



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



# Determinação da influência dos parâmetros de extrusão na reologia e propriedades mecânicas de resinas PEAD

DEQUI  
Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

UFRGS



## Sumário

Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas .....	vii
Lista de Símbolos .....	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas .....	ix
1. Introdução .....	1
2. Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 Polietileno de Alta Densidade .....	2
2.1.1 Propriedades do PEAD.....	2
2.1.2 Aplicações do PEAD .....	5
2.1.3 Reologia do PEAD. ....	5
2.1.4 Degradação do PEAD.....	7
2.2 Extrusão.....	8
2.2.1 Energia Específica .....	9
2.2.2 Válvula de Estrangulamento.....	11
2.2.3 Temperatura da massa polimérica .....	11
2.2.4 Carga ou Taxa de alimentação.....	12
2.2.5 Velocidade de rotação das roscas .....	12
2.2.6 Teor de Oxigênio .....	12
2.3 Revisão Bibliográfica .....	13
3. Materiais e Métodos .....	15
3.1 Seleção dos materiais e parâmetros a serem analisados.....	15
3.2 Sistemas de extrusão .....	15
3.3 Levantamento de dados e realização de testes .....	16
4. Resultados e Discussão .....	21
4.1 Análise de dados históricos.....	21
4.2 Testes de extrusão .....	25
4.2.1 Efeito da Energia Específica sobre o $\Delta MFR_{p-G}$ .....	27
4.2.2 Efeito da Energia Específica sobre a Viscosidade .....	28
4.2.3 Efeito da Energia Específica sobre a Resistência ao Impacto Izod .....	31
4.2.4 Efeito da Energia Específica sobre a Resistência à Tração.....	32
5. Conclusões .....	35
6. Referências .....	36

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, pela orientação em todas as etapas deste trabalho e também pelos conhecimentos transmitidos.

À Braskem S.A pela oportunidade; em especial às Engenharia de Produção, Processo e Produto e à Operação da PE5 Slurry, que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS.

## Resumo

Dentro os diferentes tipos de resinas plásticas disponíveis no mercado, o polietileno de alta densidade (PEAD) é certamente uma das mais notórias. Seu relativo baixo custo, boa processabilidade, propriedades versáteis e fácil reciclagem são algumas das razões que justificam tamanha popularidade e aplicabilidade.

Dentro da indústria de PEAD, algumas etapas são de fundamental importância para se garantir a qualidade do produto: a determinação dos métodos de processamento envolvendo um particular tipo de PEAD, a definição de variáveis de processo e a previsão de propriedades físicas e mecânicas finais, podem ser listadas como algumas das principais. Além disso, tais práticas estão comumente ligadas à taxa de fluidez do polímero.

A taxa de fluidez (IF ou MFR) é medido através de testes padronizados e espera-se que esta propriedade seja afetada pela temperatura do material e pela taxa de cisalhamento. Tais variações na condição de processamento podem ser aplicadas durante a extrusão do polímero. Portanto, este trabalho tem como objetivo verificar a influência da variação das condições de extrusão - em especial, da energia específica (EE) aplicada à resina -, no MFR final do PEAD, bem como nas características reológicas como viscosidade e polidispersividade, e mecânicas (resistência à tração e ao impacto) do produto final.

Assim, verificou-se que o aumento na energia específica aplicada durante à granulação praticamente não influenciou os valores de  $\Delta MFR_{P-G}$  (MFR do pó – MFR granulado) e resistência ao impacto Izod à  $-20^{\circ}\text{C}$ , acarretou a um aumento significativo na temperatura de massa da resina e resultou na diminuição da pressão de massa da resina, dos valores de viscosidade, viscosidade zero e polidispersividade, além da diminuição da resistência à tração das amostras.

Palavras-chave: PEAD; extrusão; taxa de fluidez; energia específica; reologia.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de uma extrusora [25].....	9
Figura 2 - Curva de $\Delta$ MFR pó - granulado versus energia específica [26].....	10
Figura 3 - Representação esquemático do plastômetro utilizado nas análises de MFR [29]. .	18
Figura 4 – Máquina de ensaio Izod: CEAST® Resil Impactor Izod. ....	18
Figura 5 - Corpo-de-prova teste de resistência ao impacto Izod. ....	18
Figura 6 - Máquina de ensaio de tração Instron 5581. ....	19
Figura 7 - Corpo-de-prova teste de resistência ao Impacto Izod [30]. ....	19
Figura 8 - Reômetro rotacional - TA Instruments modelo ARES-G2 [31].....	20
Figura 9 - $\Delta$ MFR <sub>P-G</sub> para grade $\alpha$ nas Extrusora A/B, C e D.....	22
Figura 10 - $\Delta$ MFR <sub>P-G</sub> para grades $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ na Extrusora D.....	23
Figura 11 - Efeito da energia específica na temperatura e pressão de massa.....	27
Figura 12 - Efeito da energia específica no $\Delta$ MFR <sub>P-G</sub> . ....	28
Figura 13 - Testes de varredura de frequência para grade $\alpha$ . ....	28
Figura 14 - Testes de varredura de frequência para grade $\beta$ . ....	29
Figura 15 - Testes de resistência ao impacto Izod. ....	31
Figura 16 - Resultados testes de tensão/alongamento no escoamento/ruptura.....	32
Figura 17 - Curvas de tensão versus deformação.....	33
Figura 18 - Corpo de prova <i>grade</i> $\alpha$ /Extrusora D rompido teste de resistência à tração. ....	34

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD [6].....	3
Tabela 2 - Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do PE [6].....	4
Tabela 3 - Dados das resinas PEAD Alfa, Beta e Gama.....	15
Tabela 4 - Matriz de testes .....	17
Tabela 5 - Especificações de MFR para resinas $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ .....	21
Tabela 6 - Análise ANOVA da influência da extrusora no $\Delta MFR_{P-G}$ .....	22
Tabela 7 - Análise ANOVA da influência do grade no $\Delta MFR_{P-G}$ .....	24
Tabela 8- Parâmetros de granulação e resultados dos testes mecânicos/reológicos para os lotes analisados.....	26
Tabela 9 - Valores de viscosidade zero e polidispersividade para os grades $\alpha$ (extrusora D e C) e $\beta$ (extrusora D e A/B). .....	30

## Lista de Símbolos

$\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  – Delta MFR entre pó e granulado

$\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  – Delta MFR entre Reator 1 e Reator 2

$\bar{M}_w$  – Massa molar média

A - Área transversal do pistão do plastômetro

L - Comprimento do capilar da matriz da extrusora

$\rho_m$  - Densidade do Fundido

$D_r$  – Diâmetro da rosca da extrusora

D - Diâmetro do capilar da matriz da extrusora

l - Distância percorrida pela amostra

G – Módulo de rigidez

$G'$  – Módulo de armazenamento

$G''$  – Módulo de perda

M – Massa da amostra

$T_A$  – Taxa de alimentação

t – Tempo de residência

N – Velocidade da rosca

$\eta$  – Viscosidade

## Lista de Abreviaturas e Siglas

EE – Energia Específica

IF – Taxa de fluidez

MFR – *Melt Flow Rate*

OIT – *Oxidative Induction Time*

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PI - Polidispersividade

## 1. Introdução

Sendo responsável por 40 % e 43 % da demanda mundial e nacional de termoplásticos, respectivamente, o polietileno vivenciou um aumento no volume e na qualidade de produção nos últimos anos, gerando uma maior oferta e variedade de *grades* com melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. Um dos principais tipos de polietileno disponíveis no mercado é o PEAD (polietileno de alta densidade), introduzido comercialmente na década de 1950, hoje a terceira resina termoplástica mais usada pelas indústrias de transformação do mundo [1].

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo principalmente os processos de moldagem por sopro, extrusão e injeção. Sua aplicação final está diretamente vinculada às características reológicas, como viscosidade, e às propriedades mecânicas do produto final. Tais propriedades são atribuídas ao polímero não só através das condições de polimerização, mas também por meio do controle dos parâmetros de extrusão - tais como carga, energia específica, estrangulamento, teor de oxigênio, entre outros - aplicados durante o processo de granulação do pó.

Apesar do polietileno ser bem estudado e encontrar-se em uma fase de desenvolvimento maduro, é comum ainda existirem anormalidades, muitas vezes ligadas à produção, que causam imperfeições no produto final tais como desvios na taxa de fluidez com relação à especificação. Isto pode gerar problemas de desempenho e processabilidade na indústria de terceira geração da cadeia petroquímica que compra este polímero como matéria-prima. Assim, torna-se importante conhecer a capacidade de especificação do produto através da extrusão, ou seja, saber até que ponto é possível alterar variáveis durante o processo de extrusão de forma a garantir que a resina tenha suas propriedades reológicas e mecânicas dentro dos limites exigidos por especificação de *grade*.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos parâmetros de extrusão na especificação da taxa de fluidez do granulado final através da análise do  $\Delta$ MFR (MFR do pó que sai da reação diminuído do MFR do granulado final) em função da energia específica aplicada na extrusão para alguns *grades* de PEAD. Também serão avaliadas características mecânicas e reológicas de amostras correspondentes a valores extremos de energia específica aplicados no processo de extrusão, a fim de verificar seu impacto nestas propriedades.

## 2. Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

### 2.1 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno é um dos polímeros comerciais mais versáteis. Sua natureza semicristalina permite seu processamento numa longa faixa de temperaturas, onde a fase cristalina do polímero promove resistência, e a fase amorfa promove flexibilidade [2].

Dentre os inúmeros tipos de polietileno, o polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos mais utilizados. Este tipo de PE tem como particularidade sua polimerização em baixas pressões. Tal condição de processo é devida principalmente ao tipo de catalisador empregado: Ziegler-Natta, à base de tri etil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como o processo *Phillips*, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina, e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão, mas o catalisador Ziegler-Natta destaca-se como o mais amplamente empregado na indústria [3].

Com o emprego de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões entre 10 e 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti, os quais atuam como iniciadores e são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100°C. Industrialmente, a massa molar do polímero é mantida na faixa de 50.000 a 100.000 por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio atuando como terminador de reação [3].

#### 2.1.1 Propriedades do PEAD

O PEAD possui cadeia linear, com baixo teor de ramificações, sendo altamente cristalino (acima de 90%). Esse polímero contém menos de uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97g.cm<sup>-3</sup>. A massa molar média em número fica na faixa de 50.000 a 250.000 [4].

A linearidade das cadeias fazem com que a orientação, alinhamento e empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, permitindo que o PEAD alcance elevados valores de grau de cristalização e, conseqüentemente, apresente maior densidade que os demais tipos de polietileno. Além disso, devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as

fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD finos são translúcidos, sendo menos transparentes do que o PEBD, por exemplo [5].

As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 1. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molar do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias [3], o que justifica as amplas faixas de valores encontradas para algumas propriedades mecânicas, como módulo de tração e alongamento na ruptura (Tabela 1).

**Tabela 1 - Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD [6].**

Propriedades	Altamente Linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1MHz	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4
Resistividade superficial, Ω	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>
Resistividade volumétrica, Ω.m	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, Mpa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, Mpa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, Mpa	25 - 45	20 - 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza		
Brinell, Mpa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência ao cisalhamento, Mpa	20 - 38	20 - 36

A massa molar tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O PEAD de baixa massa molar é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de massa molar entre 80.000 e 1.200.000, típica

para PEAD, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, a massa molar também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixa massa molar são frágeis, porém com o aumento desta, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com massa molar na faixa de  $5 \times 10^5$  a  $10^6$  [6].

Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração. Os efeitos combinados da massa molar e das ramificações sobre as características mecânicas são mostrados na Tabela 2 para: PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados, PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta, e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das ramificações.

**Tabela 2 - Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do PE [6].**

Propriedades	PEAD Linear ~ 1 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos		PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos	
	Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,968	0,966	0,97	0,955	0,918	0,918
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento (%)	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	9	50	20	30	Não quebra	

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero [6].

O polietileno é inerte à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Em suas aplicações convencionais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. No entanto, certos aditivos podem ser agressivos [7].

### 2.1.2 Aplicações do PEAD

Quanto à sua aplicação, o PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes, bandejas para pintura, brinquedos, tampas para garrafas e potes, engradados, caixas d'água, entre outros. Já pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos que requeiram que seus recipientes possuam alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao *stress cracking*, termo ainda sem tradução adequada em português, o qual se refere ao surgimento de fissuras no produto em consequência do contato com determinados tipos de fluidos [8]. Exemplos de produtos que requerem elevada ESCR (*environmental stress cracking resistance*) incluem embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, redes para embalagem de frutas, sacos para lixo e sacolas de supermercados [9].

