

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE**  
**MATERIAIS – PPGE3M**

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA - PROPRIEDADE DE BLENDS PEBDL/PEUBDL COM ÊNFASE NA**  
**PROPRIEDADE DE SELAGEM**

**LUÍZA BURNS BARRETO**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

**Porto Alegre**

**2016**

LUÍZA BURNS BARRETO

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA – PROPRIEDADE DE BLENDA PEBDL/PEUDBL COM ÊNFASE NA  
PROPRIEDADE DE SELAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2016

LUÍZA BURNS BARRETO

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA – PROPRIEDADE DE BLENDS PEBDL/PEUDDL COM ÊNFASE NA  
PROPRIEDADE DE SELAGEM**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

---

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Dra. Adriane Gomes Simanke – Braskem

---

Dr. Fernando Castiglia Franceschini – Braskem

---

Dra. Fabiana Pires de Carvalho – Braskem

---

**DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família e aos grandes amigos, que apoiaram constantemente durante sua construção e souberam compreender os momentos de ausência. Sem vocês eu nada seria.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, pela orientação, apoio, dedicação, incentivo e confiança durante o período do mestrado.

Aos líderes Alessandro Cauduro e Fábio Agnelli, por acreditarem no meu trabalho, viabilizarem e incentivarem a realização deste mestrado.

À equipe do Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem, que viabilizaram a realização deste trabalho, com muita dedicação e qualidade.

À Braskem, por incentivar a qualificação de seus colaboradores e disponibilizar recursos para desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Daisy e Hércules, pela amizade, amor incondicional, dedicação infinita, incentivo diário, apoio constante, confiança e compreensão. Vocês são minha fonte de energia e minha inspiração para fazer sempre o melhor.

Ao meu grande amigo e mestre Marcelo Yamane, que sempre acreditou em mim e é grande responsável pela minha orientação profissional e pessoal. Você tem minha eterna gratidão, admiração e carinho.

Aos amigos do trabalho, que tornam meus dias mais leves e prazerosos. Minha admiração a todos vocês. Agradecimento especial às amigas Bárbara, Kátia e Letícia, que acompanham minha trajetória diariamente, vibram com as minhas conquistas, me incentivam a seguir meus objetivos e me inspiram, diariamente, a ser uma pessoa melhor. Vocês são grandes exemplos para mim.

À minha irmã de sangue e às minhas irmãs de coração, que acompanharam cada etapa e torceram por mim. Agradeço imensamente pela amizade, cumplicidade e incentivo para seguir em frente. Vocês sempre estarão no meu coração.

Aos amigos que vivenciaram esta etapa, que torceram pela minha evolução e pelo meu sucesso, que foram pacientes na minha ausência e deram apoio emocional para conclusão de mais uma etapa. Vocês são essenciais na minha vida.

***“Acredite que você pode, assim você já está no meio do caminho”***

*Theodore Roosevelt*

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

Parte deste trabalho foi apresentada em um congresso, conforme descrito abaixo.

### **TRABALHO PUBLICADO**

BARRETO, L. B., SANTANA, R. M. C., SIMANKE, A. G., STOCKER, M. K., STUMPF, N. M., MENDONÇA, B. E. S. Correlação estrutura – propriedade de blendas PEBDL/PEUDBL com foco na propriedade de solda. In: **22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 22° CBECiMat, 2016, Natal - RN**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Microscopia de força atômica
BL	Blenda
BUR	<i>Blow up Ratio</i> , Razão de sopro
C <sub>4</sub>	Comonômero 1-buteno
C <sub>6</sub>	Comonômero 1-hexeno
C <sub>8</sub>	Comonômero 1-octeno
CCD	<i>Chemical composition distribution</i> , distribuição de composição química
Crystaf	<i>Crystallization Analysis Fractionation</i> , Análise de fracionamento por cristalização
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> , reator de tanque agitado contínuo
DCQ	Distribuição de composição química
DDR	<i>Draw Down Ratio</i> , Razão de estiramento
DM	Direção de máquina
DMM	Distribuição de massa molar
DSCB	<i>Short chain branches distribution</i> , distribuição de ramificações curtas
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> , calorimetria exploratória diferencial
DT	Direção transversal
dW/dT	Derivada da massa de polímero presente em solução com relação à temperatura
Ex	Exemplo
FRR	<i>Flow rate ratio</i> , razão de índice de fluidez
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> , Cromatografia de permeação em gel
Hf	Háfnio
IF	Índice de fluidez
IF <sub>blenda</sub>	Índice de fluidez da blenda
IF <sub>i</sub>	Índice de fluidez de cada componente da blenda
IPN	Interpenetrante
IR	<i>Infrared</i> , infravermelho
LCB	<i>Long chain branches</i> , ramificações longas
MAO	Metilaluminoxano
M <sub>i</sub>	Massa molar de cada molécula
MM	Massa molar
M <sub>n</sub>	Massa molar numérica média
m-PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade obtido com catalisador metalocênico
m-PEUDDL	Polietileno linear de ultra baixa densidade obtido com catalisador metalocênico
M <sub>w</sub>	Massa molar ponderal média
M <sub>z</sub>	Massa molar média Z
N	Número de pontos avaliados na análise de AFM
N <sub>i</sub>	Número de moléculas
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade

PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade
PEMD	Polietileno de média densidade
PEUAMM	Polietileno de ultra alta massa molar
PEUBDL	Polietileno linear de ultra baixa densidade
PI	Índice de polidispersividade
PVC	Policloreto de vinila
R <sub>a</sub>	Rugosidade
SCB	<i>Short chain branches</i> , Ramificações curtas
SSA	<i>Successive self-nucleation and annealing</i> , Relaxação e autonucleação sucessiva
SSC	<i>Single site catalyst</i> , catalisador de sítio único
T	Temperatura
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
Ti	Titânio
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>s</sub>	Temperatura de solda
TUR	<i>Take up Ratio</i> , Razão de puxamento
vs	<i>Versus</i>
X <sub>c</sub>	Percentual de cristalinidade
x <sub>i</sub>	Fração mássica de cada componente na blenda
Z <sub>i</sub>	Altura de cada ponto da amostra na análise de AFM
Z <sub>m</sub>	Altura média dos pontos na análise de AFM
ZN	Ziegler-Natta
ZN-PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade obtido com catalisador Ziegler-Natta
Zr	Zircônio
ΔG <sub>m</sub>	Variação molar da energia livre de Gibbs da mistura
ΔH <sub>f</sub>	Entalpia de fusão
ΔH <sub>m</sub>	Variação molar da entalpia da mistura
ΔS <sub>m</sub>	Variação da entropia da mistura
η	Viscosidade
η <sub>0</sub>	Viscosidade zero
ρ	Densidade
ρ <sub>blenda</sub>	Densidade da blenda
ρ <sub>i</sub>	Densidade de cada componente da blenda
ω	Frequência angular

## RESUMO

O aumento da demanda por embalagens flexíveis, a evolução dos processos de transformação e a demanda por materiais que viabilizem aumento de produtividade sem perda de qualidade das embalagens, tornam necessário o desenvolvimento de soluções que atendam este mercado. Com foco na manutenção da integridade e qualidade dos produtos embalados, a propriedade de selagem dos filmes é uma das mais importantes. Devido à necessidade de aumento de produtividade e ao aumento de velocidade na etapa de empacotamento automático dos produtos, soluções que viabilizem a redução de temperatura necessária para selagem das embalagens têm sido estudadas pelos fornecedores de resinas termoplásticas e a utilização de blendas poliméricas tem se mostrado uma solução rápida com baixo ou nenhum investimento e que proporcionam a combinação de propriedades de diferentes polímeros para obtenção do incremento desejado. Diante deste contexto, foram produzidas três blendas, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>, na proporção mássica 85/15 (PEBDL/PEUDDL), entre um PEBDL convencional, amplamente utilizado para produção de embalagens flexíveis, obtido com catalisador Ziegler-Natta, e três PEUDDLs, identificados como PEUDDL<sub>1</sub>, PEUDDL<sub>2</sub> e PEUDDL<sub>3</sub>, todos obtidos com catalisadores metalocênicos. Foram obtidos filmes monocamada, em extrusora tubular, na proporção mássica 90/10 (PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> ou BL<sub>3</sub>/PEBDL). Foram avaliados os efeitos dessa mistura nas propriedades físicas, estruturais, reológicas, óticas, mecânicas e de soldabilidade e a partir destas avaliações, foram estabelecidas correlações entre estrutura e propriedade, com ênfase nas propriedades de selagem dos materiais. Os resultados obtidos mostram que as blendas proporcionaram melhoria da propriedade de selagem em comparação ao PEBDL, especialmente as blendas produzidas com os PEUDDLs de menor densidade. De maneira geral as blendas apresentaram melhores propriedades mecânicas e óticas, em comparação ao PEBDL.

