absorção de vapor de água, tanto para as blendas de PP como para as de PEAD, demonstram que a aditivação com agente de barreira favoreceu na nucleação e na formação de novos cristalitos nas blendas, diminuindo o volume livre entre as cadeias e

dificultando a absorção de vapor de água, o que se confirma nas afirmações de Felix e col. [96] de que a poliamida é material considerado por possuir boa barreira a gases e aromas.

Comparando o perfil de absorção de vapor de água das blendas aditivadas de ambas Figuras (38 e 39), observa-se que as blendas de PP aditivadas apresentaram um decréscimo maior do que as blendas de PP sem aditivação, quando comparada as blendas de PEAD, comportamento que pode ser relacionado ao acréscimo maior de fases cristalinas no PP induzida pelo aditivo nucleante na nucleação e crescimento dos cristais. Já no caso das blendas de PEAD, devido a este possuir uma cinética de cristalização alta, a presença de um aditivo nucleante não apresenta mudanças tão significativas, como foi observado nas blendas de PP por Felix e col. [96].

5.2.4. Absorção de gordura de ração animal

Os dados de absorção de gordura de ração animal estão demonstrados na Figura 40, para as amostras com PEAD, sem aditivo de barreira (PE15) e com os aditivos de barreira (PE15B50-5, PE15B50-9, PE15B70-5 e PE15B70-9).

Estes resultados mostram que a presença do aditivo de base poliaamida atuou eficientemente na barreira a absorção de gordura de ração animal, havendo um decréscimo de 38,5% quando comparadas as amostras da blenda PE15 (com 15% de PEAD, sem aditivo de barreira) de 3,9% para 2,4% de absorção de gordura de ração animal da blenda aditivada PE15B70-9, o maior valor dentre as aditivadas. As blendas PE15B50-9 e PE15B70-5 apresentaram os menores valores de absorção de gordura de ração animal, de 1,5% e 1,6%, respectivamente.

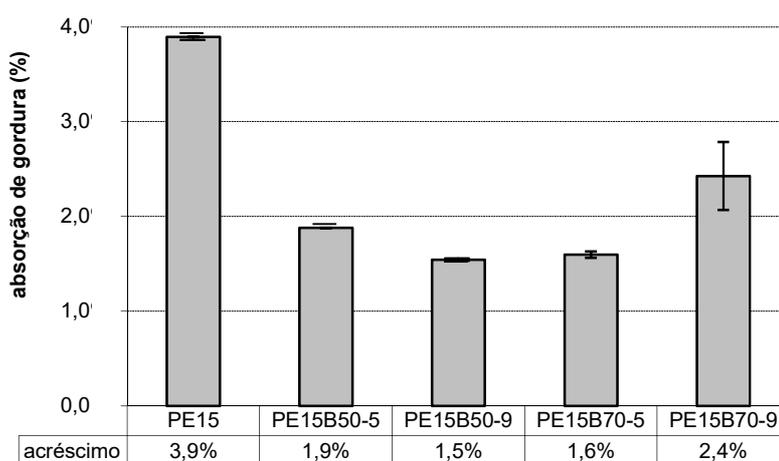


Figura 40. Absorção de gordura (%) de blendas com PEAD – 06/14 em 14 dias.

Na Figura 41 encontram-se os dados para as amostras com PP, sem aditivo de barreira (PP10) e com os aditivos de barreira (PP10B50-5, PP10B50-9, PP10B70-5 e PP10B70-9). Estes resultados também mostraram que a presença do aditivo de barreira atuou eficientemente na barreira a absorção de gordura de ração animal, havendo um decréscimo de 40% quando comparadas as amostras da blenda PP10 (com 10% de PP, sem aditivo de barreira) de 3% para 1,8% de absorção de gordura de ração animal da blenda aditivada PP10B70-5, o maior valor dentre as aditivadas, sendo que a PP10B50-5 foi a que apresentou menor valor, de 1,3%.

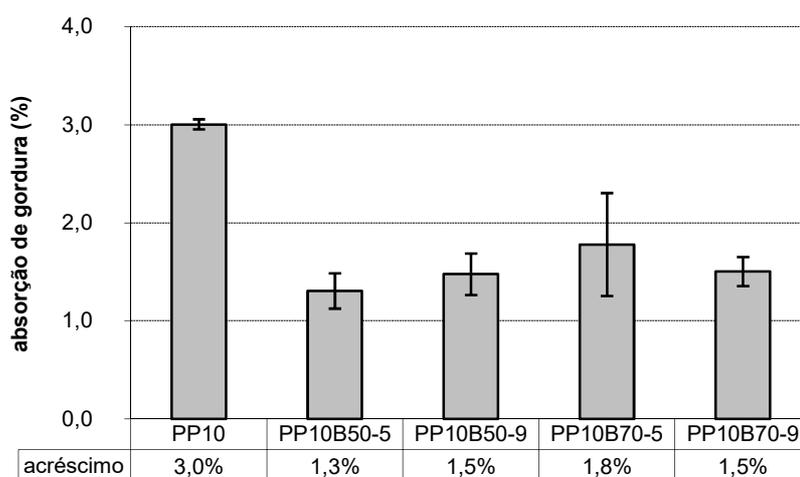


Figura 41. Absorção de gordura (%) de blendas com PP – 06/14 em 14 dias.

Os resultados de absorção de gordura de ração animal, tanto para as blendas de PP como para as de PEAD, demonstram que a aditivação de barreira proporcionou nucleação com formação de mais fases cristalinas, diminuído o volume livre entre as cadeias e dificultando a absorção de gordura de ração animal, constatado por afirmações de Felix e col. [96], de que a PA é excelente material de barreira a gases e aromas.

Na comparação dos resultados entre as blendas de PP e PEAD, observa-se que em geral as blendas baseadas em 10% de PP foram mais eficientes na barreira para gorduras do que as blendas com 15% de PEAD, mostrando menores valores de absorção, o que indica que as blendas com 10% de PP apresentam melhor performance para embalagens de produtos gordurosos. De acordo com Sarantópoulos [8], o coeficiente e a taxa de permeabilidade são válidos apenas para um polímero/permeante em particular, assim, um material pode ser uma boa barreira a certo permeante e uma barreira ruim para outro. Ainda, as características moleculares do polímero são determinantes nas suas propriedades de barreira. A composição química, a polaridade, a rigidez de cadeia, o tamanho dos grupos laterais e dos grupos da cadeia principal e o grau de cristalinidade afetam significativamente

a sorção e difusão de permeantes e, conseqüentemente, a permeabilidade. De extrema significância são a maneira como estas características afetam o volume livre no polímero, a mobilidade molecular e a afinidade entre o polímero e o permeante [8].

5.2.5. Ensaio reológico

Índice de fluidez (MFI)

Na Figura 42 são apresentados os valores médios do MFI da blenda ternária original PE15 e das blendas geradas pela incorporação dos aditivos de barreira. Observa-se um decréscimo do MFI de 13,2 g/10min da PE15 para todas as blendas ternárias aditivadas, sendo o menor valor de 8,9 g/10min na blenda PE15B50-9. Estes resultados mostram que a incorporação de 5% m/m dos dois aditivos de barreira diminuiu o IF em 28%, porém com o aumento do teor do aditivo a 9% m/m do Quoral BR BP50, há uma diminuição de 33% do IF e com o Quoral BR BP70 há um decréscimo de 6% do MFI, fato que pode estar relacionado a maior fração mássica da PA no agente nucleante. Rezende [104] constatou que o índice de fluidez de blendas de PEAD com nailon 6 (PA6) tende a crescer com o aumento do teor de PA6, porém, em algumas blendas o MFI pode diminuir com aumento do teor de PA6 em consequência da formação de ligações entre as cadeias. Quando há este tipo de ligações, tanto o aumento da massa molar quanto o surgimento de ramificações fazem com que haja uma maior resistência à fluidez do material e o MFI diminui.

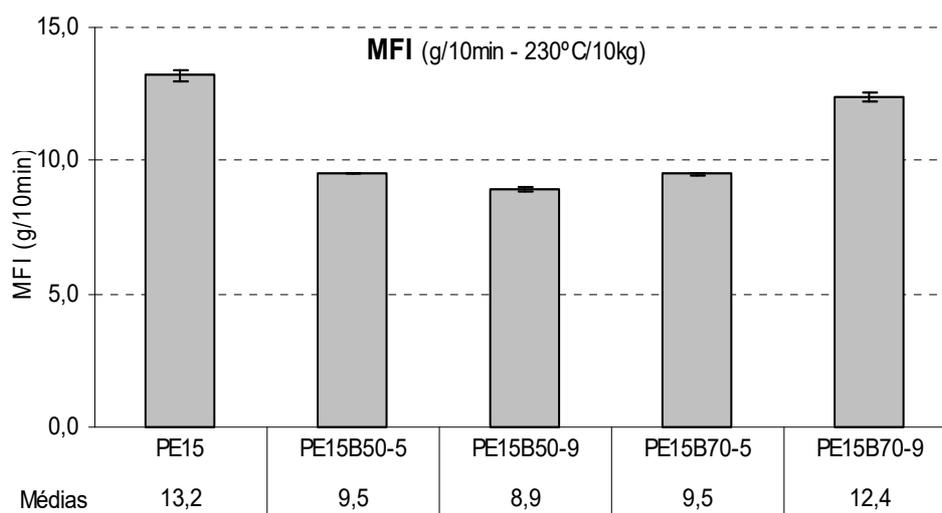


Figura 42. MFI do fundido das blendas com PEAD.

Na Figura 43 são apresentados os valores médios do índice de fluidez, MFI, obtidos para a blenda ternária original PP10 e para as blendas geradas com a incorporação dos

aditivos de barreira. Observa-se um decréscimo do MFI de 13,2 g/10min da blenda PP10 para as aditivadas, até 9,6 g/10min, com exceção da blenda PP10B70-9 que apresentou valor similar ao PP10 de 13,3 g/10min.

Cabe destacar que entre as blendas aditivadas as que contem menor teor de agente nucleante apresentaram os menores valores de MFI. Estes resultados mostram que a incorporação de 5% m/m dos dois aditivos de barreira diminuiu o IF em 21% com a BR BP50 e em 27% com a BR BP70, porém com o aumento do teor a 9% m/m, com o Quoral BR BP50, há uma diminuição em 12% do IF e com o Quoral BR BP70 há um aumento em 1% do IF, fato que pode estar relacionado a maior fração mássica da PA (maior MFI) no agente nucleante.

Rezende [104] constatou que o MFI de blendas de PP com PA6 tende a crescer com o aumento do teor de PA6, similar ao que ocorre nas blendas de PEAD com PA6, porém quando nas blendas o PP é compatibilizado com anidrido maléico (PPgAM), que é o caso deste estudo, o MFI tende a diminuir com aumento do teor de PA6 em consequência da interação entre o PPgAM e o PA6. A ligação entre as cadeias dos dois polímeros restringe o movimento das cadeias poliméricas nas blendas e afeta a sua viscosidade, diminuindo a fluidez.

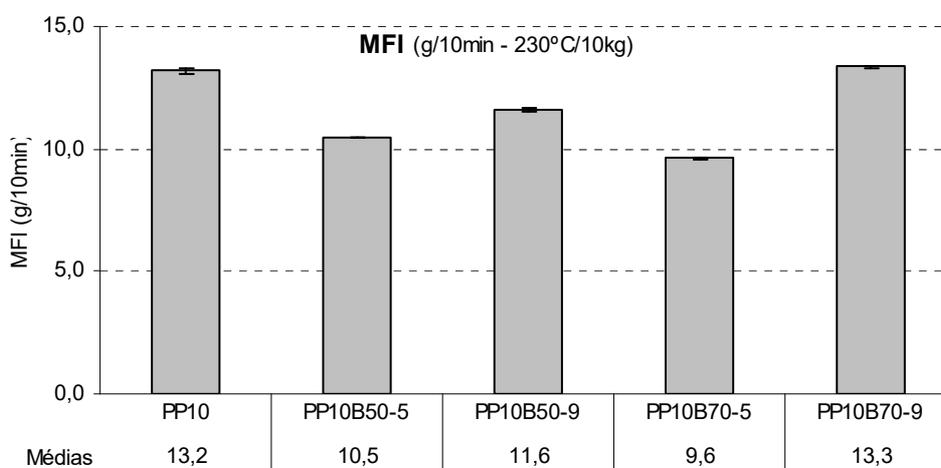


Figura 43. MFI do fundido das blendas com PP.

De acordo com Felix e col. [96] a poliamida, que contém nitrogênio em sua estrutura química, faz com que a polaridade das cadeias proporcione forças secundárias maiores entre elas, aliadas as forças de van der Waals, assim promovendo uma maior interação entre as cadeias e a formação de cristalitos.

Buscando utilizar uma composição de cada tipo de poliolefina, PEAD e PP, foram selecionadas para continuidade dos estudos as composições PE15B70-9 (15% m/m de PEAD + 9% m/m de aditivo de barreira BR70) e PP10B50-9 (10% m/m de PP + 9% m/m de aditivo

de barreira BR50). Os dados obtidos das análises do módulo de tração, utilizando-se os métodos estatísticos descritos, dos ensaios térmicos de DSC e de difração de raios X, de absorção de vapor de água, de absorção de gordura de ração animal, e os reológicos de índice de fluidez, confirmam a seleção destas duas blendas ternárias como as mais adequadas à continuidade dos experimentos.