### 2.1.3 Reologia do PEAD.

Reologia é o estudo do comportamento deformacional e do escoamento de matéria submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Propriedades reológicas podem ser medidas continuamente conforme o material é submetido a mudanças de temperatura, passando de um estado amorfo a um cristalino, fundido a sólido, e vice-versa [10].

O polietileno é classificado como um material viscoelástico. As características reológicas da resina de PE determinam quais técnicas de processamento são aplicáveis, e assim, o range de produtos que podem ser produzidos a partir dela. A relação entre estrutura e comportamento reológico é fundamental no desenvolvimento de novos *grades* [11].

Dentre as propriedades reológicas, viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento polimérico durante processamento, uma vez que a maioria dos processos de transformação envolvem escoamento sob cisalhamento [12].

O PEAD fundido apresenta comportamento de fluido não-Newtoniano pseudoplástico, ou seja, tem sua viscosidade diminuída conforme se aumenta a taxa de deformação. Testes de varredura de frequências podem ser utilizados para se estimar a intensidade com a qual a viscosidade varia com a taxa de deformação [13]. Esta relação é importante na determinação da necessidade energética do processo e na previsão de fenômenos como inchamento do polímero na saída de matrizes durante processos de extrusão [10].

Outro parâmetro amplamente utilizado na indústria, e foco deste trabalho, é a taxa de fluidez (MFR). Na indústria de poliolefinas, a taxa de fluidez tem sido empregada por ambos, fornecedores de resina e usuários finais, como um indicador que reflete parcialmente algumas propriedades intrínsecas da resina. A taxa de fluidez (MFR) é definida como a massa de polímero, em gramas, que flui em dez minutos através de um tubo capilar com diâmetro e comprimento específicos, pela aplicação de uma pressão através de pesos gravimétricos em temperaturas pré-determinadas [14]. A partir da unidade de medida do MFR  $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$  observa-se que este parâmetro é relacionado à fluidez do polímero fundido [15].

Os métodos padronizados mais comumente utilizados na determinação do MFR requerem, como condições de teste, carga e temperatura pré-determinadas, sendo 2,16kg e 190°C os valores normalmente utilizados para o PEAD [15]. Assim, para a determinação do MFR realiza-se a pesagem da amostra durante um intervalo de tempo e apresenta-se os resultados em  $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$ . Sendo  $M$  a massa de amostra coletada em gramas e  $t$  o tempo medido em segundos, obtém-se a relação expressa pela Equação (1):

$$MFR = \left(\frac{M}{t}\right) 600 \quad (1)$$

a qual pode ser reescrita como:

$$MFR = \left(\frac{Al\rho_m}{t}\right) 600 \quad (2)$$

onde  $A$  é a área transversal da barra utilizada como carga ( $\text{cm}^2$ ),  $l$  é a distância percorrida pelo pistão (cm) e  $\rho_m$  é a densidade do fundido ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [15].

Como as condições específicas de escoamento (como distribuição de taxas de deformação na região de escoamento) durante a medida do MFR dependem tanto as condições utilizadas (peso e temperatura), como da reologia da amostra e, além disso, variam com o tempo, este parâmetro não é considerado uma propriedade reológica propriamente dita. No entanto, a taxa de fluidez representa uma alternativa rápida e de baixo custo para se

obter informações sobre a processabilidade de resinas poliméricas, já que a medição da viscosidade do fundido é mais demorada e requer equipamentos mais custosos para sua medição [16] [17].

#### 2.1.4 Degradação do PEAD

O polietileno é convertido em material de embalagens e outras aplicações através de processos térmicos como a extrusão, injeção, sopro, entre outros. Um importante pré-requisito exigido na aplicação do PE como base destas aplicações finais é que não haja a emissão de substâncias que interfiram com, por exemplo, o produto a ser embalado, evitando a geração de cheiros e gostos indesejáveis [18]. Além disso, é essencial que as características físicas e mecânicas do material final permaneçam constantes e dentro das especificações, evitando problemas de desempenho do produto. Assim, a fim de preencher os requerimentos exigidos por sua aplicação final, torna-se de fundamental importância evitar a degradação do polímero durante seu processamento térmico.

A degradação do polietileno pode ocorrer durante o tempo decorrido entre sua produção e seu uso final. A degradação durante processamento pode ocorrer em maior ou menor intensidade, dependendo da quantidade e da qualidade dos estabilizantes e aditivos adicionados durante a polimerização [19].

Durante seu processamento, o PE pode sofrer principalmente com degradação térmica, mecânica e/ou química. Quando estes processos ocorrem simultaneamente a degradação passa a ser chamada de degradação termo-oxidativa. Os principais fenômenos que podem ocorrer durante a degradação termo-oxidativa do PE são conhecidos como cisão de cadeia (*chain scission*) e reticulação, os quais geram diminuição e aumento da massa molar média do polímero, respectivamente. Ambos fenômenos alteram o comportamento reológico e propriedades mecânicas do polímero [20].

De acordo com a literatura, o mecanismo de degradação termo-oxidativa do polietileno envolve a formação de radicais alquila através do rompimento de ligações covalentes da cadeia polimérica, seguido pela reação com oxigênio para formar hidroperóxidos em uma reação em cadeia. Tal reação se deve tanto à presença de oxigênio, quanto às altas temperaturas, ditas a partir de 290 - 300°C [21]. Assim, identifica-se o fenômeno de degradação do polímero através da observação de um incremento ou redução radical na taxa

de fluidez (fenômenos de cisão e reticulação de cadeia, respectivamente), devidos a alterações na viscosidade do material, ambos efeitos relacionados à modificação na estrutura da cadeia polimérica pela reação de degradação [22].

## 2.2 Extrusão

Extrusão é um método de processamento muito utilizado, por inúmeros segmentos industriais. Esta técnica é particularmente útil quando meios térmicos e mecânicos são necessários para se obter um produto uniforme processado em operação contínua, tais como metais, cerâmicas, alimentos e resina plásticas [23].

Polímeros são processados sob condições de elevado cisalhamento, e assim, o aumento de temperatura devido a dissipação viscosa tem importância significativa na indústria de processamento de polímeros [24].

No processo Slurry, o pó formado que sai dos reatores após a polimerização recebe uma carga de aditivos para estabilização na etapa de aditivação na área dos silos. Após essa etapa, o pó já aditivado é transferido para a extrusão, onde é fundido e cortado em formato de grânulos (*pellets*).

O processo de extrusão tem como objetivos: transformar o pó em *pellets* para facilitar o processamento pelo cliente; homogeneizar as frações de alta e baixa massa molar que compõem o material; incorporar os aditivos; e processar o polímero formado na polimerização a fim de atingir as especificações e propriedades desejadas. Este último é obtido através do alinhamento das cadeias poliméricas durante a passagem da massa fundida pela matriz e pela quebra das moléculas de maior massa molar em função da energia transferida ao material e da temperatura à que este está submetido, aumentando o MFR do produto final.

Na Figura 1 tem-se a representação esquemática de uma extrusora. Neste esquema podemos verificar a presença dos principais elementos de interesse: Funil de alimentação, por onde é alimentada a resina na extrusora; Rosca, a qual é responsável pela homogeneização, fusão e transporte da resina; Matriz, responsável pela formação dos “espaguete” de polímero que posteriormente serão cortados e formarão os *pellets* a serem vendidos; Filtro, o qual impede que cheguem à matriz quais quer resíduos ou impurezas, tais como pedaços de metais, que possam comprometer a integridade desta; Zonas de aquecimento localizadas junto à carcaça da extrusora e responsáveis pelo aquecimento inicial da resina e posterior

manutenção da temperatura, atuando em conjunto com a Camisa de refrigeração nesta segunda tarefa; Válvula de estrangulamento localizada logo após a seção de compressão e responsável por restringir o fluxo do material antes da seção de dosagem, aumentando o tempo de residência da resina dentro da extrusora; por último, temos a máquina de corte ou Granulador, responsável por cortar o polímero que sai da matriz na forma de *pellets* os quais posteriormente serão ensacados e vendidos.

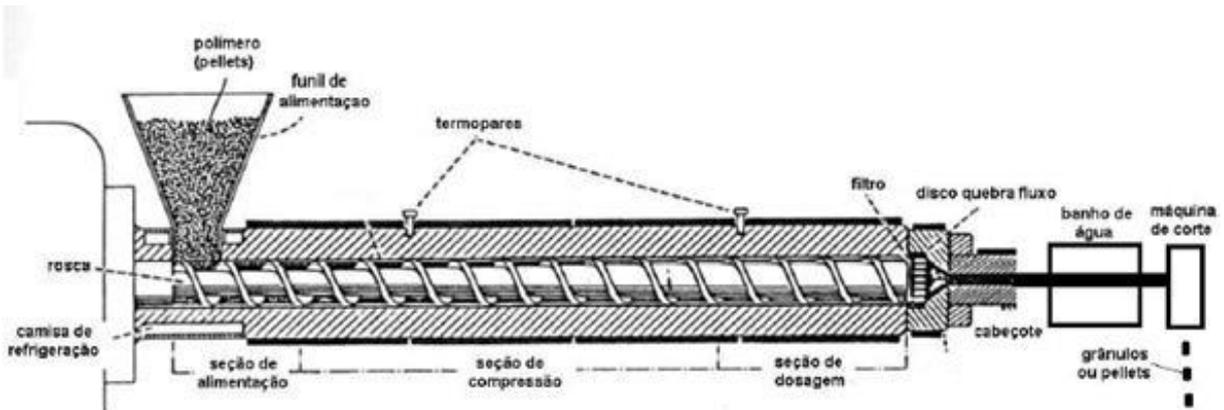


Figura 1 - Esquema de uma extrusora [25].

No controle do processo de extrusão variáveis como energia específica, estrangulamento, carga (taxa de alimentação), temperatura da massa polimérica, velocidade de rotação das roscas e teor de oxigênio no funil são as variáveis que determinarão as propriedades finais do produto.

### 2.2.1 Energia Específica

A energia específica aplicada no processo de extrusão é calculada pela razão entre a potência consumida pelo motor da extrusora (kW) e a carga da mesma (ton/h). A importância do controle de energia específica está relacionada com a otimização da homogeneização da resina, sem que haja degradação desta. Na Figura 2 está representado o comportamento do  $\Delta\text{MFR} - \text{MFR}$  do pó que sai do reator diminuído do valor de MFR obtido no grão final que sai da extrusora – com o aumento da energia específica [26].

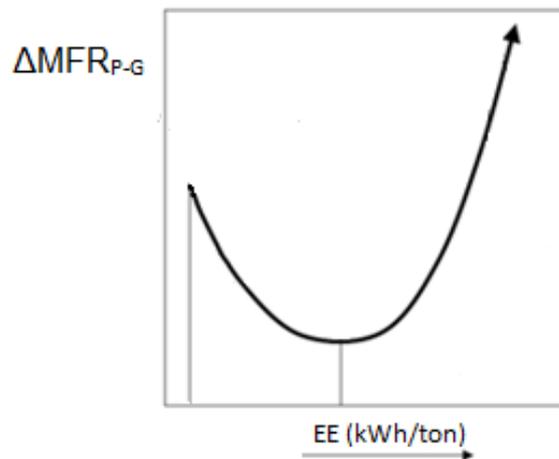


Figura 2 - Curva de  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  versus energia específica [26].

Cada material tem um tempo de residência na extrusora ideal que depende do tipo da máquina na qual este fica submetido ao trabalho mecânico de homogeneização e cisalhamento. O tempo de residência ideal depende também da energia específica transferida ao material através das roscas. Assim, o aumento do estrangulamento (fechamento da válvula de estrangulamento localizada após a rosca) para cargas maiores, a fim de se aumentar o tempo de residência e enchimento da máquina, é feito para compensar a não linearidade da curva EE x carga.

A energia necessária ao processo da extrusão é fornecida ao polímero de duas formas: transferência de calor obtido do aquecimento do cilindro ou da rosca (10%); e trabalho mecânico (cisalhamento) por rotação da rosca (90%). Características do polímero que fundamentam seu processamento por extrusão são: baixa condutividade térmica – dificultando seu aquecimento por simples condução de calor - e alta viscosidade - permitindo aquecimento através da dissipação de trabalho mecânico [27].

Se ocorrer uma transferência de energia acima da recomendada para o produto, ocorrerá uma maior quebra ou reticulação das cadeias de alta e baixa massa molar, respectivamente, modificando as características do produto. Dependendo do grau de degradação, o produto poderá apresentar diferente distribuição de massa molar, MFR mais alto (pela quebra das cadeias de alta massa molar, responsáveis pelo baixo MFR), perda de propriedades mecânicas, alteração na coloração, maior consumo de aditivos pela temperatura excessiva gerada no cisalhamento e geração de *pellets* de cor acinzentada, denominados na indústria de queimados.