5.3. 3ª ETAPA – PROCESSAMENTO DE FILMES TUBULARES

5.3.1. Influência do processamento nas propriedades físicas

Na Tabela 29 são apresentados os resultados dos distintos processamentos correspondentes aos filmes da formulação PE15B70-9. E nas Tabelas 30 e 31 são apresentados os resultados dos distintos processamentos correspondentes aos filmes da formulação PP10B50-9.

Em 06 de março de 2015 realizaram-se os processamentos: N^{os} 1, 2 e 3, respectivamente de, PE15B70-9-2,5; PE15B70-9-3,5 e PP10B50-9-2,5. A distribuição de espessura no perímetro dos filmes observou-se inadequada, indicando a necessidade de ajuste da folga dos lábios, o que demanda tempo e material, postergando-se esta atuação para nova atividade. Além disso, o filme PP10B50-9-2,5 apresentou grande quantidade de olhos de peixe - *fish eyes* - ilustrado na Figura 44 em imagem obtida por fotografia, que se supõe derivar de umidade no material ou incompatibilidade do PP na blenda. De acordo com Harper [16] olhos de peixe são imperfeições superficiais marcadas por redução de espessura, normalmente de dimensões reduzidas (lembrando olhos de peixe) em toda área do filme extrudado; estas imperfeições podem ser geradas por géis (não fundidos), umidade presente nas resinas que criam vapor e marcam o filme na saída da matriz e ainda incompatibilidade de resinas e/ou aditivos utilizados.

Tabela 29. Resultados de processamento dos filmes tubulares com PE15B70-9.

Data		6/3/15		13/3/15		15/4/15		24/4/15	
Hora Inicial		13:45	15:50	13:45	14:35	14:45	15:40	14:30	15:10
Hora Final		15:50	16:30	14:35	15:35	15:40	16:25	15:10	15:45
Nº Processamento		1	2	6	7	8	9	10	11
Temperatura da massa (°C) *		207,5	206,4	188,2	182,5	158,6	168,0	175,4	175,3
Largura do filme tubular (mm)		350	440	460	315	300	390	312	430
Espessura filme (µm)	1	160	220	200	220	210	160	170	170
	2	140	190	180	220	250	220	170	140
	3	170	190	140	190	180	200	150	160
	4	160	180	180	210	210	200	170	170
	5	190	150	220	210	210	230	180	180
	6	220	180	200	190	190	180	170	180
	7	200	200	200	210	210	190	170	200
	8	220	180	170	170	230	250	170	200
	9	210	220	220	210	220	200	180	200
	10	220	200	200	220	230	210	180	180
	11	210	170	190	190	220	190	180	200
	12	200	220	170	220	250	200	190	180
	13	200	200	190	220	200	210	190	200
	14	200	160	200	210	210	180	180	220
	15	200	170	170	220	210	190	190	180
	16	170	170	160	250	170	170	160	160
		Média real	192	188	187	210	213	199	175
Limites de especificação (µm)	Superior (+ 5%)	189	189	189	189	189	189	189	189
	Inferior (-5%)	171	171	171	171	171	171	171	171
	Média	180	180	180	180	180	180	180	180
Observações		-	-	-	-	0,1%AF	0,1%AF	0,1%AF	0,1%AF

* AF = auxiliar de fluxo * Temperatura de massa medida com pirômetro Raytek Ranger ST na saída da matriz

Em 09 de março de 2015 optou-se por trabalhar só com a blenda PP10B50-9, nas duas R.S., de 3,5:1 e 2,5:1, respectivamente os processamentos N^{os} 4 e 5, realizando-se anteriormente a secagem adequada dos materiais com circulação forçada de ar quente. Foi ajustada a folga do lábio da matriz proporcionando uma distribuição mais uniforme de espessura no perímetro dos filmes. Novamente se observou a presença de olhos de peixe e também marcas de fluxo irregulares nas superfícies dos filmes, como é mostrado na imagem obtida por fotografia da Figura 45, devido à deposição de material degradado no lábio da fêmea da matriz (*build-up*) que só foi constatado ao final da produção.

Tabela 30. Resultados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.

Data		6/3/15	9/3/15		24/4/15
Hora Inicial		16:30	14:30	15:30	16:20
Hora Final		17:30	15:30	17:00	17:00
Nº Processamento		3	4	5	12
Temperatura da massa (°C) *		196,3	198,6	203,7	172,3
Largura do filme tubular (mm)		340	465	360	310
Espessura filme (µm)	1	130	150	250	150
	2	140	180	220	160
	3	170	170	260	160
	4	160	130	270	170
	5	200	110	250	180
	6	220	160	270	170
	7	230	180	240	180
	8	260	170	280	200
	9	240	200	270	210
	10	250	220	280	210
	11	230	160	260	210
	12	220	200	190	200
	13	200	170	220	210
	14	180	180	220	200
	15	180	170	230	180
	16	140	190	230	170
		Média real	197	171	247
Limites de especificação (µm)	Superior (+ 5%)	189	189	189	189
	Inferior (-5%)	171	171	171	171
	Média	180	180	180	180
Observações		-	-	-	0,1%AF
		-	-	-	1%AC

* AF = auxiliar de fluxo * AC = agente compatibilizante * Temperatura de massa medida com pirômetro Raytek Ranger ST na saída da matriz

Os processamentos, N^{os} 6 e 7, respectivamente, PE15B70-9-3,5 e PE15B70-9-2,5, foram efetuados em 13 de março de 2015. O ajuste da abertura da matriz mostrou-se adequado com uma boa distribuição da espessura do filme em seu perímetro. Similar ao ocorrido nos processamentos, N^{os} 4 e 5 do dia 09 de março de 2015, com o PP, também nestes, com o PEAD, ocorreram marcas de fluxo irregulares na superfície dos filmes, como se observa em imagem obtida por fotografia da Figura 46, e não se constatou a deposição de material degradado no lábio da fêmea da matriz (*build-up*). Entretanto, ao final da produção se observou esta deposição no lábio do macho da matriz, ilustrada na Figura 47.

Tabela 31. Resultados de processamento dos filmes tubulares com PP10B50-9.

Data		15/5/15							
Hora Inicial		14:30	14:40	14:50	15:00	15:10	15:20	15:30	15:40
Hora Final		14:40	14:50	15:00	15:10	15:20	15:30	15:40	15:50
Nº Processamento		13	14	15	16	17	18	19	20
Temperatura da massa (°C) *		188,9	190,1	194,2	194,0	196,5	197,8	198,3	199,7
Largura do filme tubular (mm)		300	300	300	300	300	300	450	450
Espessura filme (µm)	1	50	150	160	150	190	260	150	60
	2	50	100	140	170	210	270	170	60
	3	70	100	120	150	200	270	200	40
	4	80	110	110	160	190	270	170	50
	5	100	120	120	150	180	250	190	100
	6	100	120	110	150	190	220	170	50
	7	90	100	120	140	200	270	170	70
	8	80	90	150	140	190	240	170	110
	9	100	150	140	150	200	240	90	40
	10	80	110	130	150	150	210	140	40
	11	90	80	130	160	190	220	160	60
	12	100	140	120	140	190	220	160	50
	13	80	130	130	140	180	240	170	70
	14	80	150	110	150	180	250	150	70
	15	60	150	120	170	180	240	120	60
	16	70	150	140	160	180	250	150	100
		Média real	80	122	128	152	188	245	158
Limites de especificação (µm)	Superior (+ 5%)	84	126	137	158	200	252	168	63
	Inferior (-5%)	76	114	124	143	181	228	152	57
	Média	80	120	130	150	190	240	160	60
Observações		-	-	-	-	-	-	-	-
		5%AC	5%AC	5%AC	5%AC	5%AC	5%AC	5%AC	5%AC

* AF = auxiliar de fluxo * AC = agente compatibilizante * Temperatura de massa medida com pirômetro Raytek Ranger ST na saída da matriz.

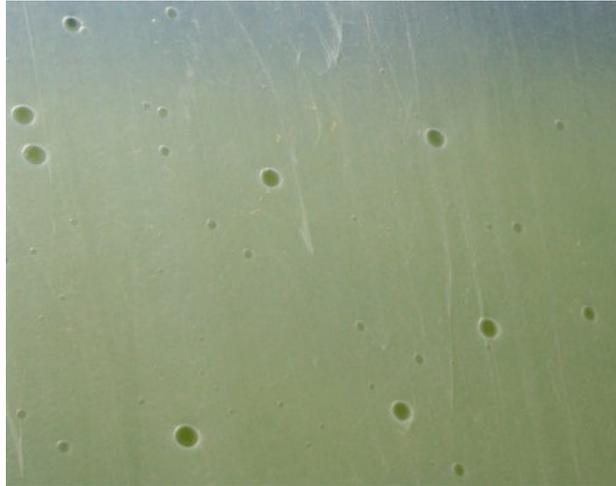


Figura 44. Imagem do filme PP10B50-9-2,5 com marcas de fluxo e olhos de peixe no processamento de 06/03/2015.



Figura 45. Imagem do filme PP10B50-9-2,5 com marcas de fluxo e olhos de peixe nos processamentos de 09/03/2015.

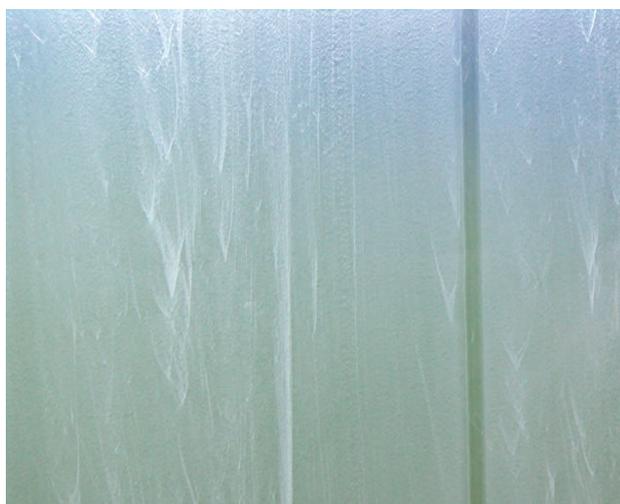


Figura 46. Imagem do filme PE15B70-9-2,5 com marcas de fluxo no processamento de 13/03/2015.

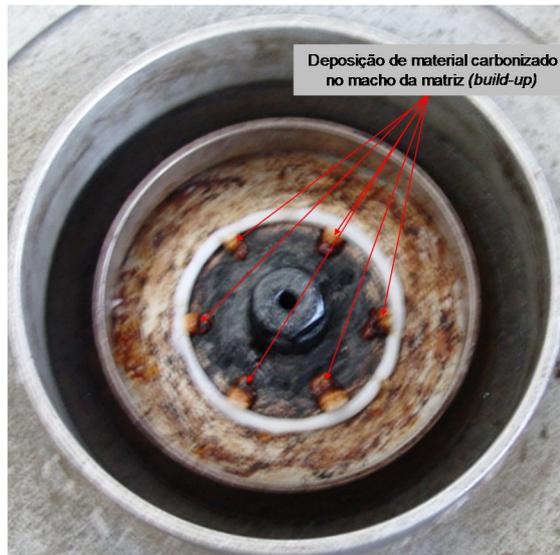


Figura 47. Deposição de material degradado (*build-up*) no macho da matriz após o processamento de 13 de março de 2015, com PEAD.

Após discussão, pesquisa e análise verificou-se que a abertura (*gap*) dos lábios da matriz, de 0,8 mm, é inadequada para filme com espessura de parede de 200 μm , o ideal para esta espessura de parede é uma abertura de 1,2 mm, de acordo com Rauwendaal [73], condição descartada porque não será usinada a matriz exclusivamente para este trabalho. Apresentaram-se as seguintes possibilidades e alternativas para os problemas de processamento até aqui constatados:

- Utilizar uma resina compatibilizante para o PP. Foi selecionada a Polybond 3200, com participação de 1% m/m (recomendação do fabricante) na composição do PP10B50-9 a fim de eliminar os olhos de peixe.
- Usar uma resina com auxiliar de fluxo, foi escolhida a de fluoropolímero Dynamar 5920A, com participação de 0,1% m/m (recomendação do fabricante) em ambas as composições, do PE15B70-9 e do PP10B50-9, com objetivo de eliminar ou diminuir as marcas de fluxo irregulares na superfície do filme.

Novo processamento foi realizado em 20 de março de 2015 com os filmes de PEAD, incorporando o auxiliar de fluxo em pó, Dynamar 5920A, com 0,1 % m/m na composição, misturado de forma mecânica. O resultado foi insatisfatório devido à inadequada distribuição e dispersão do pó em meio aos grânulos da blenda, ocasionando inconstância na saída do material fundido pela matriz e a consequente impossibilidade de estabilizar-se o balão. Este processamento foi desconsiderado, não houve coleta de dados e não recebeu numeração.

Para tentar obter uma boa distribuição e homogeneidade do auxiliar de fluxo, decidiu-se produzir um agregado (*masterbatch*) utilizando 98 % m/m de PEBD – TX 7003 e 2 % m/m de fluoropolímero, Dynamar 5920A, para ser incorporado a 5% m/m nas blendas de PEAD e

de PP, a fim de se obter a proporção final de 0,1 % m/m de fluoropolímero na composição. O *master-batch* foi processado em 27 de março de 2015, misturando-se mecanicamente os materiais, transformando-os por extrusão de espaguete e granulando-os posteriormente.

Os processamentos, N^{os} 8 e 9, respectivamente, PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF, foram realizados em 15 de abril de 2015, incorporando-se o *masterbatch* com auxiliar de fluxo a 5 % m/m na composição. O ajuste da abertura da matriz mostrou-se adequado com uma boa distribuição da espessura do filme em seu perímetro e observou-se melhoria visual da superfície dos filmes com marcas de fluxo menos acentuadas, conforme se ilustra na imagem obtida por fotografia na Figura 48.

Posteriormente a este processamento verificou-se que a espessura média da embalagem comercial utilizada como referência para comparações é de 178 μm . Novos processamentos foram planejados com o intuito de alcançarmos a espessura média de 180 μm .



Figura 48. Imagem do filme PE15B70-9-2,5AF no processamento de 15/04/2015.

Os processamentos de N^{os} 10, 11 e 12, respectivamente, PE15B70-9-2,5AF, PE15B70-9-3,5AF e PP10B50-9-2,5AF, ocorreram em 24 de abril de 2015, com incorporação de 0,1% m/m de auxiliar de fluxo Dynamar 5920A em todas as composições, e, também, com 1% m/m de compatibilizante Polybond 3200 na composição de PP, objetivando o processamento de filmes com espessura média ao redor de 180 μm , comparável a espessura média de 178 μm da embalagem comercial. O ajuste da abertura da matriz mostrou-se adequado com uma boa distribuição da espessura dos filmes em seus perímetros e observou-se visual da superfície dos filmes de PEAD similares ao processamento do dia 15 de abril de 2015. Foi considerado que os filmes de PEAD N^{os} 10 e 11 são os mais adequados e devem ser caracterizados para comparações com a embalagem comercial. Na blenda de PP ainda se constata olhos de peixe, pontos de incompatibilidade do PP na blenda, embora menos

acentuados que no processamento de 09 de março de 2015, conforme ilustrado em imagem obtida por fotografia na Figura 49.

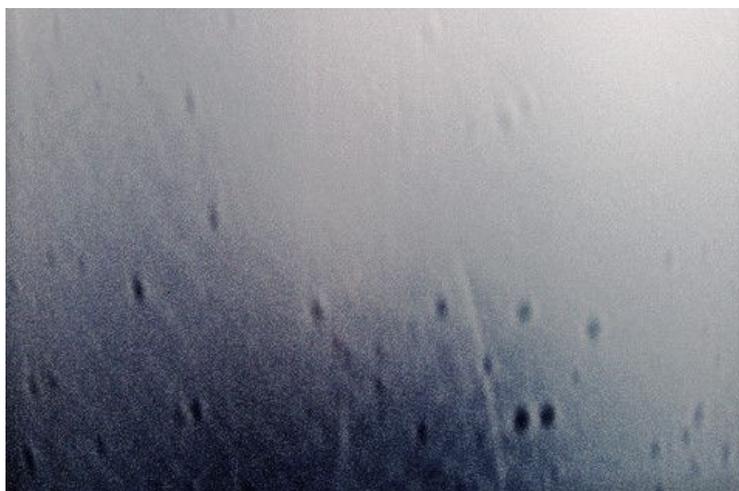


Figura 49. Imagem do filme PP10B50-9-2,5AF com olhos de peixe no processamento N° 12, de 24/04/2015.

A participação do compatibilizante na blenda de PP foi aumentada, passando de 1% m/m para 2% m/m, o máximo da faixa de incorporação indicada pelo fabricante. Em 30 de abril de 2015 procedeu-se a granulação da blenda de PP com 2% m/m de compatibilizante na extrusora (Seibt) para obter uma melhor homogeneização da mesma, antes da extrusão dos filmes.

O processamento para os filmes de PP, com a blenda granulada em 30 de abril de 2015 em extrusora (Seibt) foi realizado em 07 de maio de 2015, com incorporação de 0,2% m/m de auxiliar de fluxo Dynamar 5920A e de 2% m/m de compatibilizante Polybond 3200. Constatou-se não haver qualquer melhoria visual do filme, continuando a formação de olhos de peixe no filme de PP com R.S.: 2,5:1. Além disso, verificou-se uma distribuição de espessura muito irregular no perímetro do balão e sua instabilidade no processamento. Não foi possível o processamento na R.S.: 3,5:1 devido ao aumento acentuado dos olhos de peixe que provocaram furos e instabilidade do balão. Este processamento foi desconsiderado, dados não foram coletados e não recebeu numeração.

Novos processamentos de N^{os} 13 a 20, efetuaram-se para os filmes de PP, com a incorporação de 5% de compatibilizante Polybond 3200 e sem a utilização de auxiliar de fluxo, em 15 de maio de 2015, como tentativa de verificar alguma possível melhoria na compatibilização do PP na blenda. Também, como forma de testar a formação dos olhos de peixe e marcas de fluxo, foram processados com espessuras variadas, de 80 μm , 122 μm , 128 μm , 152 μm , 188 μm e 240 μm , com R.S. de 2,5:1, e, de 64 μm e 158 μm , com R.S. de

3,5:1. Ainda se constata olhos de peixe, pontos de incompatibilidade do PP na blenda, sem observar-se qualquer melhoria em relação aos filmes processados em 07 de maio de 2015.

Considerado que o filme de PP, com R.S.: 2,5:1, N° 12, processado em 24 de abril de 2015 é o único e melhor exemplar conseguido, entretanto, não apresenta características físicas que possam servir em comparações com a embalagem comercial.

Constatou-se em todos os processamentos que, nas melhores condições de ajuste, não se conseguiu alcançar a especificação para distribuição de espessura conforme as exigências da norma ABNT NBR 15560-1 [83], que neste caso seria de espessura média de 180 μm e desvio de 5%, fato que também acontece com os equipamentos em funcionamento nas indústrias de transformação de filmes plásticos, o que promove uma aproximação com a realidade.

Para uma melhor visualização da forma dos filmes tubulares PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF, na saída da matriz, na Figura 50 são mostradas as imagens durante processamento, com suas correspondentes alturas de linhas de névoa.

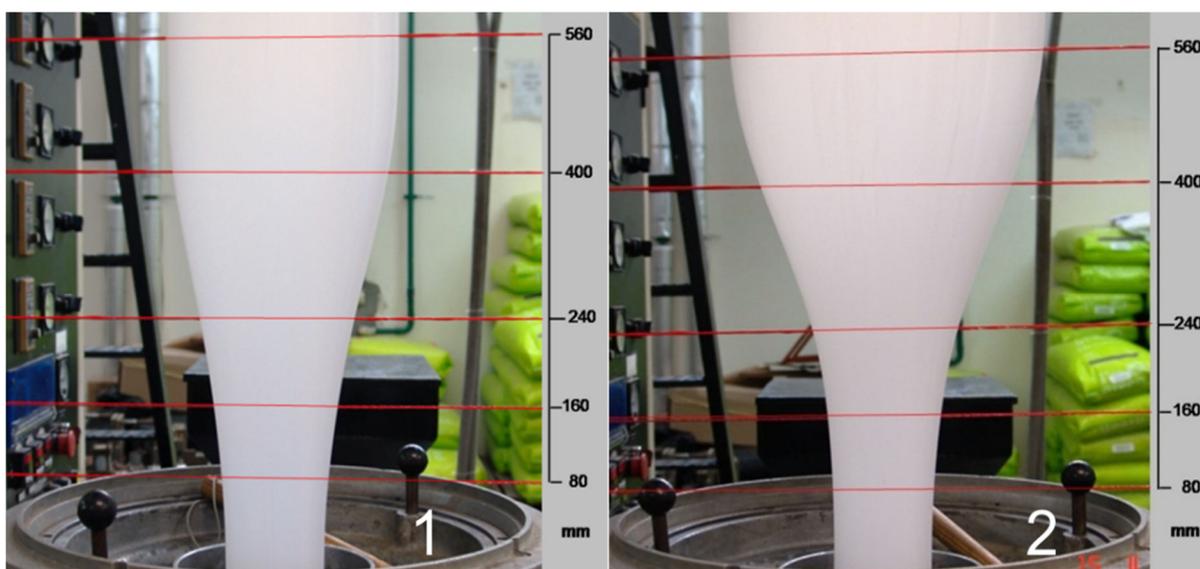


Figura 50. Imagens dos filmes tubulares PE15B70-9AF com registro das alturas das linhas de névoa: 1 – 480mm e R.S = 2,5:1 e 2 – 480mm e R.S. = 3,5:1.

5.3.2. Análise da dispersão de espessura dos filmes

Tendo em vista que a espessura influencia diretamente nos resultados das análises, as amostras sempre foram selecionadas com espessura próxima dos 180 μm . As Figuras 51 e 52 mostram a distribuição de espessura no perímetro do balão dos filmes, respectivamente PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF, com posicionamento definido em relação à extrusora e aos parafusos de ajuste da matriz de conformação, indicada com linha pontilhada de cor azul escura; e as outras linhas coloridas identificadas pela cor laranja (LSE: Limite Superior

de Especificação), a cor lilás (LIE: Limite Inferior de Especificação), e a cor azul claro (LME: Limite Médio de Especificação).

De acordo com Ferreira e col. [99] e Ferreira e col. [101], em filmes tubulares, o projeto da matriz e do anel de ar de resfriamento, as características reológicas do polímero utilizado e as condições de processamento, influenciam sobremaneira no comportamento do fluxo do material fundido pela matriz, e a posterior fixação de geometria do filme; sendo extremamente difícil obter-se um perfil de distribuição de espessura perfeitamente homogêneo e linear. É normal constatar-se o aspecto de “dentes de vampiro” – nomenclatura comumente utilizada no “chão de fábrica” - em pequenas proporções.

É comum encontrarem-se em aplicações industriais/comerciais equipamentos com problemas de geometria da matriz e/ou com anel de ar que não proporciona a distribuição homogênea do ar de resfriamento no perímetro do filme, o que é o caso também do equipamento utilizado neste trabalho. Além disso, uma maior razão de sopro amplia o problema da má distribuição de espessuras [99-101], conforme constatado na análise dos gráficos de distribuição de espessura.

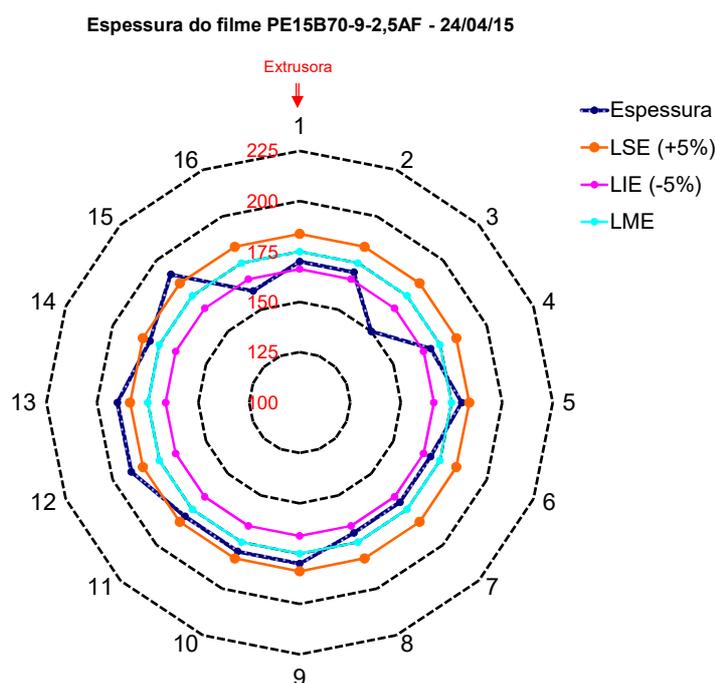


Figura 51. Distribuição de espessura do filme PE15B70-9-2,5AF, razão de sopro de 2,5:1, espessura média de 175 μm , limites de especificação de +/- 5% da espessura média.

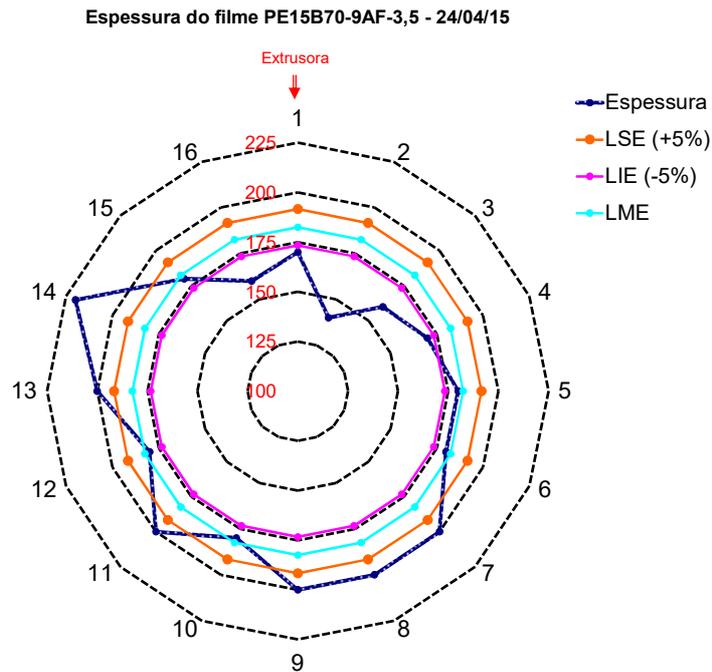


Figura 52. Distribuição de espessura do filme PE15B70-9-3,5AF, razão de sopro de 3,5:1, espessura média de 183 μm , limites de especificação de +/- 5% da espessura média.