### 2.2.2 Válvula de Estrangulamento

A abertura da válvula de estrangulamento é um parâmetro de referência com função de modular o cisalhamento do produto em processo. Pelo grau de abertura da válvula, o fluxo de massa fundida terá maior ou menor restrição de passagem, determinando assim a área de passagem do material na zona de plastificação. A capacidade de restrição de fluxo através da abertura da válvula de estrangulamento estará diretamente relacionada à carga aplicada na extrusora e às características do polímero, de forma a otimizar a transferência de calor por condução e por energia mecânica, sem ultrapassar os valores de degradação do material [26].

Com a abertura da válvula de estrangulamento na granulação, a extrusora opera com menor energia de cisalhamento, menores temperaturas de massa e energia específica. Fechando a válvula, têm-se uma maior recirculação de produto na extrusora, aumentando a energia de cisalhamento e a temperatura do material [27].

### 2.2.3 Temperatura da massa polimérica

Como dito anteriormente, considera-se como parâmetro de referência 290°C – em média - como a temperatura de processamento acima da qual inicia-se o processo de degradação térmica. Polímeros de alta massa molar, como é o caso do PEAD, atingem temperaturas elevadas de processamento decorrentes do maior cisalhamento associado à sua maior viscosidade (menor MFR).

Temperaturas elevadas devem ser evitadas, pois estas promovem a degradação das frações de alta massa molar da resina polimérica, responsáveis pelas suas propriedades mecânicas. Quando esse fenômeno ocorre, o produto pode apresentar problemas de processabilidade, pois perde resistência, não resistindo às tensões geradas durante a transformação e podendo gerar “estrias” em filmes, fratura de fundido em sopro e perda de resistência ao impacto [26].

Temperatura de massa e energia específica estão estreitamente correlacionadas. Para redução das temperaturas de massa, deve-se atuar no estrangulamento, abrindo a válvula, de forma a diminuir o enchimento da máquina e reduzir a quantidade de calor gerada por cisalhamento. Temperaturas altas podem ser originárias também de cargas muito elevadas, decorrentes do cisalhamento elevado e limitação do resfriamento da extrusora, devendo tais parâmetros ser controlados a fim de se evitar o processo de degradação da resina [26] [27].

#### 2.2.4 Carga ou Taxa de alimentação

A carga da extrusora é um parâmetro de controle. As características do polímero ditam a faixa de operação de carga para a extrusora, de forma a otimizar a transferência de calor por condução e por energia mecânica, não devendo ultrapassar os valores de degradação do material.

Com carga baixa na granulação, a máquina opera com baixo refluxo de material, podendo resultar na fusão incompleta do material, na degradação por temperatura alta de massa, e na geração de queimados em pontos específicos da massa polimérica. Ao mesmo tempo, cargas altas na granulação acarretam no aumento da pressão de massa, com limitação por saturação da matriz, e refluxo excessivo de material, o que também ocasiona o aumento da temperatura de massa, podendo degradar o polímero [26].

#### 2.2.5 Velocidade de rotação das roscas

A velocidade de rotação das roscas é um parâmetro de referência com a função de ajustar o tempo de residência da massa fundida dentro da extrusora. A velocidade de rotação adequada varia conforme o *grade* e a carga, e permitirá maior homogeneidade em condições brandas de pressurização a partir de enchimento do transportador.

Com carga baixa na granulação têm-se um menor enchimento da máquina, necessitando redução de rotação da rosca de forma a garantir pressão na matriz, e visando inibir a formação de granulados com tamanho de grão acima da especificação. Por outro lado, com cargas altas na granulação, têm-se o maior enchimento das roscas da extrusora, necessitando um aumento da rotação [26] [27].

#### 2.2.6 Teor de Oxigênio

O teor de oxigênio no funil de alimentação deve ser monitorado por atuar como um contaminante no processo de extrusão. A atmosfera do funil deve estar isenta de oxigênio (inertizada com nitrogênio), a fim de evitar a degradação do polímero por oxidação [26] [27].

### 2.3 Revisão Bibliográfica

Existem trabalhos publicados a respeito do efeito da extrusão na degradação e propriedades reológicas e/ou mecânicas de resinas de polietileno [15] [28] [22] [12]. Temperatura de massa, tempo de residência, velocidade de rosca, energia específica e relação L/D da matriz são os parâmetros mais estudados.

Segundo Wong et al [15], o efeito da temperatura na taxa de fluidez de resinas PEAD depende se o MFR da resina é menor ou maior que  $1 \text{ g} \cdot (10\text{min})^{-1}$  (MFR fracionário ou não fracionário, respectivamente). Assim, verificou-se que polímeros cujos valores de MFR são maiores que  $1 \text{ g} \cdot (10\text{min})^{-1}$  exibem um comportamento exponencial de aumento de MFR com a temperatura, enquanto que resinas com MFR menor que  $1 \text{ g} \cdot (10\text{min})^{-1}$  apresentam uma relação linear.

Posteriormente, Wong [28] confirmou os efeitos linear e exponencial (para resinas com MFR fracionário e não-fracionário, respectivamente) de acréscimo de MFR com a temperatura de massa durante o processo de extrusão. Além disso, Wong evidenciou que somente altas taxas de alimentação (cargas) da extrusora alteram suficientemente o tempo de residência da resina na extrusora a ponto de influenciar significativamente o MFR desta, enquanto que variações moderadas na carga apresentaram efeitos quase nulos na alteração da taxa de fluidez das resinas de PEAD testadas. Também demonstrou-se que o MFR é muito mais influenciado pela variação da razão entre o comprimento e o diâmetro do capilar da matriz da extrusora (L/D) do que pela a variação de temperatura e carga aplicadas durante o processo de extrusão, de forma que o MFR diminui com o aumento do parâmetro L/D. Tal parâmetro L/D foi alterado pela substituição da matriz da extrusora utilizada nos testes por matrizes com diferentes raios e comprimentos de orifício.

Em relação a variáveis como tempo de residência e taxa de cisalhamento, Harling [22] mostrou que mantendo as taxas de cisalhamento e mistura constantes, um aumento no tamanho da extrusora tem seu efeito nos parâmetros velocidade de rosca, carga, tempo de residência e energia específica representados pelas relações (3) à (6) abaixo. Além disso, Harling reafirma o efeito esperado da mudança destas variáveis nas características reológicas finais de resinas PEAD.

$$\text{Velocidade de rosca: } N_2 = N_1(D_{r2}/D_{r1}) \quad (3)$$

$$\text{Taxa de alimentação: } T_{A2} = T_{A1}(D_{r2}/D_{r1})^3 \quad (4)$$

$$\text{Tempo de residência: } t_2 = t_1(D_{r2}/D_{r1})^0 \quad (5)$$

$$\text{Energia Específica consumida: } EE_2 = EE_1(D_{r2}/D_{r1})^0 \quad (6)$$

onde  $N$  é a velocidade da rosca,  $D_r$  é o diâmetro da rosca,  $T_A$  é a taxa de alimentação,  $t$  é o tempo de residência e  $EE$  é a energia específica aplicada. Os índices 1 e 2 referem-se a duas condições de granulação e/ou configurações de máquina quaisquer aplicadas a uma mesma resina.

Em relação à degradação termo-oxidativa de resinas PEAD, Erbetta et al. [12] demonstram que, quando processadas na faixa de temperatura entre 150 e 190°C, algumas características (incluindo viscosidade, massa molar e predominância de comportamento viscoso a baixas taxas de cisalhamento) de amostras de PEAD mantem-se praticamente constantes após o processamento, independente da temperatura aplicada. No entanto, amostras processadas em atmosfera oxidativa sob temperaturas maiores ou iguais a 230°C apresentaram degradação termo-oxidativa. Neste caso os autores verificaram a predominância inicial de *crosslink* (reticulação), indicado pelo aumento na massa molar e consequente aumento na viscosidade e, posteriormente - após um tempo superior ao tempo de indução oxidativa (OIT) da resina - a predominância do fenômeno de cisão de cadeia, no qual se verifica a diminuição da viscosidade da resina. Assim, sugere-se que, em atmosfera com presença de oxigênio, o processamento de resinas PEAD deve ocorrer em temperaturas inferiores à 230°C.

Apesar das conclusões apresentadas nos trabalhos descritos acima se referirem a resinas PEAD, estes utilizam *grades* específicos, cada qual com suas propriedades e aplicações. Assim, devido à ampla gama de variação de características passíveis de serem empregadas em *grades* de PEAD, faz-se necessário um estudo próprio para produtos de interesse, como é o caso deste trabalho. Além disso, todos os trabalhos revisados apresentam uma análise bastante simplificada das resinas, estudando um parâmetro ou outro, mas nada que se refira a uma avaliação global da influência dos parâmetros principais da extrusão - com foco na energia específica - na variação de propriedades mecânicas e reológicas de resinas PEAD. Desta forma, este trabalho objetiva avaliar tal impacto em três resinas de interesse, e a partir desta avaliação observar qualquer oportunidade de otimização e melhoramento no processo produtivo destas que viabilizem a melhoria na qualidade final e na confiabilidade do produto.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Seleção dos materiais e parâmetros a serem analisados

Os dados para este trabalho foram obtidos na Braskem S.A., que é uma indústria petroquímica de 2ª geração produtora de resinas PEAD. Os dados referem-se ao PEAD produzido pelas plantas que operam com os reatores Slurry, baseados no processo industrial em suspensão Basel para a produção de PEAD.

A primeira etapa do trabalho foi a escolha das resinas e dos parâmetros a serem analisados, uma vez que estes fornecem informações sobre a processabilidade do produto final. Foram escolhidos três *grades* de resina PEAD, aqui designadas como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , de modo a abranger uma ampla gama de aplicações. Dados de densidade, IF e aplicações estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados das resinas PEAD Alfa, Beta e Gama.

Grade	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )*	MFR (g/10min)*	Aplicação
$\alpha$	1,000	1,00	Filme
$\beta$	1,004	1,09	Sopro
$\gamma$	0,997	0,91	Injeção

\* Valores normalizados em função das propriedades do *grade* alfa.

Com relação aos parâmetros utilizados como base de análise, decidiu-se estudar a influência da variação da energia específica aplicada durante a extrusão sobre a temperatura e pressão de massa polimérica e sobre as seguintes propriedades do produto final: MFR, viscosidade, resistência ao impacto e resistência à tração.

#### 3.2 Sistemas de extrusão

Para a realização dos testes propostos, optou-se por utilizar 3 sistemas de extrusão: Extrusoras, designados como A/B, C e D, o sistema A/B é formado por duas extrusoras (A e B) atuando de forma paralela, enquanto nos sistemas C e D somente uma extrusora (C e D, respectivamente) foi utilizada.

As extrusoras A e B consistem em uma combinação de uma máquina tipo ZSK240 (Coperion – Alemanha) de duas roscas co-rotantes e uma bomba de polímero tipo Polirex 280/200. As roscas são compostas por elementos de transporte (tipos: padrão, esquerdo, direito e mono lóbulo com anti desgaste) e elementos de amassamento (tipos: padrão e

direito), formando as zonas de transporte, plastificação, amassamento e contrapressão. O aquecimento e resfriamento são feitos através de resistências e passagem de água nas zonas 1/2/3/4. A partir da zona 5, o aquecimento é somente com vapor e não há resfriamento.

A extrusora C consiste em uma combinação de uma máquina tipo ZSK300 (Coperion – Alemanha) de duas roscas co-rotantes e uma bomba de polímero tipo Polirex. A configuração das roscas da máquina C é composta por elementos de transporte (tipos: padrão e mono lóbulo com anti desgaste), elementos de amassamento (tipos: mono lóbulo e esquerdo), e elementos de mixagem. Em relação ao aquecimento e resfriamento nas zonas de aquecimento, estes são feitos através de resistências elétricas, água e vapor, já a bomba de polímero e a matriz são aquecidas por óleo quente.

A extrusora D consiste em uma máquina tipo ZSK250/320 (Coperion – Alemanha) de duplo estágio, com duas roscas co-rotantes por estágio. A configuração das roscas do primeiro é constituída por elementos de transporte (tipos: padrão e mono lóbulo com anti desgaste), elementos de amassamento (tipos: direito e esquerdo), e elementos de mixagem. Já as roscas do segundo estágio, estas possuem elementos de transporte (tipos: padrão e mono lóbulo com anti desgaste), elementos de amassamento (tipos: direito, esquerdo e mono lóbulo), e elementos de mixagem. Em relação ao aquecimento e resfriamento nas zonas de aquecimento, estes são feitos através de resistências elétricas, água e vapor.

### 3.3 Levantamento de dados e realização de testes

Esta fase foi dividida em duas etapas. Na primeira, coletaram-se dados históricos de granulação das resinas nas quatro máquinas, de forma a se observar uma possível influência das propriedades intrínsecas da resina no  $\Delta MFR_{P-G}$  e da influência do tipo/configuração da extrusora neste mesmo parâmetro. A segunda etapa foi a realização de testes variando-se a energia específica durante a granulação das resinas a partir da alteração dos parâmetros de carga e abertura da válvula de estrangulamento. A matriz dos testes realizados está representada na Figura 3.

Os testes foram conduzidos de forma que, para cada par *grade*-extrusora, somente fosse utilizado um único lote de pó e sobre este fossem aplicadas quatro condições de carga e estrangulamento, correspondentes a 4 condições de energia específica distintas, gerando 4 lotes de grão. Além disso, para cada teste foi anotado horário de início e fim do período no

qual o estrangulamento foi aplicado a fim de se rastrear posteriormente os dados de temperatura e pressão de massa polimérica correspondentes ao período de teste.

Carga 18 ton/h		MÁQUINA			
		$\alpha$		$\beta$	
		D	C	D	A/B
Estrangulamento (°)	20				
	30				
	35	*	*	*	
	45				*
	50				
	60				

Teste realizado  
 Teste não realizado

\* Amostras granuladas com cargas inferiores a 18 ton/h

**Tabela 4 - Matriz de testes**

Após a realização os testes, foram solicitadas análises de MFR para todas as amostras de pó e grão a fim de se determinar o  $\Delta MFR_{P-G}$  resultante a aplicação da energia específica correspondente a cada conjunto de amostra. Também foram solicitadas análises de resistência ao impacto, resistência à tração e testes de varredura de frequência para as condições extremas de energia específica - ou seja, amostras de maior e menor valor de energia específica - para cada par *grade*/extrusora, com o objetivo de se analisar a influência da variação da energia específica nestes parâmetros.

As análises de MFR, foram realizadas pelo departamento de controle da qualidade da planta, em um plastômetro de extrusão da marca Göttfert com configuração semelhante ao apresentado pela Figura 3, na temperatura de 190°C. As cargas utilizadas nos testes foram de 5,0kg (*Grades*  $\alpha$  e  $\gamma$ ) e 2,16kg (*Grade*  $\beta$ ). Para um polietileno que apresenta, por exemplo, MFR 190/2,16, o número 190 refere-se à temperatura em °C do ensaio e o número 2,16 refere-se à carga em kg.

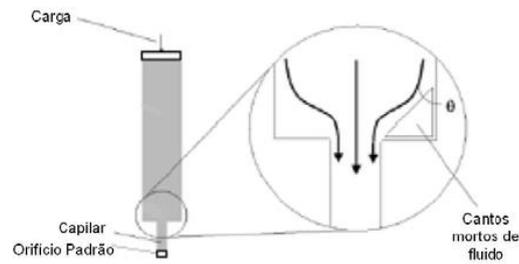


Figura 3 - Representação esquemático do plastômetro utilizado nas análises de MFR [29].

Quanto às análises de resistência ao impacto Izod, estas foram realizadas segundo norma ASTM D256 em uma CEAST® Resil Impactor Izod (Figura 4). Os corpos de prova foram testados à -20°C, sendo seu resfriamento realizado com o uso de nitrogênio líquido em uma câmara anexa ao equipamento.



Figura 4 – Máquina de ensaio Izod: CEAST® Resil Impactor Izod.

O teste consiste em posicionar verticalmente um corpo-de-prova no equipamento, sendo a parte inferior deste corpo fixado por garras e a superior atingida por um “martelo”. Este “martelo” preso a um pêndulo é solto de uma altura determinada com uma carga de 4 J. Um exemplo de corpo de prova para testes Izod está representado na Figura 5.



Figura 5 - Corpo-de-prova teste de resistência ao impacto Izod.

Quanto aos testes de resistência à tração, utilizou-se uma máquina de ensaio de tração Instron 5581 (Figura 6), com condições de teste segundo norma ASTM D638.



Figura 6 - Máquina de ensaio de tração Instron 5581.

No ensaio de tração, uma amostra do material é submetida a um esforço longitudinal. As extremidades do corpo de prova recebem garras do equipamento de medição e a partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se a curva tensão-deformação. O formato do corpo de prova padrão para testes de resistência à tração está representado na Figura 7.

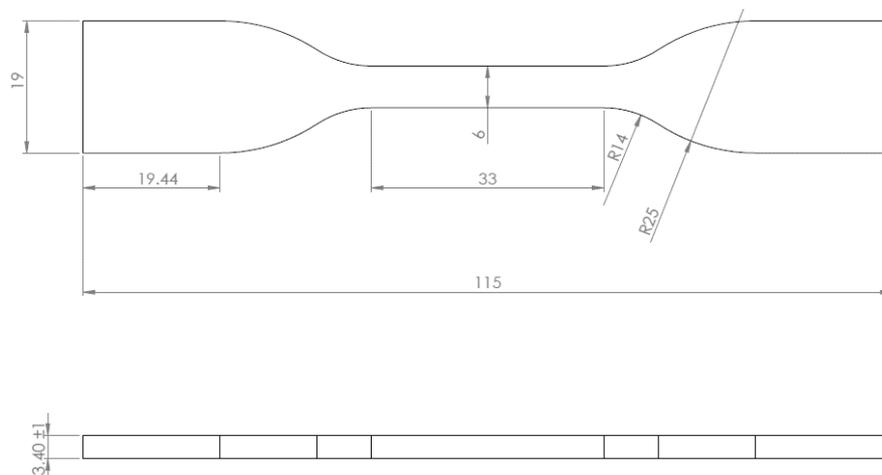


Figura 7 - Corpo-de-prova teste de resistência ao Impacto Izod [30].

Os testes de varredura de frequência foram realizados em um reômetro rotacional TA Instruments modelo ARES-G2 (Figura 8) a 200°C, utilizando a geometria de placas paralelas com uma deformação aplicada de 1%.



Figura 8 - Reômetro rotacional - TA Instruments modelo ARES-G2 [31].

Para a determinação das curvas de viscosidade ( $\eta$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ), os testes foram realizados na faixa de frequência entre 0,01 e 630 rad/s. A viscosidade zero para cada par *grade*/extrusora foi obtida projetando-se a curva de viscosidade na frequência zero (eixo  $x = 0$ ). O índice de polidispersão (PI) foi estimado a partir do ponto de entrecruzamento (ponto de Crossover) das curvas relativas aos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), conforme a Equação 7.

$$PI = \frac{10^5}{G} \quad (7)$$

onde  $G$  é o valor de  $G'$  ou  $G''$  no ponto de entrecruzamento das duas curvas.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Análise de dados históricos

A taxa de fluidez é uma das propriedades mais importantes na definição das aplicações de resinas polietilênicas. Durante o processo de produção de tais resinas através da tecnologia Slurry, além do controle do MFR do produto final, é também efetuado o controle da taxa de fluidez nos reatores, sendo que quanto maior a diferença entre a taxa de fluidez no Reator 1 e no Reator 2, mais larga é a distribuição de massa molar da resina. A largura da distribuição de massa molar, por sua vez, exerce influência sobre outras propriedades como resistência ao impacto e à tração e processabilidade.

No processo Slurry, o MFR no Reator 1 normalmente é mais elevado do que o do Reator 2, sendo a diferença chamada de  $\Delta\text{MFR}_{R1-R2}$ . No entanto, verifica-se que tais variações dependem muito da resina considerada, sendo que para algumas, como aquelas destinadas a sopro, a variação entre MFR entre os dois reatores é muito inferior se comparada ao  $\Delta\text{MFR}_{R1-R2}$  observado em *grades* como os aplicados em filme. Os dados citados na Tabela 5 abaixo correspondem aos valores padrões de  $\Delta\text{MFR}_{R1-R2}$ , valores de MFR de granulado (produto final) normalizados e condições aplicadas durante a medição do MFR para as resinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Tabela 5 - Especificações de MFR para resinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Grade	Condição medição MFR (°C/kg)	MFR <sub>GRÃO</sub> (g/10min)*	$\Delta\text{MFR}_{R1-R2}$ (g/10min)	Distribuição Massa Molar
$\alpha$	190/5,0	1,00	700	Larga
$\beta$	190/2,16	1,09	50	Estreita
$\gamma$	190/5,0	0,91	400	Intermediária

\* Valores normalizados em função das propriedades do *grade* alpha.

Após a extrusão do pó de PEAD e sua transformação em *pellets*, seu MFR diminui, tornando-se menor do que o MFR medido do pó após saída do Reator 2. A diferença entre estes dois valores de MFR será designada no presente trabalho como  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ . Tal efeito sugere que durante o processo de extrusão poderiam estar ocorrendo reações que levam à reticulação da resina, apesar de que o pó contém aditivos que atuam no sentido de inibir reações degradativas e que a granulação é efetuada sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

A partir desta hipótese, foram analisados dados históricos a fim de avaliar, para as resinas estudadas, o possível efeito do tipo de extrusora empregada no processo de granulação sobre os valores de  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ . Na Figura 9 pode-se visualizar os resultados de

$\Delta\text{MFR}_{P-G}$  de diferentes lotes da resina  $\alpha$ , granulados em diferentes extrusoras, e seus respectivos valores de  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ .

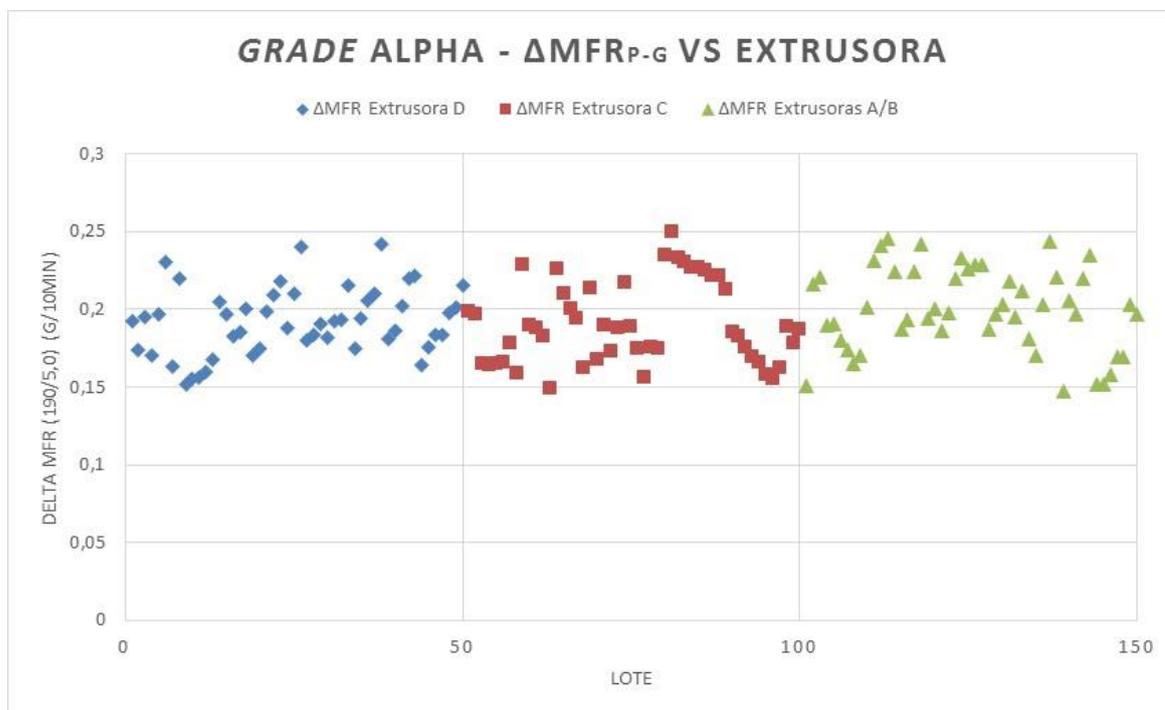


Figura 9 -  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  para grade  $\alpha$  nas Extrusora A/B, C e D.

Na Tabela 6 consta o resultado da ANOVA realizada a fim de se avaliar se há uma diferença significativa nos valores de  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  em função da extrusora empregada na granulação do pó. Como o valor de  $F$  encontrado é menor que o valor crítico e a probabilidade  $p$  é maior que 0,05, conclui-se que para a resina  $\alpha$  o valor de  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  foi independente da extrusora utilizada na granulação. A variação na taxa de fluidez observada situa-se na faixa de 0,15 à 0,25 g/10 min para todas as máquinas, resultando em uma redução da taxa de fluidez do granulado em relação ao determinado no pó do Reator 2 de cerca de 30 %.

Tabela 6 - Análise ANOVA da influência da extrusora no  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ .

Resumo						
Grupos	Amostras	Soma	Média	Variância		
Extrusora D	50	9,61	0,19	0,00046		
Extrusora C	50	9,54	0,19	0,00068		
Extrusora A/B	50	10,00	0,20	0,00072		
ANOVA						
Origem de variações	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	Prob.	Valor Crítico
Entre grupos	0,002	2	0,001	<b>1,970</b>	<b>0,143</b>	<b>3,058</b>
Dentro dos grupos	0,092	147	0,001			
<b>Total</b>	<b>0,094</b>	<b>149</b>				

Outro fator analisado foi a dependência da variação do MFR do granulado em relação ao pó ( $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$ ) com a largura da distribuição de massa molar (relacionada às diferenças de taxa de fluidez entre Reator 1 e Reator 2) e a massa molar média ( $\bar{M}_w$ ), avaliada indiretamente através da relação de MFR entre as três resinas. Para tal análise, foram coletados dados históricos de 150 lotes para as três resinas diferentes (50 amostras cada) para uma mesma extrusora (Extrusora D), em condições similares de processamento. Os dados coletados podem ser observados na Figura 10.

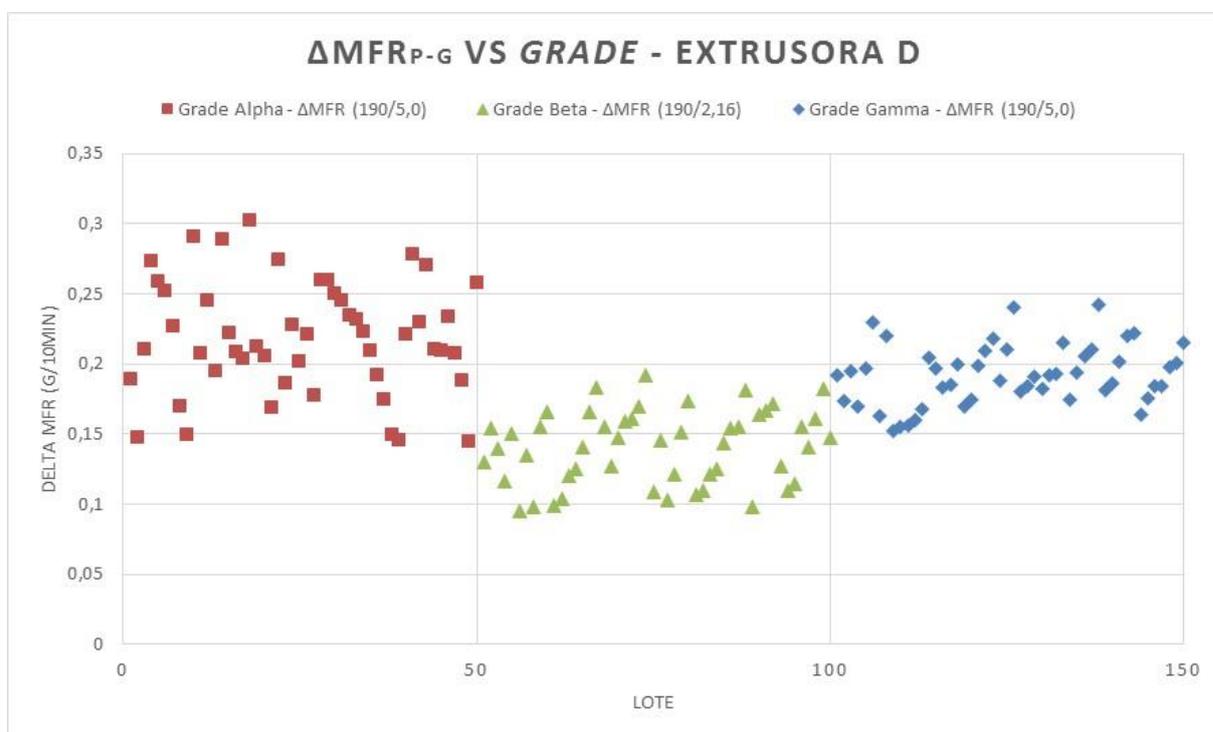


Figura 10 -  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  para *grades*  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  na Extrusora D.

Na Tabela 7 encontra-se o resultado da ANOVA realizada sobre os dados da Figura 10, a fim de se avaliar se há uma diferença significativa nos valores de  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  em função do *grade* granulado. O valor de  $p$  inferior à 0,05 indica uma influência significativa do tipo da resina (e em consequência, dos seus valores de distribuição e massa molar média) nos valores de  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$ , observando-se que a resina  $\beta$  apresenta menor  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$  comparada aos *grades*  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Tabela 7 - Análise ANOVA da influência do *grade* no  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ .

Resumo						
Grupos	Amostras	Soma	Média	Variância		
Grade $\alpha$	50	10,94	0,22	0,00163		
Grade $\beta$	50	7,03	0,14	0,00069		
Grade $\gamma$	50	9,61	0,19	0,00046		
ANOVA						
Origem de variações	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	Prob.	Valor Crítico
Entre grupos	0,158	2	0,079	<b>85,458</b>	<b>2,39E-25</b>	<b>3,058</b>
Dentro dos grupos	0,136	147	0,001			
<b>Total</b>	<b>0,294</b>	<b>149</b>				

Para interpretar estes resultados é importante primeiramente analisar as distribuições de massas molares das três resinas utilizadas. A partir dos dados de MFR, vê-se que os *grades*  $\alpha$  e  $\gamma$  possuem MFR de granulado bastante semelhantes, o que indicaria um  $\bar{M}_w$  da mesma ordem para ambos. Por outro lado, pode-se inferir que o *grade*  $\beta$ , comercializado para sopro, apresenta menor massa molar média que os outros dois *grades*. Esta afirmação se baseia no fato que o *grade*  $\beta$  apresenta um valor de MFR na mesma faixa de valores que  $\alpha$  e  $\gamma$ , porém medido com a utilização de uma carga de duas vezes menor (2,16 kg para  $\beta$ ; 5 kg para  $\alpha$  e  $\gamma$ ). Assim, o fato de que a ação mecânica de cisalhamento para uma determinada velocidade de rotação da rosca é maior para maiores viscosidades explica porque o *grade*  $\beta$  apresenta menor valor de  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  que  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Padrão de comportamento semelhante se aplicou ao *grade*  $\gamma$ , o qual, apesar de apresentar valor de massa molar média semelhante ao do *grade*  $\alpha$ , por possuir uma distribuição de massa molar mais estreita ( $\Delta\text{MFR}_{R1-R2}$  menor), exibiu  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  inferior ao do *grade*  $\alpha$ , mas superior ao do  $\beta$ .

A influência da taxa de fluidez no Reator 1 sobre o  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$  está associada ao efeito lubrificante das cadeias pequenas formadas no Reator 1. Por estas cadeias não sofrerem cisalhamento e não serem intimamente misturadas às cadeias de maior massa molar formadas no Reator 2, elas exercem maior efeito lubrificante. A partir do momento em que as mesmas passam pelo processo de extrusão, ocorre maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas e o efeito daquelas de menor massa molar sobre a taxa de fluidez torna-se menos significativo.

## 4.2 Testes de extrusão

Realizou-se a verificação da influência do aumento da energia específica aplicada na extrusão sobre o  $\Delta\text{MFR}_{P-G}$ , a viscosidade e as propriedades de resistência ao impacto Izod e à tração dos *grades*  $\alpha$  e  $\beta$ . A hipótese a ser confirmada nesta etapa é de que, com o aumento da energia específica, ocorreria um acréscimo do impacto do fenômeno de cisão de cadeia nas amostras testadas, mesmo que o fenômeno de reticulação após a extrusão do pó ainda seja dominante (ou seja, mesmo com o aumento da energia específica durante a granulação, o MFR do granulado final será menor que o do pó que sai do Reator 2).

Como apresentado na seção de metodologia, o aumento da energia específica foi alcançado diminuindo-se a abertura da válvula de estrangulamento e/ou aumentando a taxa de alimentação (carga) da extrusora. Cada combinação de *grade*/extrusora gerou um lote de pó e este foi granulado sob quatro condições de energia específica. Desta forma foram gerados 4 lotes de pó: 2 lotes para a Extrusora D, um para a resina  $\alpha$  e outro para a  $\beta$ ; um lote para máquina C com a resina  $\alpha$ ; e um lote para o conjunto de Extrusora A/B com a resina  $\beta$ . Para cada lote de pó foram gerados 4 lotes de granulado (um para cada condição de energia específica), totalizando 16 lotes de grão.

Todos os lotes de gerados foram submetidos à avaliação de taxa de fluidez. Além disso, para os grãos com condições extremas de energia específica, ou seja, grãos com menor e maior energia específica para os pares *grade*/extrusora, fizeram-se análises de resistência ao impacto, resistência à tração e teste de varredura de frequência. Constam na tabela a seguir os parâmetros de granulação estudados durante a realização dos testes (energia específica, carga e abertura da válvula de estrangulamento), bem como as propriedades avaliadas nos diferentes lotes gerados.

Cabe-se ressaltar que durante o processo experimental, conduzido separadamente para este estudo, amostras de uma mesma resina apresentaram comportamentos diferentes com respeito às condições de processamento, bem como em relação às propriedades finais da amostra. Esta diferença se deve, em princípio, ao fato de que dois sacos de uma mesma resina não provêm de um mesmo lote, não sendo incomum na indústria polimérica se verificar uma diferença significativa nas propriedades da resina de lote para lote.

Tabela 8 - Parâmetros de granulação e resultados dos testes mecânicos/reológicos para os lotes analisados.

N° Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Grade	$\alpha$				$\beta$			
Segmento	Filme				Sopro			
Extrusora	D				D			
Carga (ton/h)	18	18	18	16	18	18	18	16
Estrangulamento (°)	20	30	45	35	20	30	45	35
Energia Específica (kWh/ton)	230,08	231,47	239,15	236,13	210,88	213,52	221,23	213,88
MFR Pó (g/10min)	0,53 $\pm$ 0,01				0,59 $\pm$ 0,02			
MFR Grão (g/10min)	0,38 $\pm$ 0,01	0,4 $\pm$ 0,03	0,39 $\pm$ 0,01	0,4 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0	0,34 $\pm$ 0,01	0,34 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,02
Delta MFR	0,15	0,13	0,14	0,13	0,24	0,25	0,25	0,26
Temperatura de Massa (°C)	236,17	236,65	241,72	237,34	213,00	226,94	242,63	236,82
Pressão de Massa (bar)	219,55	218,05	213,49	217,29	169,47	169,14	168,31	168,48
Res. Impacto Izod -20°C (J/m)	162,8 $\pm$ 10,6	-	-	158,0 $\pm$ 15,0	61,4 $\pm$ 6,5	-	-	70,3 $\pm$ 10,7
Tensão no Escoamento (MPa)	0,6	-	-	0,2	0,7	-	-	0,5
Tensão na Ruptura (Mpa)	3,0	-	-	2,1	4,8	-	-	3,4
Along. no Escoamento (%)	0,2	-	-	0,1	0,2	-	-	0,6
Along. Na Ruptura (%)	74,1	-	-	69,0	183,6	-	-	239,5
Viscosidade zero (Pa.s)	79299	-	-	64248	29222	-	-	29138
Polidispersividade (Pa <sup>-1</sup> )	2,45	-	-	2,18	2,23	-	-	2,19

N° Amostra	9	10	11	12	13	14	15	16
Grade	$\alpha$				$\beta$			
Segmento	Filme				Sopro			
Extrusora	C				A/B			
Carga (ton/h)	18	18	18	16	9	9	9	8
Estrangulamento (°)	20	30	43	35	30	50	67	45
Energia Específica (kWh/ton)	195,45	198,24	210,80	205,55	198,99	212,86	227,39	211,84
MFR Pó (g/10min)	1,91 $\pm$ 0,01				0,52 $\pm$ 0,01			
MFR Grão (g/10min)	1,11 $\pm$ 0,02	1,11 $\pm$ 0,0	1,09 $\pm$ 0,01	1,13 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,03	0,27 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,01	0,27 $\pm$ 0,0
Delta MFR	0,80	0,80	0,82	0,78	0,24	0,25	0,24	0,25
Temperatura de Massa (°C)	170,80	176,09	220,54	180,91	239,15	249,79	252,95	244,14
Pressão de Massa (bar)	204,17	200,05	185,62	190,79	125,89	125,52	125,09	125,20
Res. Impacto Izod -20°C (J/m)	62,1 $\pm$ 9,5	-	-	68,3 $\pm$ 9,0	70,3 $\pm$ 10,7	-	-	64,5 $\pm$ 8,2
Tensão no Escoamento (MPa)	0,6	-	-	0,5	0,9	-	-	0,5
Tensão na Ruptura (Mpa)	3,1	-	-	2,0	2,6	-	-	2,3
Along. no Escoamento (%)	0,6	-	-	0,5	0,2	-	-	0,6
Along. Na Ruptura (%)	154,0	-	-	139,5	116,4	-	-	194,8
Viscosidade zero (Pa.s)	33546	-	-	32904	31104	-	-	29838
Polidispersividade (Pa <sup>-1</sup> )	3,10	-	-	3,20	2,49	-	-	2,34

Avaliando-se os resultados dos testes, verifica-se que utilizando as mesmas condições de granulação e extrusora o *grade*  $\alpha$  possui energia específica 10% maior que o *grade*  $\beta$ , o que evidencia a maior massa molar deste primeiro e, por consequência, uma maior viscosidade, a qual seria responsável por uma maior ação de cisalhamento sobre a resina.