O equipamento de extrusão utilizado neste trabalho é antigo, do ano de 1985, e possui problemas evidentes de concentricidade da folga entre a fêmea e o mandril da matriz. O anel de ar de resfriamento é de lábio simples e conceito antigo de chicanas internas, que não propiciam uma homogeneidade adequada de vazão do ar de resfriamento no perímetro do filme tubular.

5.3.3. Largura dos filmes

Os resultados das medições de largura tubular dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF estão registrados na Tabela 29, e foram sempre, respectivamente, de 312 mm e 430 mm, relativos às razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1. Não se verificou qualquer variação significativa na largura, fato constatado por Ferreira e col. [99].

A estabilidade de largura se explica facilmente quando se analisa o processamento dos filmes. A íris de estabilização do balão, fixada na estrutura da torre, acima da matriz, possui uma graduação de ajustes relacionada diretamente à largura do filme tubular pretendido. No início de cada produção, esta íris foi ajustada para a respectiva razão de sopro e o balão foi então insuflado até contato em todo perímetro da mesma. Aguardou-se por pequeno período de tempo e realizou-se medição de largura do filme junto à bobinadeira. Quando necessário foram realizados ajustes no volume de ar interno do balão até se obter a largura exata pretendida. Também, não se constata qualquer variação na largura dos filmes

produzidos, devido a que os processamentos ocorreram unicamente para obtenção de amostras dos filmes, ou seja, é pouco tempo para que qualquer alteração possa ser percebida. Em produções industriais/comerciais é normal ocorrerem flutuações pequenas na largura dos filmes, devido a mudanças nas condições ambientais e nas variáveis de processamento com o decorrer do tempo, estas tolerâncias estão previstas na norma ABNT NBR 15560-1 [83].

5.3.4. Propriedades mecânicas - ensaio de tração

Nesta última etapa, avaliou-se a influência do processamento em filme tubular, com razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1, da blenda ternária PE15B70-9 selecionada do 2ºDOE. A outra blenda selecionada do 2ºDOE, PP10B50-9, foi desconsiderada nesta etapa devido a não apresentar características físicas (incompatibilidade do PP na blenda) que possam servir em comparações com a embalagem comercial.

Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, para os filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF, respectivamente, e na Figura 55 se apresenta detalhe das mesmas.

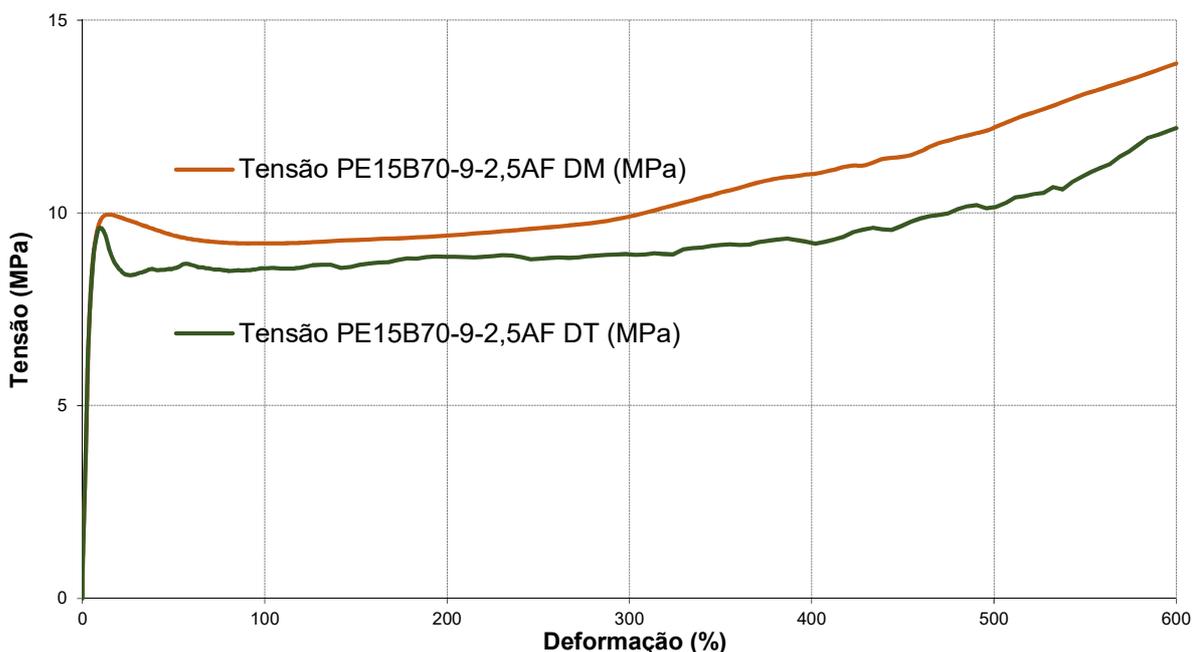


Figura 53. Curvas de tensão versus deformação do filme PE15B70-9-2,5AF na DM e na DT.

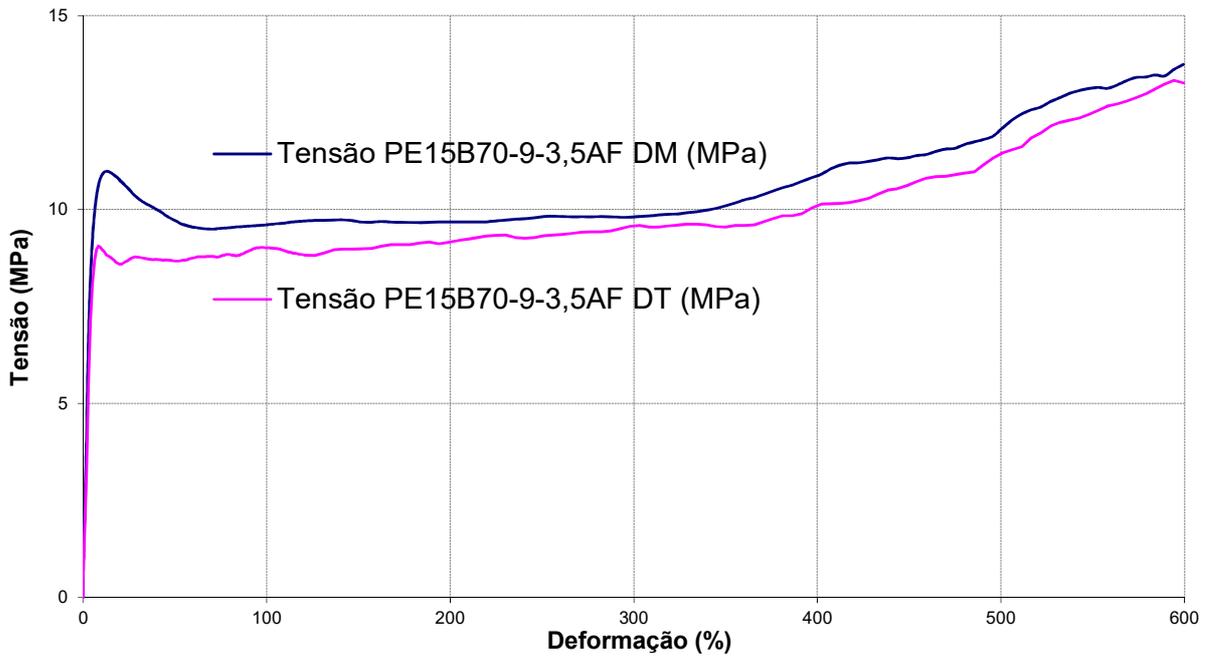


Figura 54. Curvas de tensão versus deformação do filme PE15B70-9-3,5AF na DM e na DT.

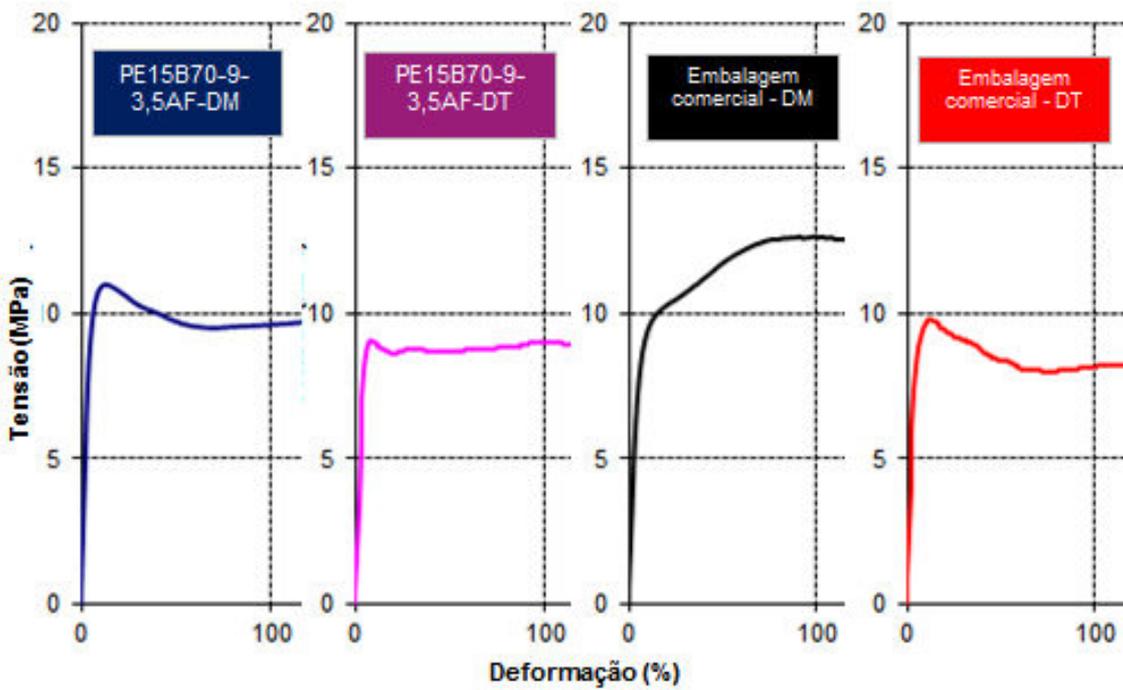


Figura 55. Detalhe das curvas de tensão versus deformação dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF na DM e na DT.

Os dados obtidos dos ensaios de tração dos filmes tubulares processados por extrusão, da blenda ternária PE15B70-9-AF, são apresentados: na Tabela 32, na razão de sopro de 2,5:1 na DM; na Tabela 33, na razão de sopro de 2,5:1 na DT; na Tabela 34, na razão de sopro de 3,5:1 na DM e na Tabela 35, na razão de sopro de 3,5:1 na DT.

Tabela 32. Resultados de tração PE15B70-9-2,5AF – DM.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura		Carga	
	Elástico (MPa) ¹	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Deslocamento (mm)	Máxima (kN)
DM3	237	10	15	14	600	480	0,0338
DM5	255	9	14	13	600	480	0,0318
DM9	285	11	14	15	600	480	0,0338
DM11	271	10	15	14	600	480	0,0344
DM12	205	9	16	13	600	480	0,0316
DM13	246	10	16	14	600	480	0,0328
DM15	198	11	15	15	600	480	0,0349
Médias	242	10	15	14	600	480	0,0333
Desvios	32,20	0,56	0,74	0,93	0,00	0,00	0,0013

¹ Velocidade de 500 mm/min

Tabela 33. Resultados de tração PE15B70-9-2,5AF – DT.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura		Carga	
	Elástico (MPa) ¹	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Deslocamento (mm)	Máxima (kN)
DT1	270	10	10	13	600	480	0,0303
DT2	222	9	9	12	600	480	0,0287
DT3	238	9	10	12	600	480	0,0301
DT4	215	10	10	12	600	480	0,0282
DT9	217	9	9	11	600	480	0,0293
DT10	232	10	9	13	600	480	0,0305
DT14	268	10	10	13	600	480	0,0301
DT15	243	10	10	13	600	480	0,0305
Médias	238	10	10	12	600	480	0,0297
Desvios	21,43	0,52	0,54	0,50	0,00	0,00	0,0009

¹ Velocidade de 500 mm/min

Tabela 34. Resultados de tração PE15B70-9-3,5AF – DM.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura		Carga Máxima (kN)	
	Elástico (MPa) ¹	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)		Deslocamento (mm)
DM1	215	11	14	14	600	480	0,0332
DM6	285	11	14	13	600	480	0,0340
DM9	202	10	11	13	600	480	0,0336
DM10	275	11	14	14	600	480	0,0327
DM11	283	12	14	15	600	480	0,0341
DM13	232	10	13	13	600	480	0,0338
DM14	285	11	14	14	600	480	0,0339
DM15	203	11	14	14	600	480	0,0338
Médias	248	11	13	14	600	480	0,0336
Desvios	38,21	0,62	0,77	0,55	0,00	0,00	0,0005

¹ Velocidade de 500 mm/min

Tabela 35. Resultados de tração PE15B70-9-3,5AF – DT.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura		Carga Máxima (kN)	
	Elástico (MPa) ¹	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)		Deslocamento (mm)
DT1	218	9	8	13	600	480	0,0319
DT2	227	8	8	12	600	480	0,0307
DT4	207	10	10	13	600	480	0,0356
DT6	260	11	13	15	600	480	0,0368
DT8	211	10	7	14	600	480	0,0327
DT11	213	8	6	13	600	480	0,0336
DT12	207	9	9	13	600	480	0,0304
DT13	245	10	11	14	600	480	0,0374
Médias	224	9	9	13	600	480	0,0336
Desvios	19,47	1,06	2,13	0,95	0,00	0,00	0,0027

¹ Velocidade de 500 mm/min

As tensões no escoamento apresentaram valores similares sendo de: 10 MPa no filme PE15B70-9-2,5AF na DM e na DT; de 11 MPa no filme PE15B70-9-3,5AF na DM e de 9 MPa na DT. As deformações no escoamento apresentaram valores de: 15% no PE15B70-9-2,5AF na DM e 10% na DT; e 13% no PE15B70-9-3,5AF na DM e 9% na DT. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando 242 MPa no PE15B70-9-2,5AF na DM e 238 MPa na DT; e 248 MPa no PE15B70-9-3,5AF na DM e 224 MPa na DT.