Também se pode observar que para mesmas condições de granulação e resina, a Extrusora D apresentou energias específicas 15 e 4% maior que as Extrusoras C e A/B, respectivamente. Tal efeito se deve ao duplo estágio da Extrusora D que permite uma maior variação de energia específica devido a melhor homogeneização e capacidade de cisalhamento desta extrusora comparado as outras duas. Além disso, dentre os 2 parâmetros controlados, verifica-se que a diminuição da abertura da válvula de estrangulamento foi o que mais influenciou a energia específica, nas faixas de valores estudados.

Quanto à influência da energia específica nos demais parâmetros de extrusão, observou-se que, com o aumento da energia específica, ocorreu um aumento da temperatura

de massa e redução da pressão de massa, conforme ilustrado na Figura 11. O efeito de redução da pressão de massa poderia ser decorrência da diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura de massa da resina, o que diminuiria a pressão do polímero na matriz, ao contrário do que seria esperado pelo simples fechamento da válvula de estrangulamento. Quanto à temperatura de massa, é de se esperar o aumento dela seja devido ao maior fornecimento de energia mecânica pela extrusora com o aumento da energia específica, além do maior tempo de residência da resina na máquina pelo fechamento da válvula de estrangulamento, acarretando numa maior taxa de cisalhamento. Cabe-se ressaltar ainda que o impacto na variação de tais propriedades variou com a resina e a extrusora onde foram realizados os testes.

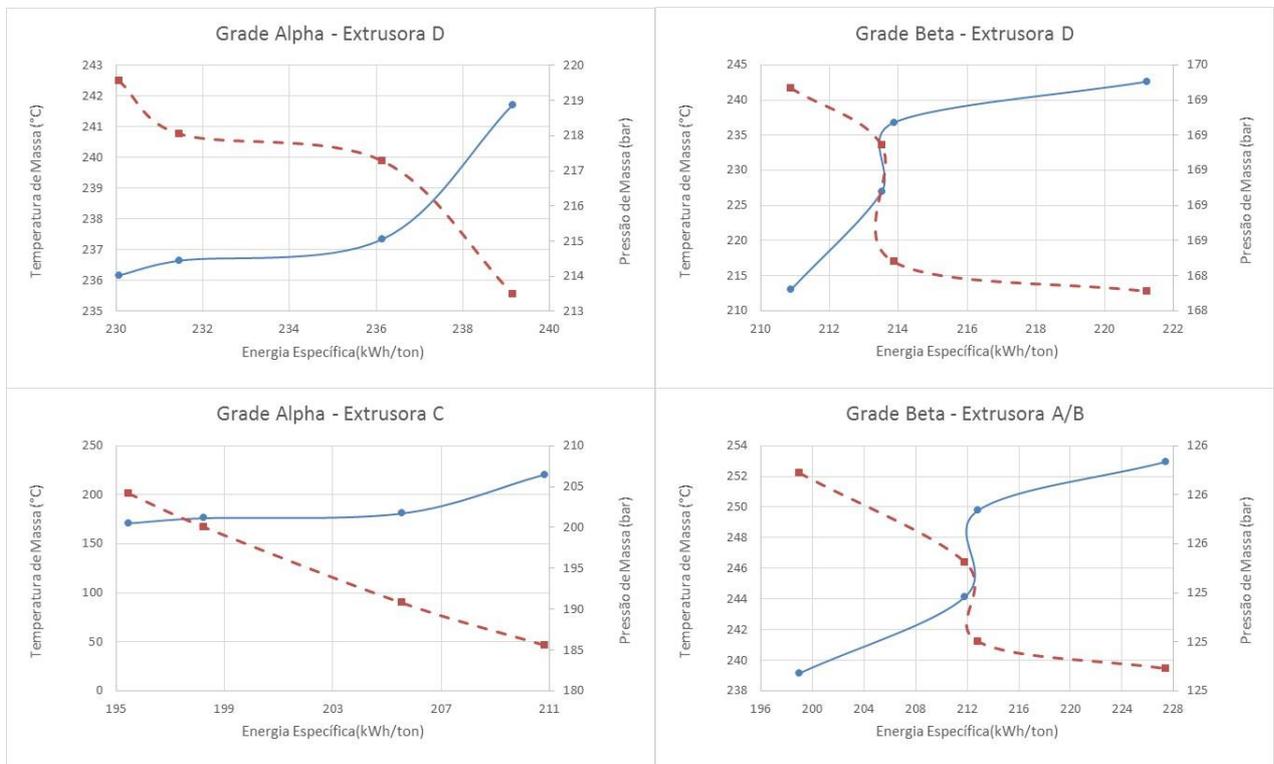


Figura 11 - Efeito da energia específica na temperatura e pressão de massa.

#### 4.2.1 Efeito da Energia Específica sobre o $\Delta MFR_{P-G}$

Verificou-se que o  $\Delta MFR_{P-G}$  não apresentou curva padrão esperada com o aumento da energia específica para nenhum dos pares *grade/extrusora*, conforme ilustrado na Figura 12. Isto indica que sob o intervalo de condições de extrusão testadas, a homogeneização das frações de alta e baixa massa molar foi uniforme e aproximadamente constante. Assim, a fim de se verificar o padrão teórico da curva, seria necessário aplicar condições mais severas de

granulação, levando a energia específica a valores mais extremos. Cabe-se ressaltar que o erro experimental das medidas do  $\Delta MFR_{P-G}$  é insignificante, podendo assim ser desprezado.

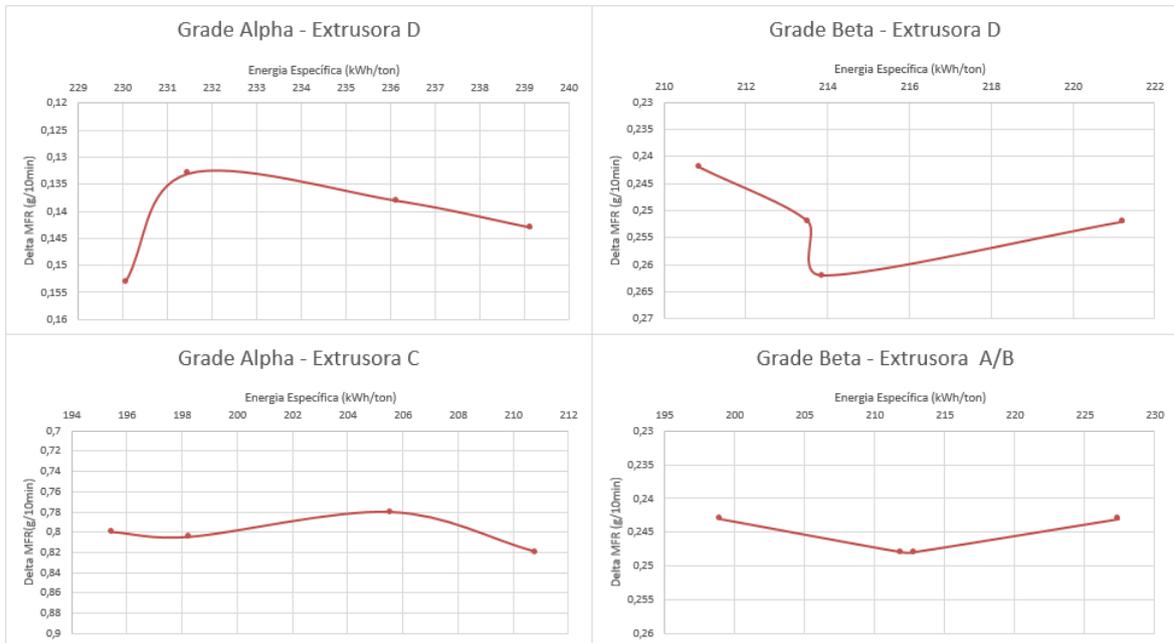


Figura 12 - Efeito da energia específica no  $\Delta MFR_{P-G}$ .

#### 4.2.2 Efeito da Energia Específica sobre a Viscosidade

Avaliou-se também o efeito da energia específica na viscosidade da resina através de testes de varredura de frequência. Este efeito está representado nas Figuras 13 e 14.

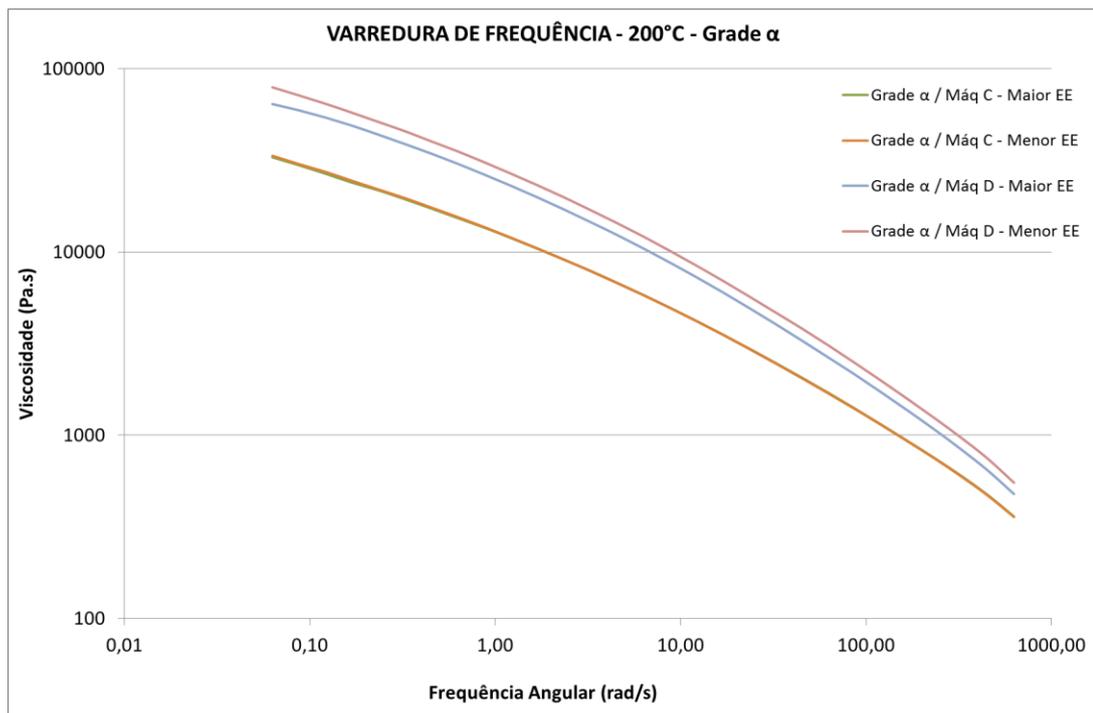


Figura 13 - Testes de varredura de frequência para *grade  $\alpha$* .

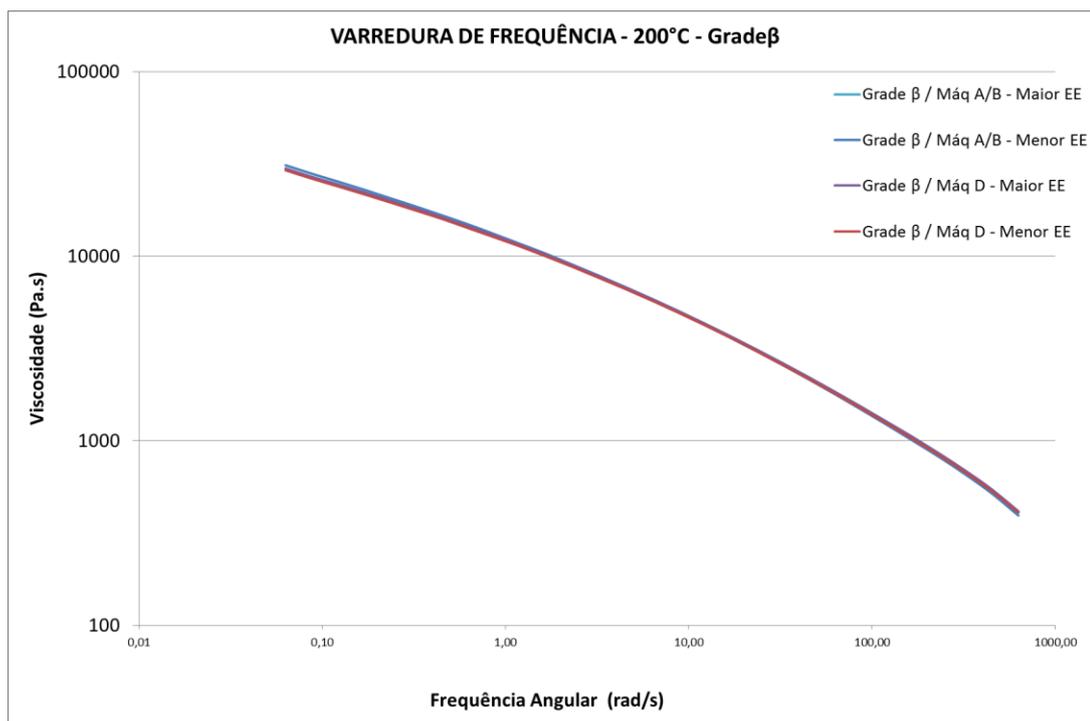


Figura 14 - Testes de varredura de frequência para *grade*  $\beta$ .