Com os resultados de módulo elástico montaram-se três análises de variância (ANOVA), a da Tabela 36 comparando os valores na DM para as razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1, a da Tabela 37 comparando os valores na DT para as razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1,

e a da Tabela 38 comparando todos os valores, na DM e na DT, para as razões de sopro 2,5:1 e 3,5:1.

Tabela 36. ANOVA Comparativo de Módulo na DM – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
2,5:1 - DM	7	1697,3	242,4714286	1036,785714		
3,5:1 - DM	8	1981,1	247,6375	1459,954107		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	99,63629762	1	99,63629762	0,078785943	0,783366805	4,667192732
Dentro dos grupos	16440,39304	13	1264,645618			
Total	16540,02933	14				

Tabela 37. ANOVA Comparativo de Módulo na DT – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
2,5:1 - DT	8	1905,7	238,2125	459,0869643		
3,5:1 - DT	8	1788,6	223,575	379,145		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	857,025625	1	857,025625	2,044841193	0,174659839	4,600109937
Dentro dos grupos	5867,62375	14	419,1159821			
Total	6724,649375	15				

Tabela 38. ANOVA Comparativo de Módulo na DM e na DT – R.S. 2,5:1 e 3,5:1 - PE15B70-9AF.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
2,5:1 - DM	7	1697,3	242,4714	1036,785714		
3,5:1 - DM	8	1981,1	247,6375	1459,954107		
2,5:1 - DT	8	1905,7	238,2125	459,0869643		
3,5:1 - DT	8	1788,6	223,575	379,145		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2547,107085	3	849,0357	1,027611015	0,395972635	2,960351318
Dentro dos grupos	22308,01679	27	826,2228			
Total	24855,12387	30				

Na análise das três ANOVA verifica-se que $F < F$ crítico, portanto, a conclusão é de que não existe diferença entre os grupos (Tabelas 36, 37 e 38). Sendo assim, é possível

afirmar com 95% de confiança que os resultados de módulo elástico são estatisticamente similares.

No intuito de possibilitar a comparação dos valores de ensaios de tração obtidos com os filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF, às embalagens comerciais, foi realizado ensaio de tração com uma embalagem comercial, de capacidade de 15 kg, com impressão, espessura média de parede de 178 μm . Na Figura 56 são apresentadas as curvas de tensão versus deformação na DM e na DT para a embalagem comercial.

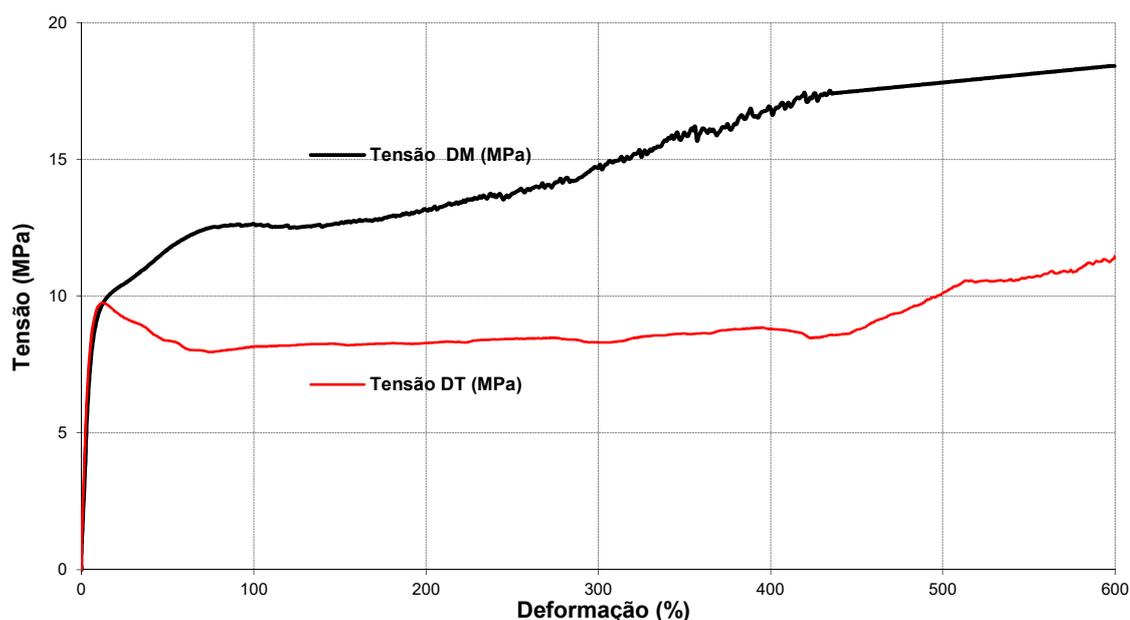


Figura 56. Curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, da embalagem comercial.

Na Tabela 39 se apresentam os dados obtidos dos ensaios de tração, na direção de máquina e na Tabela 40, na direção transversal para a embalagem comercial.

Tabela 39. Resultados de tração embalagem comercial – DM.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura		Carga Máxima (kN)	
	Elástico (Mpa)	Tensão (Mpa)	Deformação (%)	Tensão (Mpa)	Deformação (%)		Deslocamento (mm)
DM1	191	14	91	18	600	480	0,0485
DM2	189	12	87	17	600	480	0,0451
DM3	165	12	92	18	600	480	0,0562
DM4	203	13	98	18	600	480	0,0480
DM5	182	12	90	17	600	480	0,0450
Médias	186	13	91	18	600	480	0,0486
Desvios	14,16	0,76	3,91	2,45	0,00	0,00	0,0046

¹ Velocidade de 500 mm/min

Tabela 40. Resultados de tração embalagem comercial – DT.

Amostras	Módulo	Escoamento		Ruptura			Carga
	Elástico (Mpa) ¹	Tensão (Mpa)	Deformação (%)	Tensão (Mpa)	Deformação (%)	Deslocamento (mm)	Máxima (kN)
DT1	235	10	12	11	600	480	0,0277
DT2	241	10	12	12	600	480	0,0278
DT3	236	10	12	11	600	480	0,0268
DT4	235	9	11	11	599	479	0,0267
DT5	235	10	12	12	600	480	0,0280
Médias	236	10	12	11	600	480	0,0274
Desvios	2,52	0,34	0,45	0,54	0,48	0,35	0,0006

¹ Velocidade de 500 mm/min

As tensões no escoamento apresentaram valores médios de: 13 MPa na DM e 10 MPa na DT. As deformações no escoamento apresentaram valores de: 91% na DM e 12% na DT. O valor mais representativo do ensaio de tração é o módulo elástico, apresentando 186 MPa na DM e 236 MPa na DT. Os resultados mostram que há uma diferença significativa entre valores de DM e DT, talvez por condições inadequadas no processamento do filme tubular, executado com uma baixa razão de sopro e/ou, também, por uma altura de linha de névoa inadequada às resinas utilizadas, retardando ou acelerando demasiadamente a cristalização dos polímeros, de acordo com Rauwendaal [71]. Outra possibilidade é de que o filme desta embalagem seja processado por extrusão plana, que induz a uma orientação molecular preferencial na direção de máquina [71].

No processo de extrusão de filme tubular há uma tendência de uma distribuição molecular orientada na direção de máquina (DM). Para conseguir resultados de uma orientação mais balanceada, com valores mais aproximados também na DT, deve-se selecionar uma razão de sopro e uma altura da linha de névoa mais adequadas ao equipamento e às resinas utilizadas, respectivamente, conforme Ferreira e col. [99]. Também, Krohn e col. [9] constataram que a utilização de resinas com maior densidade faz com que as regiões cristalinas sejam incrementadas. Concluíram que a orientação randômica das lamelas cristalinas pode ser maximizada por:

- Redução do tempo de relaxação da massa fundida/incremento de altas taxas de relaxação por:
 - Redução da massa molar/incremento do MFi
 - Redução da distribuição da massa molar/reduzindo MFR
 - Minimizando o comprimento de cadeia das macromoléculas e sua distribuição de massa molar
 - Incrementando a altura da linha de névoa

- Minimizando a tensão da massa fundida no balão, na DM, por:
 - Aumento da razão de sopro
 - Redução da abertura do lábio da matriz (gap)

Na Figura 57 se apresenta detalhe das curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, dos filmes PE15B70-9AF e da embalagem comercial.

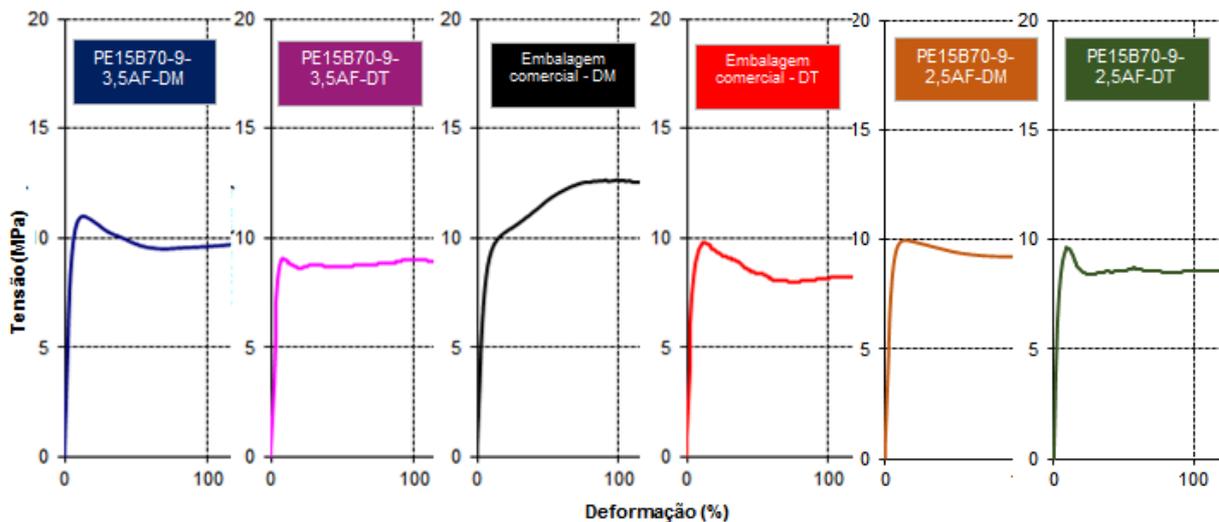


Figura 57. Detalhe das curvas de tensão versus deformação, na DM e na DT, dos filmes PE15B70-9AF e da embalagem comercial.

Na comparação dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF - estatisticamente similares - com a embalagem comercial, observa-se valor similar de módulo na DT, sendo de 238 MPa para o filme PE15B70-9-2,5AF, 224 MPa para o filme PE15B70-9-3,5AF e de 236 MPa para o filme da embalagem comercial. Entretanto, na DM os valores de módulo são bem distintos, sendo de 241 MPa para o filme PE15B70-9-2,5AF, 248 MPa para o filme PE15B70-9-3,5AF – estatisticamente similares - e de apenas 186 MPa para o filme da embalagem comercial. Portanto, conclui-se que os filmes tubulares processados em ambas razões de sopro, de 2,5:1 e de 3,5:1 possuem características mecânicas estatisticamente similares e mais elevadas que as da embalagem comercial, com uma melhor bi-orientação molecular.

5.3.5. Absorção de vapor de água

Nas curvas da Figura 58 encontram-se os dados e as curvas da absorção de vapor de água para as amostras dos filmes soprados PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF. Comparando-se o perfil das curvas médias do monitoramento observa-se que o filme com a razão de sopro de 3,5:1 demonstrou menores valores de absorção (0,21 a 0,65%) comparado

ao de razão de sopro de 2,5:1 (0,51 a 0,99%), resultado esperado devido a uma distribuição molecular mais homogênea na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT). Harper [16] relata em propriedades de filmes tubulares soprados que a orientação molecular mais uniforme nas direções DM e DT conduz a melhoria das propriedades mecânicas, ópticas e de barreira dos mesmos. Ferreira e col. [99] verificaram também a otimização de propriedades mecânicas com uma orientação molecular mais homogênea na DM e DT.

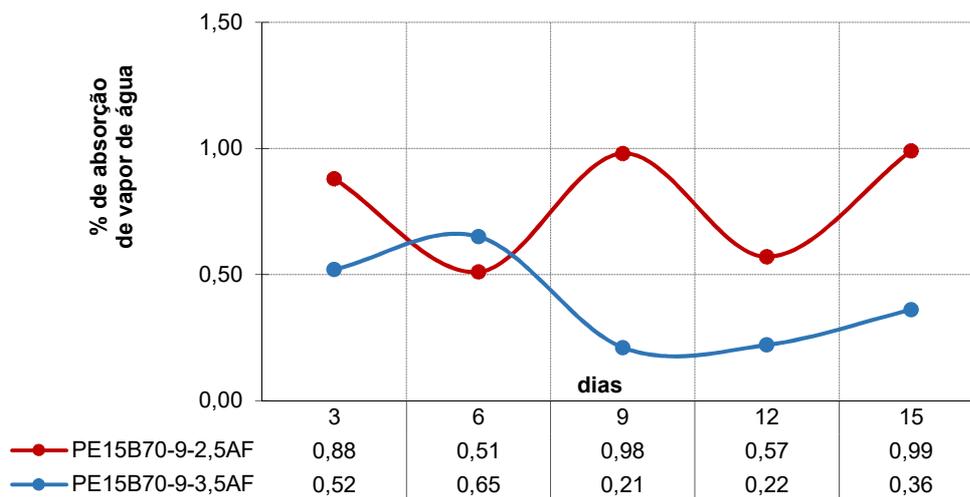


Figura 58. Absorção de vapor de água (%) dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF.

5.3.6. Absorção de gordura de ração animal

Os dados e as curvas de absorção de gordura de ração animal estão demonstrados na Figura 59 para amostras dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF. Estes resultados mostram menor absorção de gordura na razão de sopro de 3,5:1, sendo os valores respectivamente de 1,23% na R.S.: 2,5:1 e de 1,18% na R.S.:3,5:1. Este resultado confirma a constatação feita anteriormente da menor absorção de vapor de água para a mesma razão de sopro devido a uma distribuição molecular mais homogênea na DM e DT do filme tubular soprado, confirmando relatos da literatura [16, 99].

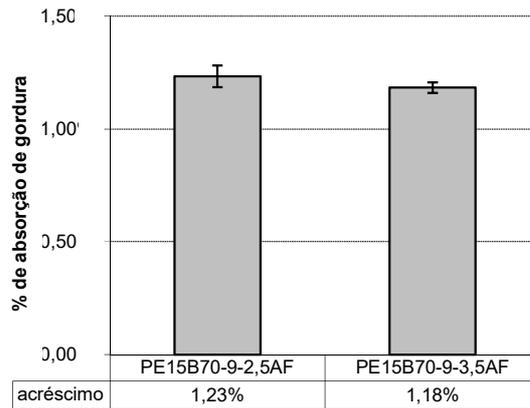


Figura 59 Absorção de gordura de ração animal (%) dos filmes PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF.

5.3.7. Permeabilidade ao O₂

Dentre as definições de maior importância para a utilização de um filme com a viabilidade de produção de embalagem para ração animal, está propriedade de barreira ao O₂ [45].

Haja visto os filmes tubulares processados em ambas razões de sopro, de 2,5:1 e de 3,5:1, possuem características mecânicas estatisticamente similares, a menor absorção de vapor de água e de gordura de ração animal, foram os fatores da seleção daquele com razão de sopro de 3,5:1 para realização de análise de permeabilidade ao O₂ comparativamente à embalagem comercial. Isto, porque a orientação molecular na razão de sopro de 3,5:1 provavelmente tenha ficado mais homogênea na DM e DT, talvez proporcionando diminuição de volume da fase amorfa da blenda polimérica. De acordo com Gadjos e col [103], em um polímero totalmente vítreo, a dependência da orientação molecular na permeabilidade é relativamente pequena, ocorrendo principalmente devido a uma diminuição da difusividade ao invés do que o efeito da orientação molecular mude a solubilidade. No entanto, havendo alguma cristalinidade presente adicionada de uma orientação molecular otimizada, ocorrerá restrição à liberdade molecular da fase não cristalina gerando uma queda significativa na taxa de permeação.

Os dados de transmissão de O₂ GTR e as respectivas curvas dos filmes PE15B70-9-3,5AF e da embalagem comercial estão demonstrados respectivamente na Figura 60 e na Tabela 41.

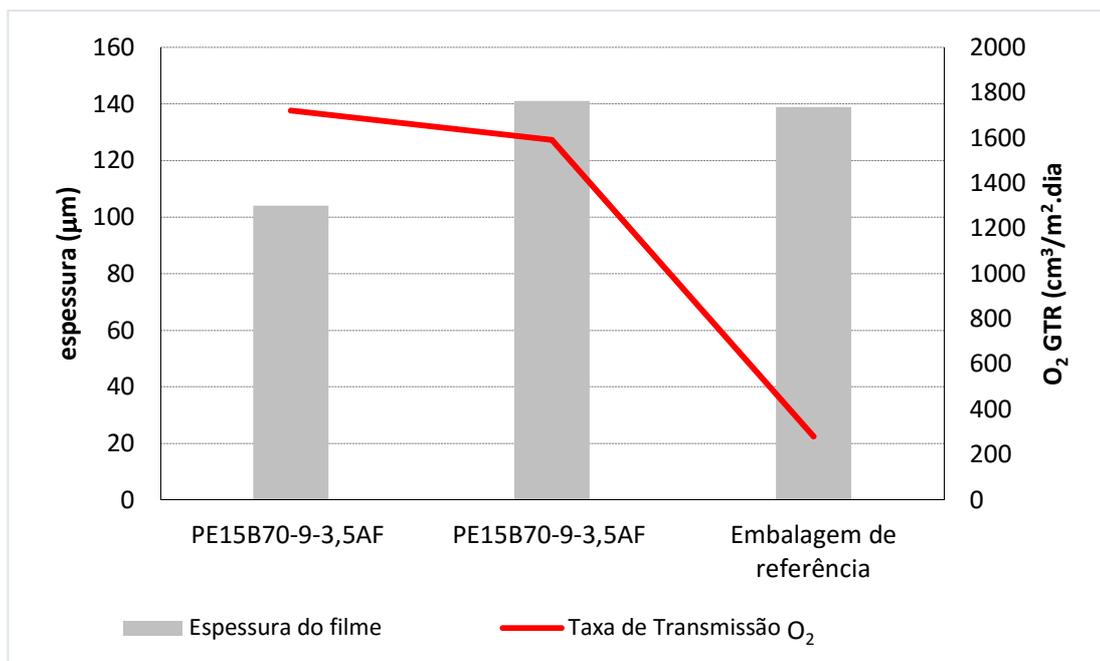


Figura 60. Curvas de transmissão de O₂ GTR para filmes PE15B70-9-3,5AF e embalagem comercial.

Tabela 41. Resultados de transmissão de O₂ GTR para filmes PE15B70-9-3,5AF e embalagem comercial.

Amostra	Espeçsura do filme (µm)	Taxa de Transmissão O ₂ GTR (cm ³ /m ² .dia)
PE15B70-9-3,5AF	104	1721,59
PE15B70-9-3,5AF	141	1591,13
Embalagem comercial	139	281,18

O valor O₂ GTR é de 281,18 cm³/m².dia para a embalagem comercial com 139 µm de espessura, de 1721,59 cm³/m².dia para o filme PE15B70-9-3,5AF com 104 µm de espessura e de 1591,13 cm³/m².dia para o filme PE15B70-9-3,5AF com 141 µm de espessura.

Tendo em vista que o filme PE15B70-9-3,5AF é uma blenda composta basicamente por PELBD, PEBD e PEAD, torna-se possível uma comparação com alguns valores indicados por Sarantópoulos [8] conforme a Tabela 2 e aos resultados analisados:

- 2868 cm³/m².dia para o PEAD (25 µm de espessura),
- 3875 a 8293 cm³/m².dia para o PELBD (25 µm de espessura),
- 5800 a 9650 cm³/m².dia para o PEBD (25 µm de espessura),
- 1591,13 cm³/m².dia para o filme PE15B70-9-3,5AF (141 µm de espessura) e
- 281,18 cm³/m².dia para a embalagem comercial (139 µm de espessura).

Mesmo sabendo-se que a espessura é um dos fatores que influencia nos valores de permeabilidade, é possível constatar que o aditivo de barreira BR B70 incorporado à 9% m/m na blenda PE15B70-9-3,5AF resultou em valores de permeabilidade ao O₂ bem menores que

o de seus constituintes básicos. Embora a maior cristalinidade obtida na blenda PE15B70-9-3,5AF incorporada a 9% m/m com o aditivo de barreira BR B70, resultando em valores de permeabilidade ao O₂ menores que os de seus constituintes, há uma diferença significativa quando comparada a embalagem comercial. Isto se explica pela constituição de multicamadas da embalagem comercial que emprega entre estas uma camada de polímero com propriedades superiores de barreira a gases, vapor de água e gordura. Entretanto, ressalta-se que estas multicamadas encarecem o processo, exigem maior qualificação da mão-de-obra e dificultam sobremaneira o reaproveitamento e/ou reciclagem das embalagens.

5.3.8. Ensaio térmico

Termografia

O termovisor Fluke Ti10 é originalmente projetado para solução de problemas diários na manutenção de circuitos e painéis elétricos, sistemas de distribuição de energia elétrica, sistemas de ventilação, sistemas de climatização de ambientes, sistemas de refrigeração e equipamentos a estes associados. Ele auxilia aos técnicos na análise e reparos destes sistemas. Com certeza a utilização incorporada neste trabalho, para acompanhar o processo desde a saída da massa fundida da matriz até um pouco além da linha de névoa, é inovadora e representa um avanço na análise de processos de extrusão.

Algumas vantagens da utilização do termógrafo são:

- Permitir a definição exata da altura da linha de névoa, que na maioria das vezes é de difícil visualização a olho nu;
- Facilitar a visualização das diferenças de temperatura captadas no perímetro do balão, correlacionando-as às diferenças de distribuição de espessura. Ou seja, pontos mais quentes são os de maior espessura, e pontos mais frios são os de menor espessura;
- Leitura e coleta de dados de forma instantânea;
- Possibilidade de tratar os dados posteriormente com um software específico, dedicado ao instrumento.

Na Figura 61 se apresentam imagens termográficas do filme PE15B70-9AF-2,5, processado em 15 de abril de 2015, sendo possível observar o perfil de temperatura do polímero na saída da matriz até a região onde ocorre a sua solidificação (altura da linha de névoa), pela variação de tonalidades do lilás para o vermelho. Também se confirma a distribuição e a variação da espessura em torno do perímetro do filme tubular (aspecto de “dentes de vampiro” na configuração de tonalidades de cores). As imagens foram realizadas

com termovisor (Fluke modelo Ti10) do Laboratório de Física do IFSUL – Campus de Sapucaia do Sul, nos quadrantes frontal, esquerdo, posterior e direito do balão, a partir da matriz, utilizando como referência a extrusora.

Como já relatado anteriormente, em filmes tubulares, o projeto da matriz e do anel de ar de resfriamento, as características reológicas do polímero utilizado e, as condições de processamento, influenciam sobremaneira no comportamento do fluxo do material fundido pela matriz, e a posterior fixação de geometria do filme; sendo extremamente difícil obter-se um perfil de distribuição de espessura perfeitamente homogêneo e linear. É normal constatar-se o aspecto de “dentes de vampiro”, em pequenas proporções.

É comum encontrarem-se em aplicações industriais/comerciais equipamentos com problemas de geometria da matriz e/ou com anel de ar que não proporciona a distribuição homogênea do ar de resfriamento no perímetro do filme, o que é o caso também do equipamento utilizado neste trabalho. Além disso, uma maior razão de sopro amplia o problema da má distribuição de espessuras.

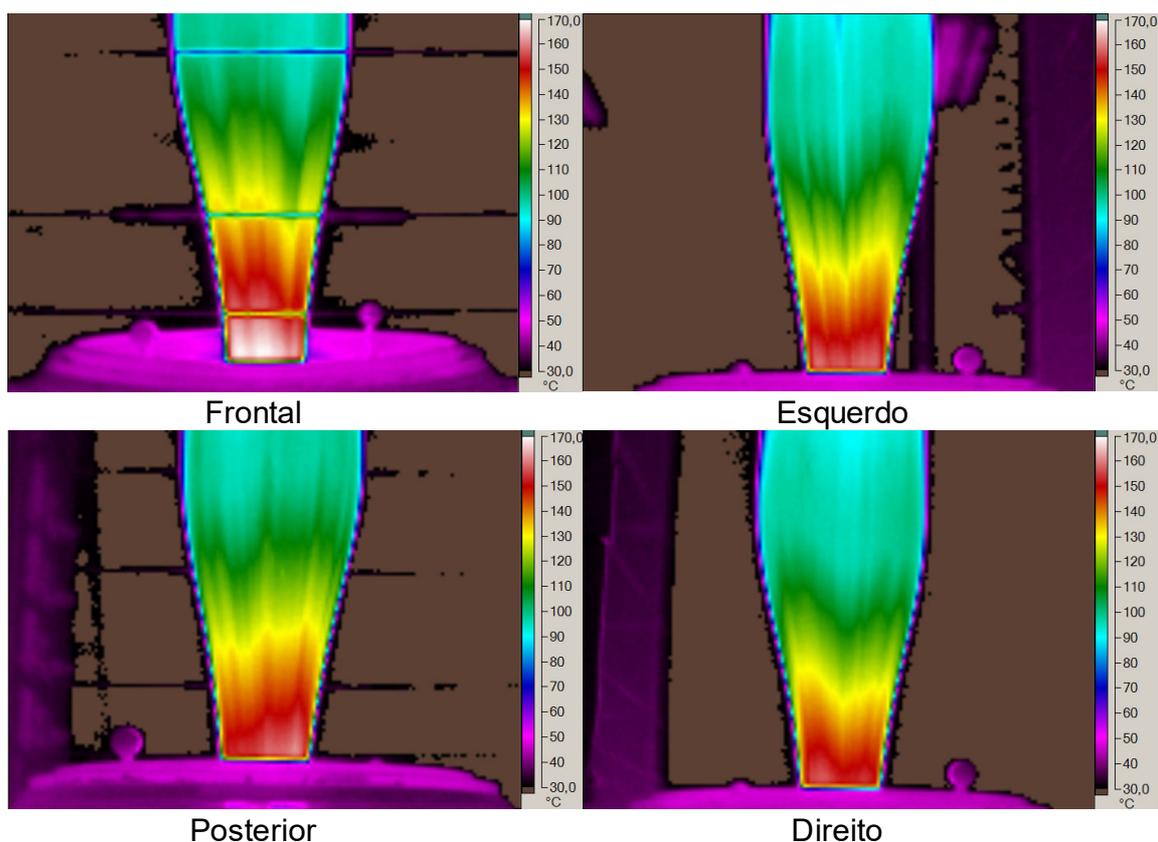


Figura 61. Imagens termográficas dos quadrantes do balão de PE15B70-9AF com R.S.: 2,5:1 processado no dia 15/04/15.