Analisando-se as curvas obtidas observa-se que, para o *grade*  $\beta$  não há uma alteração significativa na viscosidade da resina variando-se a extrusora e a condição de energia específica de granulação. Tal efeito pode ser devido à menor dispersão e valor médio de massa molar do *grade*  $\beta$ , o que o torna menos sensível à variações nas condições de processamento devido a uma menor tensão de cisalhamento gerada. Além disso, a energia específica aplicada nos quatro testes pode não ter sido suficiente para promover qualquer tipo de alteração nesta propriedade.

Quanto ao *grade*  $\alpha$ , vê-se que as amostras granuladas na extrusora C apresentaram curvas de viscosidade semelhantes, o que indicaria uma ausência de influência da energia específica na viscosidade para este produto e máquina. Já as amostras granuladas na extrusora D, vê-se uma diferença expressiva entre elas e em comparação com as amostras da máquina C.

Em relação à diferença das curvas de viscosidade entre as duas extrusoras, observa-se que a Extrusora D atingiu valores de energia específica maiores, podendo este ser um indicativo do motivo da variação mais expressiva da viscosidade nestas amostras. Além disso, por possuir dois estágios, a extrusora D apresenta uma maior capacidade de cisalhamento e homogeneização que as outras extrusoras para valores parecidos de parâmetros de

granulação, apresentando, conforme os resultados obtidos, nível de ação cisalhante suficientemente grande para provocar alterações nas características reológicas da resina.

Sobre a diferença entre as amostras da resina  $\alpha$  para a extrusora D, vê-se que a amostra com maior energia específica apresentou menor viscosidade. Tal efeito pode ser um devido à um processo mais acentuado de cisão da cadeia polimérica da amostra com maior energia específica em relação à outra, o que diminuiria a massa molar média da amostra e resultaria em uma menor viscosidade. No entanto, as diferenças de viscosidade observadas neste caso são pequenas e a conclusão obtida não pode ser tomada como definitiva. Para confirmá-la seria necessário estimar melhor a variabilidade no processamento de uma dada amostra.

A partir dos testes de varredura de frequência, também determinou-se a viscosidade zero e a polidispersão para cada amostra analisada. A Tabela 9 apresenta os valores encontrados.

Tabela 9 - Valores de viscosidade zero e polidispersividade para os *grades*  $\alpha$  (extrusora D e C) e  $\beta$  (extrusora D e A/B).

Grade	Extrusora	Condição Energia Específica	$\eta_0$ (Pa.s)	G'/G''	PI
Grade $\beta$	D	Maior	29138	45685,95	2,19
Grade $\beta$	D	Menor	29222	44807,32	2,23
Grade $\beta$	A/B	Maior	29838	42685,95	2,34
Grade $\beta$	A/B	Menor	31104	40134,81	2,49
Grade $\alpha$	D	Maior	64248	45780,8	2,18
Grade $\alpha$	D	Menor	79299	40752,39	2,45
Grade $\alpha$	C	Maior	32904	32259,05	3,10
Grade $\alpha$	C	Menor	33546	31283,05	3,20

Observa-se uma redução da viscosidade zero e dos valores de índice de polidispersividade (PI), para as amostras granuladas com maior energia específica, levando-nos a concluir novamente que uma maior energia específica acarretou na maior quebra das cadeias de alta massa molar. Também pode-se notar que o teste com a resina  $\alpha$  na extrusora D apresenta a maior diferença nos valores de viscosidade zero e polidispersão, podendo-se correlacionar tal efeito com a diferença entre as curvas de viscosidade discutidas anteriormente.

A partir destes dados de viscosidade, viscosidade zero e polidispersão, podemos verificar que o *grade*  $\alpha$  apresenta um comportamento mais viscoso, com maior tendência a inchamento, o que diminuiria, em teoria, sua processabilidade e fluidez, mas aumentaria sua

estabilidade como balão, permitindo sua aplicação como filme. O *grade*  $\beta$ , por sua vez, por ter valores de viscosidade menores, acaba apresentado uma maior processabilidade, o que permite sua aplicação em “sopro”, que exigem uma maior fluidez do material a fim de que possa se adequar ao molde.

#### 4.2.3 Efeito da Energia Específica sobre a Resistência ao Impacto Izod

Os resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod a  $-20^{\circ}\text{C}$  estão apresentados na Figura 15, onde as colunas em azul representam as amostras com maior energia específica, e as colunas em vermelho as de menor energia.

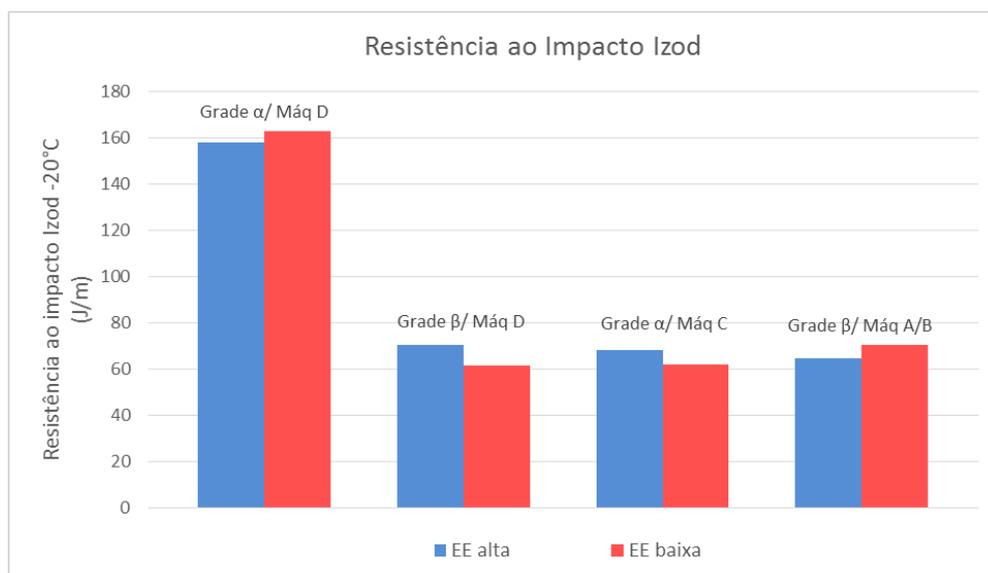


Figura 15 - Testes de resistência ao impacto Izod.

Pela análise dos resultados não se verifica uma diferença relevante nos valores de resistência ao impacto entre os lotes granulados com maior e menor energia específica. No entanto, verifica-se variação nos valores médio de resistência Izod entre o *grade*  $\alpha$  granulado na extrusora D em relação aos demais. Este valor maior tem como causa a combinação de dois fatores:

- 1) O *grade*  $\alpha$  possui maior viscosidade (cadeias de maior massa molar, que acabam oferecendo maior resistência mecânica) e;
- 2) A amostra foi extrusada em uma extrusora com maior capacidade de homogeneização e mixagem (máquina D), gerando uma amostra mais homogênea e com melhores propriedades mecânicas.

Este valor elevado não é verificado para o par “resina  $\beta$ /máquina D” pela menor viscosidade do produto, mesmo este sendo granulado na mesma extrusora. Já a amostra do *grade  $\alpha$ /máquina C*, além de ter sido granulada em uma extrusora menos “potente”, o lote em si está fora de especificação (lote de transição), fator que contribui para este efeito de diminuição da resistência ao impacto.

#### 4.2.4 Efeito da Energia Específica sobre a Resistência à Tração

Por último, avaliou-se o efeito da energia específica sobre a resistência à tração, sendo que os resultados podem ser vistos nos gráficos apresentados na Figura 16. Além disso, as curvas de Tensão versus Deformação fornecidas pelo equipamento para as amostras analisadas estão apresentadas na Figura 17.

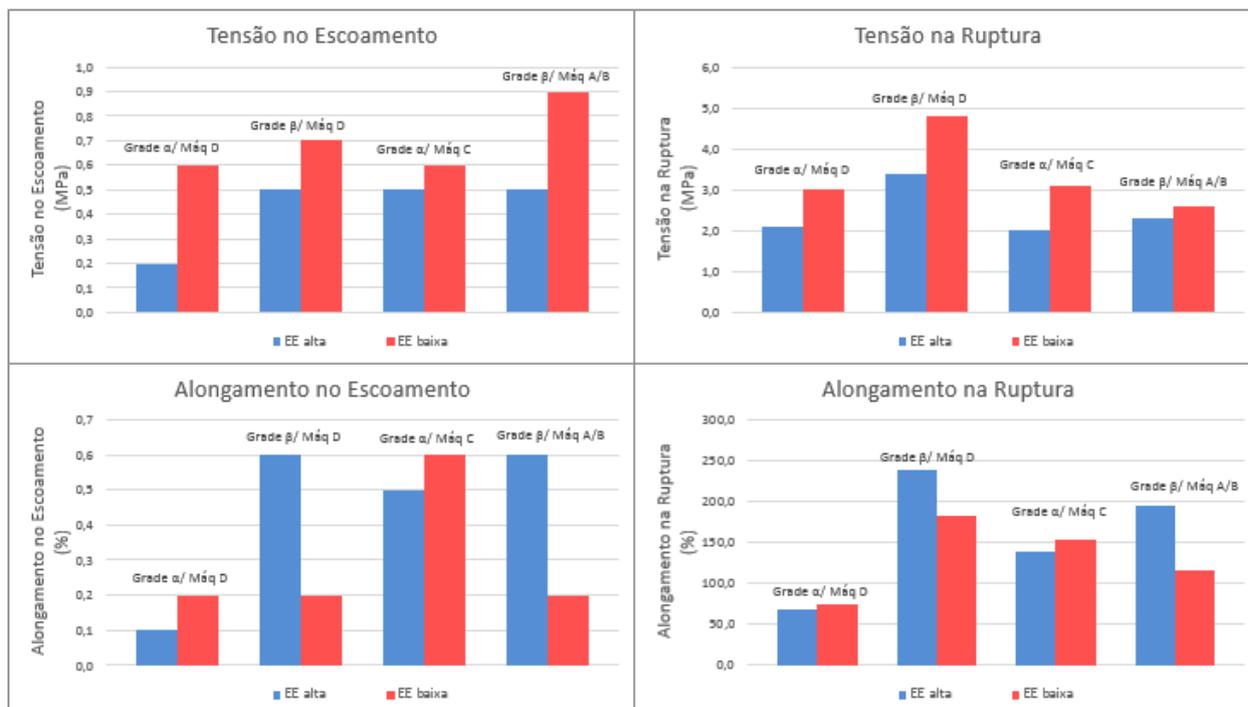


Figura 16 - Resultados testes de tensão/alongamento no escoamento/ruptura.

Na análise visual dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração observou-se que todas as fraturas ocorreram na parte superior destes, porém ainda na região de comprimento útil (região intermediária de menor largura do corpo de prova). Tal fato pode ser explicado pela não realização de um tratamento prévio das amostras, o que ocasionalmente gera acúmulo de tensão em regiões em que existem falhas, que por sua vez, geralmente localizadas nesta região de comprimento útil.