5.3.9. Ensaio ópticos

Brilho

Propriedades óticas podem nos indicar características intrínsecas do material, relacionadas à cristalinidade ou a topografia da superfície da amostra. O mecanismo de resposta destas propriedades pode ser fundamentado pelo fenômeno físico de absorção e transmissão da luz.

Brilho é a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra de filme, tem sua trajetória desviada em um determinado ângulo a partir de seu eixo original de transmissão. Uma baixa porcentagem de brilho indica dispersão de luz menor que um alto valor. Dois fenômenos contribuem para o brilho: a luz desviada pelas superfícies interna e externa. A primeira é uma função do índice de refração entre regiões adjacentes dentro da amostra, enquanto a segunda é uma função da rugosidade da superfície. Em geral o brilho interno, e assim o nível de brilho total, aumenta em função da espessura da amostra [93].

Na Figura 62 são apresentados os resultados de brilho das amostras do filme PE15B70-9AF, nas duas razões de sopro - 2,5:1 e 3,5:1, onde observa-se que o brilho apresentou maior valor na razão de sopro de 3,5:1, isto provavelmente devido a uma mais homogênea distribuição molecular na DM e na DT e a uma maior relaxação do polímero antes de sua cristalização, confirmado por Krohn e col., 1998 [9] e relatado anteriormente em 5.3.4 Propriedades Mecânicas – Ensaio de tração.

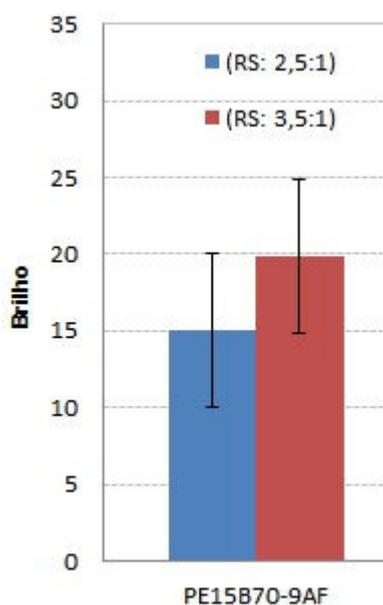


Figura 62. Brilho do filme PE15B70-9AF nas razões de sopro de 2,5:1 e 3,5:1.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho proporcionam dados de análise apropriados à comparação dos filmes extrusados com as embalagens existentes no mercado.

Constata-se que a blenda ternária com PEAD apresentou maior módulo elástico que a de PP, porém com a aditivação para barreira, houve uma inversão nos resultados. Conclui-se que as blendas ternárias PE15B70-9-2,5AF e PE15B70-9-3,5AF apresentam maior módulo elástico que a embalagem comercial. Portanto, no que se relaciona a propriedades mecânicas, é factível a utilização destas blendas para produção de embalagens de ração animal.

O filme tubular com a razão de sopro de 3,5:1 demonstrou menores valores de absorção de vapor de água e de absorção de gordura de ração animal.

As blendas ternárias com PEAD apresentam melhor compatibilidade que as de PP, fato comprovado quando da extrusão dos filmes tubulares que impossibilitaram o aproveitamento das blendas com PP devido a formação de “olhos de peixe” e instabilidades de fluxo. A incorporação de aditivos de barreira elevou a cristalinidade média das amostras, analisando-se as propriedades térmicas. Também, os difratogramas comprovam haver aumento da cristalinidade para as composições de PEAD e de PP com o uso dos aditivos de barreira, demonstrado nas curvas por picos maiores e mais estreitos.

Embora a maior cristalinidade obtida na blenda PE15B70-9-3,5AF que teve incorporação de 9% m/m do aditivo de barreira BR B70, resultando em valores de permeabilidade ao O₂ menores que os de seus constituintes, há uma diferença significativa quando comparada a embalagem comercial. A embalagem comercial possui valor bem maior de permeabilidade ao O₂ do que as recomendações publicadas para embalagens com barreira.

É possível concluir que o filme tubular monocamada de uma blenda de polietilenos, obtido deste trabalho, pioneiro do ponto de vista da utilização de blendas ternárias, apresenta a facilidade de reciclagem e posterior aproveitamento das embalagens confeccionadas com este material.

Constatou-se que a propriedade de barreira da blenda de polietilenos melhorou com a adição do aditivo de barreira baseado em PA, quando comparada aos seus constituintes básicos, mas que ainda fica distante do valor registrado pela embalagem de referência, demonstrando a necessidade de se investigar e testar a incorporação de outros aditivos que otimizem esta propriedade.

7. SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

Embora a dedicação de todos que se envolveram nesta tese e a contribuição efetiva de empresas e instituições, se tornou evidente a dificuldade de obtenção de recursos que possibilitassem cumprir com todas as etapas e metas projetadas, apesar dos resultados promissores alcançados. Portanto, é de se sugerir uma continuidade de trabalho prevendo um projeto mais amplo com empresas e instituições, que permitam:

- Recursos para equipe multitarefa que planeje, execute, corrija e discuta eficientemente todas as etapas do trabalho. O ideal seria a possibilidade de uma parceria de instituições de ensino com empresa petroquímica e com empresa de transformação.
- Pesquisa, utilização e análise de aditivos para otimizar a permeabilidade, bem como recursos para sua aquisição.
- Pesquisa, utilização e análise de aditivos para compatibilização do PP, bem como recursos para sua aquisição.
- Pesquisa, utilização e análise de outras resinas, bem como recursos para sua aquisição.
- Análise e caracterização de diversas embalagens comerciais proporcionando uma visão ampliada da qualidade existente no mercado.
- Análise de custos detalhada que defina o quanto de espessura a maior possa ser utilizada em blendas ternárias poliolefínicas, objetivando melhorar a propriedade de barreira comparativamente às embalagens comerciais existentes.
- Disponibilidade de linha de extrusão de filme tubular ao estado da arte, de porte fabril, que possibilite obtenção de filmes otimizados.
- Disponibilidade de recursos para caracterização ampliada dos filmes, permitindo discussões e conclusões mais assertivas. Dentre estas análises incluir as de soldabilidade, rasgo, impacto, coeficiente de fricção, etc.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, L. M.; TEIXEIRA, F.; FIDELIS, D. Embalagens Plásticas para Pet Food: Relação entre Qualidade e Proteção. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens Informativo**. São Paulo, ITAL, v. 23, n. 2, p. 1-2, jun. 2011.
- [2] ORRIS, E. Perfil do mercado pet brasileiro. Disponível em: <<https://profeltonorris.wordpress.com/2013/03/08/perfil-do-mercado-pet-brasileiro/>>. Acesso em: 6, jun. 2014.
- [3] YAMANAKA, E. S.; BARBOZA, R. A. B. Dossiê Técnico, Pet Food: alimentos convencionais e orgânicos. São Paulo, SBRT, p. 20, mai, 2011. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTQzMw>>. Acesso em: 26 nov. 2012.
- [4] DIETRICH, P. M. **Caracterização de Embalagens Multicamadas para uso em Pet Food**. Dissertação (Graduação em Engenharia Industrial Química - Universidade FEEVALE). Novo Hamburgo, 69 p., 2009.
- [5] OLIVEIRA, L. M.; JESUS JR, I. A. Desempenho e Conveniência na Embalagem Plástica para Pet Food. *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, 2005. **Desempenho e Conveniência na Embalagem Plástica para Pet Food**. Águas de Lindóia: ITAL, p. 1217-1218, 2005.
- [6] 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, p. 179-189, 2002.
- [7] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; *et al.* Embalagens com atmosfera modificada. Campinas: CETEA/ITAL, cap. 2, p.20, 1996.
- [8] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. Permeação em embalagens poliméricas. Campinas: UNICAMP, Tabela 5, 2003.
- [9] KROHN, J.V.; TODD, W.G.; CULTER, J.D. TAPPI Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings. "Optimizing Barrier Performance of Multi-Layer Polyethylene Films". Nashville, TN, 1998.
- [10] PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker, 542 p., 2000.
- [11] BENHAM, E.; MACDANIEL, M.; Ethylene Polymers – HDPE; Encyclopedia of Polymer Science and Technology. *In*: MATYJASZEWSKI, K. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 2, p. 382-412, 2014.
- [12] MARASCHIN, N. Norma. Ethylene Polymers – LDPE; Encyclopedia of Polymer Science and Technology. *In*: MATYJASZEWSKI, K. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 2, p. 412–441, 2014,

- [13] SIMPSON, D. M.; VAUGHAN, G. A. Ethylene Polymers – LLDPE. *In*: MATYJASZEWSKI, K. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 2, p. 441-482, 2014.
- [14] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7. ed. Wobum: Butterworth-Heinemann, 920 p., 1999.
- [15] MIKITAIEV, A. K.; LIGIDOV, M. Kh.; ZAIKOV, G. E.; **Polymers, polymer blends, polymer composites, and filled polymers : synthesis, properties, application**; ISBN: 978-1-60876-238-5 (E-Book); 2006.
- [16] HARPER, C. A. Thermoplastics. **Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance**. New York: McGraw-Hill Professional, p. 48-164, 2006.
- [17] SALAZAR, J. M.; CUESTA, M. S.; PLANS, J. On Phase-Separation in High-Density and Low Density Polyethylene Blends. 1. Melting-Point Depression Analysis. **Polymer**, Amsterdam, v. 32, n. 6, p. 2984–2988, fev. 1991.
- [18] MINICK, J.; MOET, A.; BAER, E. Morphology of HDPE/LDPE Blends with Different Thermal Histories. **Polymer**, Amsterdam, v. 36, n. 10, p.1923-1932, mai. 1995.
- [19] GALANTE, M. J.; MANDELKERN, L.; ALAMO, R. G. The crystallization of blends of different types of polyethylene: The role of crystallization conditions. **Polymer**, Amsterdam, v. 39, n. 21, p. 5105-5119, out. 1998.
- [20] HAGE JR, E.; PESSAN, L. A. **Blendas Poliméricas**. Apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos. Módulo 8, UFSCAR: São Carlos, 2002.
- [21] OLABIS, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-Polymer Miscibility**. New York: Academic Press, 370 p., 1979.
- [22] UTRACKI, L. A.; VERLAG, C. H. **Polymer alloys and blends: Thermodynamics and Rheology**. Munich: Carl Hanser Verlag, 356 p., 1990.
- [23] PAUL, D. H.; SPERLING, L. H. **Multicomponent Polymer Material**. Washington: American Chemical Society, 354 p., 1986.
- [24] MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2. ed. New York: Springer Verlag, 908 p., 2006.
- [25] LO, C.; SEIFERT, S.; THIYAGARAJAN, P. *et al.* Phase Behavior of Semicrystalline Polymer Blends. **Polymer**, Amsterdam, v. 45, n.11, p. 3671-3679, mai. 2004.
- [26] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends**. New York: John Wiley & Sons, v. 2, p.1224, 2000.

- [27] FAN, Z. G. J.; WILLIAMS, M. C.; CHOI, P. A Molecular Dynamics Study of the Effects of Branching Characteristics of LDPE on its Miscibility with HDPE. **Polymer**, Amsterdam, v. 43, n. 4, p. 1497-1502, fev. 2002.
- [28] VALENZA, A.; LA MANTIA, F. P.; ACIEMO, D. Rheological characteristics of blends of isotactic polypropylene with high density polyethylene. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 20, n. 7, p. 727-721, fev. 1984.
- [29] DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; SENTMA AT, M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends: Effects of production technology of LLDPE. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Shanghai, v. 46, n. 16, p. 1669–1683, ago. 2008.
- [30] FUJIYAMA, M.; KAWASAKI, Y. J. Rheological properties of polypropylene/high-density polyethylene blend melts: capillary flow properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 42, n. 2, p. 467-480, jan. 1991.
- [31] DUMOULIN, M. M.; UTRACKI, L. A.; CARREAU, P. J.; Two-Phase Polymer Systems. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Shanghai, v. 31, n. 1, p. 297, jan. 1993.
- [32] BAINS, M.; BALKE, S. T.; BECK, D. *et al.* The compatibility of linear low density polyethylene-polypropylene blends: viscosity ratio plots. **Polymer Engineering Science**, New York, v. 34, n. 16, p. 1260-1268, ago. 1994.
- [33] LIANG, J. Z.; NESS, J. N. Investigation on the Melt Flow Properties of Polyethylene and Polypropylene Blends: Polymer Testing. **Elsevier Science**, Amsterdam, n. 16, p. 379-389, fev. 1997.
- [34] CAMPOY, I.; ARRIBAS, J. M.; ZAPORTA, M. A. *et al.* Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 31, n. 5, p. 475-480, mar. 1995.
- [35] PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLACK, M. *et al.* Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene. **Polymer**, Amsterdam, v. 41, n. 18, p. 6813-6824, ago. 2000.
- [36] HUSSEIN, I. A.; WILLIAMS, M. C. Rheological study of heterogeneities in melt blends of ZN-LLDPE and LDPE: influence of M_w and comonomer type, and implications for miscibility. **Rheologica Acta**, Berlin, v. 43, n. 6, p. 602-614, dez. 2004.
- [37] AJJI, A.; UTRACKI, L. A. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer Engineering Science**, New York, v. 36, n. 12, p. 1574, jun. 1996.
- [38] AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole Ltda, 308 p.
- [39] WANG, D.; XIE, X. Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization. **Polymer**, Amsterdam, v. 47, n. 23, p.785-786, out. 2006.

- [40] SANCHEZ, A.; ROSALES, C.; LAREDO, E. *et al.* Compatibility Studies in Binary Blends of PA6 and ULDPE-graft-DEM. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 202, n. 11, p. 2461-2478, nov. 2001.
- [41] GUO, H. F.; PACKIRISAMY, S.; MANI, R. S. *et al.* Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends. **Polymer**, Amsterdam, v. 39, n. 12, p. 2495-2505, mai. 1998.
- [42] MURPHY, J. **Additives for Plastics**. 2. ed. New York: 500 p., 2001.
- [43] BRASIL. Resolução RDC N°17, de 17 de Março de 2008. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Diário Oficial da União. Poder Executivo. Brasília, 18 mar. 2008. Disponível em: < www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/embalagens.htm>. Acesso em: 25 nov. 2014.
- [44] FÖLDES, E.; SZIGETI-ERDEI, A. Migration of additives in polymers. **Journal Vinyl Additive Technol**, New York, v. 3, n. 2, p. 220-224, set. 1997.
- [45] MASSEY, Liesl K. **Permeability properties of plastics and elastomers: A guide to packaging and barrier materials**. 2. ed. New York: Plastic design library, 550 p., 2003.
- [46] SINGH, P.; SAENGERLAUB, S.; WANI, A. A. *et al.* Role of plastics additives for food packaging. **Pigment & Resin Technology**, Bingley, v. 41, n. 6, p. 368-379, jun. 2012.
- [47] VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BEEST, M. *et al.* Development in the active packaging of foods. **Trends Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 10, n. 3, p. 77-86, mar. 1990.
- [48] WILLIAMSON, C. J. **The Development of Plastics**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 120 p., 1994.
- [49] RAM, A. **Fundamentals of Polymer Engineering**. New York: Springer Verlag, 237 p., 2013.
- [50] ZHOU, Z.; WANG, S. F.; LU, L. *et al.* Isothermal crystallisation kinetics of polypropylene with silane functionalized multi walled carbon nanotubes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Shanghai, v. 45, n. 13, p. 1616-1624, jan. 2007.
- [51] TANG, J.; WANG, Y.; LIU, H. *et al.* Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. **Polymer**, Amsterdam, v. 45, n. 7, p. 2081-2091, mar. 2004.
- [52] MOHMEYER, N.; BEHRENDT, N.; ZHANG, X. Q. *et al.* Additives to improve the electret properties of isotactic polypropylene. **Polymer**, Amsterdam, v. 48, n. 6, p. 1612-1619, mar. 2007.
- [53] ZHANG, Y. F.; XIN, Z. Isothermal crystallization behaviours of isotactic polypropylene nucleated with a/b compounding nucleating agents. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Shanghai, v. 45, n. 5, p. 590-596, jan. 2007.

- [54] NAGARAJAN, K.; LEVON, K.; MYSESON, A. S. Nucleating agents in polypropylene. **Journal Thermal Anal. Calorimetry**, Budapest, v. 59, n. 2, p. 497-508, jun. 2000.
- [55] BLOMENHOFER, M.; GANZLEBEN, S.; HANFT, D. *et al.* Designer nucleating agents for polypropylene. **Macromolecules**, Washington, v. 38, n. 9, p. 3688-3695, abri. 2005.
- [56] DONG, T.; KAI, W.; PAN, P. *et al.* Effects of host-guest stoichiometry of α -cyclodextrin-aliphatic polyester inclusion complexes and molecular weight of guest polymer on the crystallisation behaviour of aliphatic polyesters. **Macromolecules**, Washington, v. 40, n. 20, p. 7244-7251, set. 2007.
- [57] XU, T.; LEI, H.; XIE, C. S. The effect of nucleating agents on the crystalline morphology of polypropylene (PP). **Materials and Design**, Amsterdam, v. 24, n. 5, p. 227-230, abr. 2003.
- [58] <http://www.specialchem4polymers.com/tc/polyolefin-nucleators/index.aspx?id=principle&q=POLYOLEFIN> NUCLEATORS PRINCIPLE. Acesso em 01 de fevereiro de 2016.
- [59] LI, C.; ISSHIKI, N.; SAITO, H. *et al.* Nucleation effect of inclusion complexes with different polyolefin as guest molecules on the crystallization of polypropylene. **Journal Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 115, n. 2, p. 1098-1104, jan. 2010.
- [60] GILES JR., H. F.; WAGNER JR., John R.; III MOUNT, Eldridge M. **Extrusion: the definitive processing guide and handbook**. Norwich: William Andrew, 576 p., 2005.
- [61] GILES JR., H. F.; WAGNER JR, J. R.; III MOUNT, E. M. R. Flat Sheet and Film Die Operation and Maintenance. **Extrusion: The Definitive Processing guide and handbook**. Norwich: William Andrew, p. 470-476, 2005.
- [62] GILES JR., H. F.; WAGNER JR, J. R.; III MOUNT, E. M. R. Advances in Gauge Measurement Techniques for Flat die Extrusion. **Extrusion: The Definitive Processing guide and handbook**. Norwich: William Andrew, p. 452-469, 2005.
- [63] EMBLETON, B.; AXELROD, S.; On-Line Product Quality Measurement for Continuous Sheet Processes; *In*: ANTEC, 58. **On-Line Product Quality Measurement for Continuous Sheet Processes**. Orlando: Society of Plastics Engineers. p. 357, 2000.
- [64] DI GIACOMO, J. D. Advanced Technology: Flame Plasma Surface Treating System.: Flynn Burner Corporation Online, Mooresville, mai. 2015. Disponível em: <<http://www.flynnburner.com/content/flame-plasma-surface-treating-system>>. Acesso em: 26 jun. 2015.
- [65] GILES JR., H. F.; WAGNER JR, J. R.; III MOUNT, E. M. R. Extrusion Applications. **Extrusion: The Definitive Processing guide and handbook**. Norwich: William Andrew, p. 435-451, 2005.
- [66] FEIERTAG, B. A. Air Entrainment in Plastic Film Handling and Winding-The State of the Art. *In*: ANTEC Conference Proceeding, 1, 1999. **Air Entrainment in Plastic Film Handling and Winding-The State of the Art**. New York: SPE, p. 283-303, 1999.

- [67] BURMANN, G.; FISHER, P.; WORTBERG, J. Distribuidor circular promove a distribuição de camadas uniformes co-extrudadas. *Plástico Industrial*, n. 163. mar. 2012. Disponível em: <http://www.arandanet.com.br/midiaonline/plastico_industrial/2012/marco/index.html>. Acesso em: 06 ago. 2012.
- [68] FERREIRA, R. L. R.; **Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes de Polietilenos Produzidos pelo Processo de Extrusão Tubular**; Dissertação (Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia – área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade UFRGS), Porto Alegre, 120 p., 2012.
- [69] ROMAN, Ademar. **Transformação do Polietileno: PEBD**. São Paulo: Érica Ltda, 266 p., 2000.
- [70] CANTOR, Kirk. **Blown film extrusion: an introduction**. Munich: Carl Hanser Verlag, 165 p., 2006.
- [71] RAUWENDAAL, Chris. **Understanding Extrusion**. 2. ed. Ohio: 231 p., 2010.
- [72] KWACK, T. H. Processing Variables and the Scaling Parameters in Blown Film Extrusion. *In: ANTEC Conference Proceeding, 1999. Processing Variables and the Scaling Parameters in Blown Film Extrusion*. New York: SPE, p. 401-404, 1999.
- [73] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 4 th. ed. Munich: Hanser, 777 p., 2001.
- [74] MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. 2. ed. México: Limusa Wiley, 686 p., 2005.
- [75] ANTONY, J.; KATE, M.; FRANGOU, A. A strategic methodology to the use of advanced statistical quality improvement techniques. **The TQM Magazine**, Bingley, v. 10, n. 3, p. 169-176, set. 1998.
- [76] COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, Madison, v. 35, n. 1, p. 1-12, fev. 1993.
- [77] STEINBERG, M. D.; HUNTER, W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, Madison, v. 26, n. 2, p. 71-130, mai 1984.
- [78] SARABIA, L. A.; ORTIZ, M. C. Response Surface Methodology. *In: BROWN, S. D.; TAULER, R.; WALCZAK, B. Comprehensive Technometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*. Amsterdam: Elsevier, p. 346-389, 2009.
- [79] MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 704 p., 2009.
- [80] WERKEMA, C.; WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Análise de regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo**. Belo Horizonte: Werkema, 289 p., 2006.

- [81] SHASTRI, R. Plastics Testing; Modern Plastics. *In*: HARPER, C.A. **Modern Plastics Handbook**. Lutherville: McGraw-Hill, p. 1-94, 2000.
- [82] ASTM D6988 – 08: Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens; 2008.
- [83] ABNT NBR 15560 - 1: Filmes Plásticos Agrícolas para Cultivo Protegido – Parte 1: Cobertura de Estufas, 2008.
- [84] ASTM D570 – 98 e1: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics; 2010.
- [85] ASTM E1870-11: Standard Test Method for Odor and Taste Transfer from Polymeric Packaging Film, 2011.
- [86] ASTM F1927-14: Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector; 2014.
- [87] ASTM D882 – 12: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting; 2012.
- [88] TRONE, J. L. Processing Thermoplastic Composites. *In*: PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. 2 ed. Tonbridge: Springer Science, p. 525-554, 1998.
- [89] ASTM D3418 – 12: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers By Differential Scanning Calorimetry; 2012.
- [90] QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. **Polímeros**. São Carlos, v. 15, n. 4, p. 281-288, nov. 2005.
- [91] ROE, R.; *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press: New York, p. 352, 2000.
- [92] HALASA, A. F.; WATHEN, G. D.; HSU, W. L. *et al.* Relationship between interchain spacing of amorphous polymer and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 43, n. 1, p. 183-190, jul. 1991.
- [93] ASTM E2387 – 11; Standard Practice for Goniometric Optical Scatter Measurements; 2011.
- [94] ASTM D1238 – 10: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer; 2010.
- [95] ASTM D2457 – 97: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics; 1997.

- [96] FELIX, J. S.; MANZOLI, J. E.; PADULA, M. *et al.* Embalagem plástica contendo poliamida 6 para produtos cárneos e queijos: migração de caprolactama e efeito da irradiação. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 19, n. 3, p. 361-370, jul. 2008.
- [97] SOUZA, R. R.; FERREIRA, R. L. R.; FAGUNDES, E. C. M.; SANTANA, R. M. C.; **Influência do Teor de PEAD nas Propriedades Termomecânicas de Blendas Ternárias Poliolefinicas**; CBECiMat 2014, Cuiabá – Brasil; p. 7027 – 7034; ISSN 2175-1781; Nov-2014
- [98] FURUKAWA, T.; SATO, H.; KITA, Y.; MATSUKAWA, K.; YAMAGUCHI, H.; OCHIAI, S.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry; **Polymer Journal**, Japan, v. 38, No. 11, p. 1127 – 1136, 2006.
- [99] FERREIRA, R. L. R.; GIROTTO, N.; SALLES, C. A. *et al.* Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes Tubulares de PEBD. *In: Simpósio Argentino de Polímeros*, 9, 2011. **Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes Tubulares de PEBD**. Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur, P. 18-23, 2011.
- [100] FERREIRA, R. L. R. Assegurando Qualidade na Produção de Geomembranas de PEAD. **Revista Engenharia**, São Paulo, v. 559, p. 136-137, jun. 2003.
- [101] FERREIRA, R. L. R.; REMPEL, F. **Ferramentas da Qualidade Aplicadas para Avaliação da Melhoria da Distribuição de Espessura em Filmes Tubulares**. Sapucaia do Sul, Dissertação (Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial). Instituto Federal sul-rio-grandense Campus Sapucaia do Sul. 83 p., 2007.
- [102] FERREIRA, R. L. R.; SANTOS, B.; KONARZEWSKI, V. H. C. *et al.* Avaliação da Correlação de Estrutura e Propriedades de Filmes Biorientados de PEBD. *In: Congreso Internacional de Materiales*, 6, 2011. **Avaliação da Correlação de Estrutura e Propriedades de Filmes Biorientados de PEBD**. Bogotá: Universidad de Los Andes, 2011.
- [103] GAJDOS, J.; GALIC, K.; KURTANJEK, Z.; COKOVIC, N. Material Properties Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging, **Polymer Testing**, Zagreb, v. 20, p. 49 – 57, 2001.

- [104] REZENDE, C. A. **Blendas de Nylon-6 com Polietileno e Polipropileno para Fabricação de Fibras Têxteis**. Dissertação (Bacharelado em Química). Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química – Departamento de Físico-Química. Campinas, 122 p., 2004.