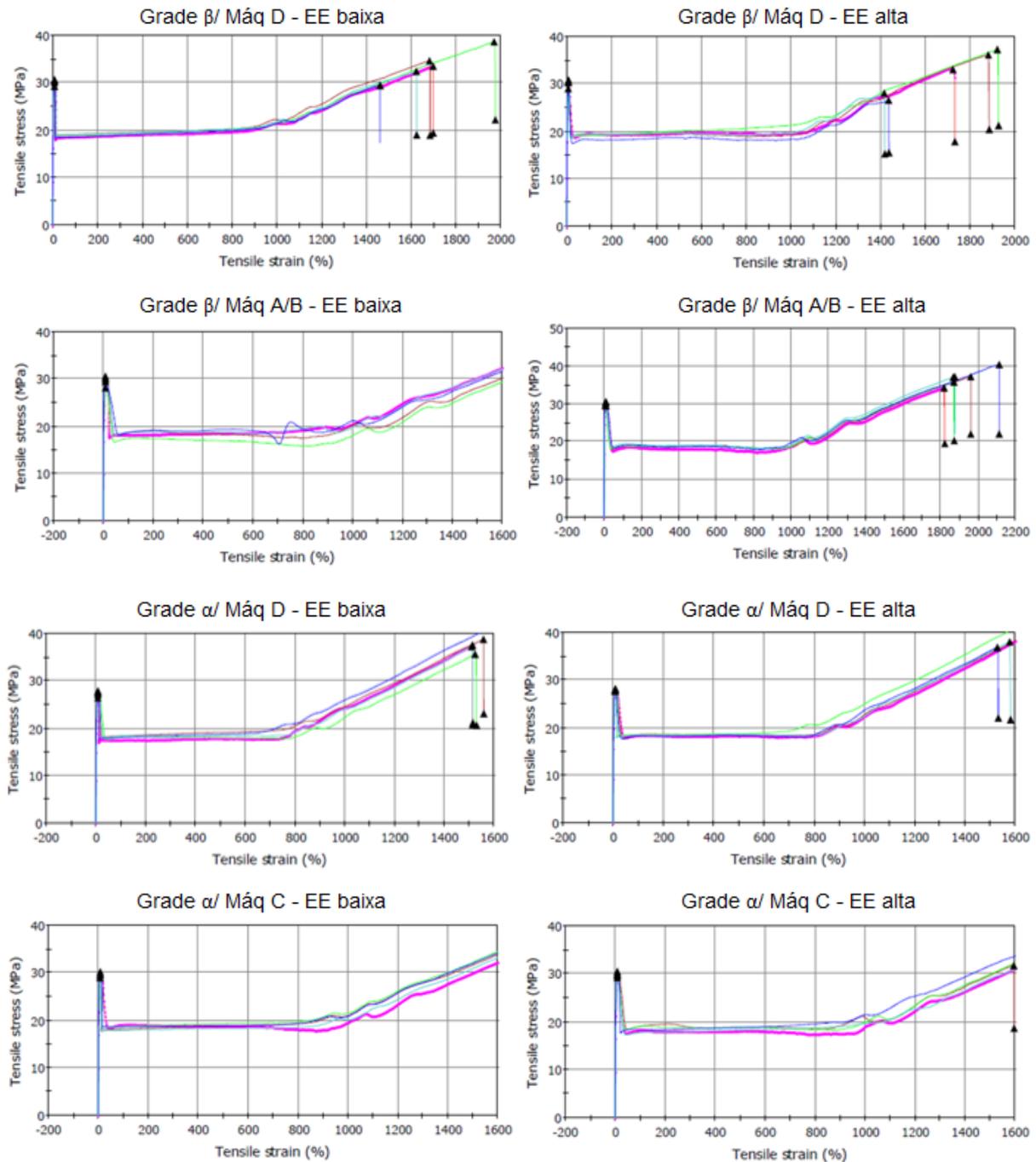
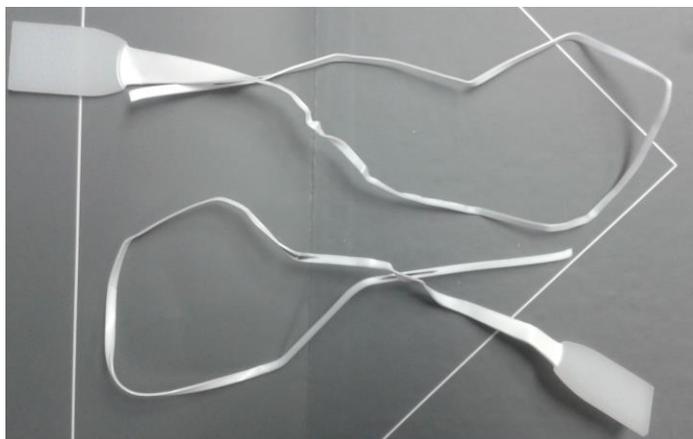


Figura 17 - Curvas de tensão versus deformao

Além disso, notou-se que todo o comprimento útil dos corpos de prova ficou esbranquiçado antes da ruptura (Figura 18). Tal efeito se deve ao estiramento  frio das cadeias poliméricas pela ao da força de traço empregada na amostra, o que promoveu um maior alinhamento das cadeias e, por consequência, um aumento na cristalinidade do material, evidenciado pelo aumento de opacidade do corpo de prova.

A fratura ainda pode ser classificada como frágil - mesmo que o material ainda seja dito dúctil – tendo em vista que a superfície onde ocorreu a ruptura mostrou-se lisa e

perpendicular à direção em que a tensão foi aplicada, não sendo observada a formação de pescoço - fenômeno caracterizado pela redução da área transversal – em nenhuma das amostras testadas.



**Figura 18 - Corpo de prova "grade  $\alpha$ /Extrusora D" rompido após teste de resistência à tração.**

Quanto à análise dos gráficos obtidos com os ensaios de tração, avaliou-se as propriedades tensão de escoamento/ruptura e alongamento (deformação) no escoamento e na ruptura.

O *grade  $\alpha$*  apresentou menores tensões/deformações de escoamento e ruptura se comparado ao *grade  $\beta$* . Tal resultado condiz com a maior distribuição de massa molar do *grade  $\alpha$*  (maior diferença de MFR entre Reator 1 e Reator2), a qual indica uma maior incidência de cadeias pequenas que oferecem menor resistência à tração, exigindo uma menor energia para se romper (menor tenacidade) se comparado ao *grade  $\beta$* , restringindo assim, seu uso em aplicações que exijam maior moldabilidade e resistência à esforços mecânicos.

Por outro lado, se compararmos os resultados das amostras granuladas com maior e menor energia específica, observa-se que as amostras de menor energia específica apresentam valores mais altos para tensões de escoamento e ruptura, indicando uma maior absorção de energia até o rompimento (maior resistência à tração), a qual pode ser devida à presença de cadeias maiores nesta condição. Tal observação está de acordo com o encontrado nas análises de varredura de frequência e resistência ao impacto Izod, onde as amostras granuladas com maior energia específica indicaram a existência de um possível fenômeno de cisão da cadeia polimérica.

## 5. Conclusões

As diferenças entre a taxa de fluidez do granulado e do pó ( $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$ ) não é influenciada pela extrusora utilizada.

As resinas com distribuição estreita e menor valor médio de massa molar, como as resinas de sopro, apresentam menor variação entre a taxa de fluidez determinada no pó e no granulado ( $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$ ) comparado a outras resinas com maior distribuição de massa molar.

As alterações nas condições de extrusão, em especial na taxa de alimentação e abertura da válvula de estrangulamento, resultaram no aumento da energia específica do *grade*  $\alpha$  em até 10% a mais que o *grade*  $\beta$  para condições similares de granulação. Também se observou que para mesmas condições de granulação e resina, a Extrusora D apresentou energia específica 15% e 4% maior que as Extrusora C e A/B, respectivamente.

Foram avaliados os efeitos do aumento da energia específica na extrusão sobre as propriedades do PEAD e sobre os demais parâmetros de extrusão:

- levou a um aumento na temperatura de massa da resina;
- levou a uma diminuição na pressão de massa da resina;
- praticamente não influenciou os valores de  $\Delta\text{MFR}_{\text{P-G}}$ .
- acarretou na diminuição dos valores de viscosidade, viscosidade zero e poli-dispersividade das resinas, aumentando sua processabilidade;
- praticamente não influenciou os valores de resistência ao impacto Izod à  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- resultou na diminuição da resistência à tração.

## 6. Referências

- [1] M. A. S. Reto, "Polietileno," *Revista Plástico Moderno*, p. 22, 2000.
- [2] J. J. Cheng, "Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics," University of Waterloo, Canada, 2008.
- [3] D. C. Miles e J. H. Briston, *Polymer Technology*, Londres: Temple Press Book, 1965.
- [4] F. W. J. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, USA: Wiley-Interscience, 1984.
- [5] R. Guitián, *Plástico Moderno*, 1995, p. 45.
- [6] K. W. Doak, "Ethylene Polymers," em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, John-Wiley & Sons, 1986.
- [7] A. L. N. Silva, "Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)," Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- [8] M. Rabello, S. M. L. Silva, R. N. Melo e E. Teófilo, "Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 3, pp. 202-211, 2009.
- [9] Petroquímica Ipiranga, "Catálogo de Produtos da Ipiranga Petroquímica," 2000.
- [10] E. H. J. M. W. P. Cox, "TA Instruments," [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com>. [Acesso em 15 Maio 2016].
- [11] A. J. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*, New York: Marcel Dekker, 2000.
- [12] C. D. C. Erbetta, G. F. Manoe, A. P. L. R. Oliveira, M. E. S. R. Silva, R. F. S. Freitas e R. G. Sousa, "Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures," *Materials Sciences and Applications*, vol. 5, pp. 923 - 931, 2014.
- [13] W. P. Cox, "Understanding Reology of Thermoplastic Polymers," *Polymer Science*, vol. 28, p. 118, 1958.
- [14] A. V. Shenoy e D. R. Saini, "Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Parameter. Part I.," *Advances in Polymer Technology*, vol. 6, nº 1, pp. 1 - 58, 1986.
- [15] A. C. Y. Wong e J. Z. Liang, "Temperature and pressure effects on the melt index and melt density of high-density polyethylene," *Journal os Meterials Processing Tecnology*, vol. 43, pp. 293 - 304, 1994.
- [16] J. Z. Linag, "A review of the new capillary rheometers," *Plastic Development*, pp. 96-97, 1992.

- [17] J. M. Dealy, *Rheometers for Molten Plastics*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1982, p. 180.
- [18] A. Thorbjorn, B. Stalbm e B. Wesslén, “Degradation of Polyethylene During Extrusion II. Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear Low-Density Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 1525 - 1537, 2004.
- [19] L. A. A. Mendes, “Study of Mechanisms of Degradation of the Polyethylene in Primary Recycling,” University of Minho, Braga, 2006.
- [20] M. A. D. Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2008.
- [21] A. Thorbjorn, “Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear Low-Density Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, nº Wiley Periodicals, Inc., pp. 1525 - 1537, 2004.
- [22] A. Harlin, “Qualitative Analysis of Twin-Screw Extruder Performance in Stabilization Pelletizing of HDPE Resins,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, nº 3, pp. 403 - 409, 1996.
- [23] A. G. Mamalis, K. N. Spentzas, G. Kouzilos, I. Theodorakopoulos e N. G. Pantelelis, “On the High-density Polyethylene Extrusion: Numerical, Analytical and Experimental Modeling,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 29, pp. 173 - 184, 2010.
- [24] B. Yang e L. J. Lee, “Effect of die temperature on the flow of polymer melts. Part I: Flow inside the die,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, nº 14, pp. 1079 - 1087, 1987.
- [25] UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, “Aplicações da Reologia no Processamento de Polímeros,” UFRGS, Porto Alegre.
- [26] Coperion, “ZSK Process Technology - Training,” Coperion, 2009.
- [27] Coperion, “Descrição do Sistema Funcional,” em *Coperion ZSK250/320 NT*, Stuttgart, Coperion, 2007.
- [28] Y. Wong, “Factors affecting extrudate swell and melt flow rate,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 79, pp. 163 - 169, 1998.
- [29] L. Bohm, P. Goebel e P. Schoneborn, “Detailed Reaction Engineering as a Basis of Modern Slurry Technology for PE-HD Production,” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 174, nº Basel, pp. 189-203, 1990.
- [30] “Datapoint Labs,” ASTM D638 TYPE IV, 24 Julho 2014. [Online]. Available: [https://www.datapointlabs.com/Images/Specimens/ASTM\\_D638\\_TypeIV.pdf](https://www.datapointlabs.com/Images/Specimens/ASTM_D638_TypeIV.pdf). [Acesso em 20 10 2016].

- [31] “Direct Industry,” TA Instruments, [Online]. Available: <http://www.directindustry.com/pt/fabricante-industrial/reometro-rotativo-103863.html>. [Acesso em 20 Outubro 2016].
- [32] Agência Nacional do Petróleo, “PORTARIA ANP N. 80, DE 30.04.99,” ANP, 1999.
- [33] R. K. Krishnaswamy, D. C. Rohlfing e A. M. Sukhadi, “A comparative study of multimodal vs. bimodal polyethylene pipe resins for PE-100 applications,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 45, nº 9, pp. 1203 - 1213, 2005.