## ABSTRACT

The increasing demand for flexible packaging, the advances on conversion processes and the demand for materials that allow the increase in productivity with no quality loss of the packaging require the development of new solutions to this market. Focusing on keeping packed product's quality and integrity, the sealing property is one of the most important property for this segment. Due to productivity increase and the increase on the speed of automatic packaging machines, the suppliers of thermoplastic resins have been studying solutions to reduce the temperature needed to seal the packaging. The use of polymer blends has been a fast and with low or none investment solution, which provide the combination of properties of different polymers to reach intended improvement. Given this context, three blends were produced, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>, with the following mass ratio 85/15 (LLDPE/ULDPE), among a conventional LLDPE, widely used to produce flexible packaging, obtained with Ziegler-Natta catalyst, and three ULDPEs, identified as ULDPE<sub>1</sub>, ULDPE<sub>2</sub> and ULDPE<sub>3</sub>, obtained with metallocene catalysts. Monolayer films were obtained on a tubular extruder, with the mass ratio 90/10 (LLDPE, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> or BL<sub>3</sub>/LDPE). The effects of the blending were analyzed on physical, structural, rheological, optical, mechanical and sealing properties. Structure – property correlation were discussed, focusing on the sealing property. The results show that the blends enhanced sealing properties compared to LLDPE, highlighting the blends with ULDPE with lower density. In general, the blends presented better mechanical and optical properties when compared to LLDPE.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Principais setores consumidores de Transformados Plásticos.....	1
Figura 2: Processos produtivos utilizados na Transformação do Plástico.....	2
Figura 3: Processos de extrusão utilizados na Transformação de Plástico .....	2
Figura 4: Estrutura química do polietileno .....	6
Figura 5: Morfologia do polietileno.....	7
Figura 6: Representação do esferulito e fases amorfa e cristalina .....	7
Figura 7: Moléculas da região amorfa.....	8
Figura 8: Curva de DMM.....	10
Figura 9: Relação MM x IF .....	11
Figura 10: Estrutura do PEAD .....	13
Figura 11: Estrutura do PEBD .....	14
Figura 12: Estrutura do PEBDL.....	15
Figura 13: Estrutura do PEUDDL .....	16
Figura 14: Comparativo de tamanho de cadeia de PEUAMM e PEAD para aplicação sopro, injeção e extrusão.....	17
Figura 15: Tipos de polietileno, cristalinidade, densidade e morfologia .....	18
Figura 16: Reator autoclave (esquerda) e tubular (direita).....	20
Figura 17: Distribuição de massa molar típica dos PEBDs obtidos em tecnologia tubular e autoclave	20
Figura 18: Reator fase gás .....	21
Figura 19: Reatores CSTR em série (esquerda) e reatores Loop (direita) .....	23
Figura 20: Distribuição de massa molar de polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, Metaloceno e Phillips (3 tipos diferentes).....	26
Figura 21: Comportamento reológico de polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, Metaloceno e Phillips .....	26
Figura 22: PE obtido com catalisador ZN (esquerda) e PE obtido com catalisador Metaloceno (direita): distribuição de tamanho de cadeia, distribuição de composição química e tipos de sítios ativos.....	27
Figura 23: Distribuição de massa molar e incorporação de comonômero típicos dos catalisadores metaloceno, Ziegler-Natta e Phillips .....	27
Figura 24: Diferença entre os tamanhos de cadeia dos PEs obtidos com catalisador metaloceno e Ziegler-Natta, resultando em DMM estreita e larga, respectivamente .....	28
Figura 25: Blenda miscível (esquerda), imiscível (meio) e parcialmente miscível (direita) .....	31
Figura 26: Aplicações de embalagens flexíveis.....	36
Figura 27: Desenho de uma extrusora de matriz plana e seus principais componentes.....	37
Figura 28: Extrusão tubular e principais parâmetros .....	38
Figura 29: Região de cristalização do polietileno: altura de linha de névoa .....	39
Figura 30: Filme de PEBDL (esquerda) e filme de PEAD (direita) .....	40
Figura 31: À esquerda: coextrusora tubular de três camadas: vermelha (externa), azul (intermediária) e amarela (interna). À direita: coextrusora plana de três camadas: azul (externa), amarela (intermediária) e vermelha (interna) .....	41
Figura 32: Relação entre opacidade e DMM de diferentes PEBDLs.....	44
Figura 33: Esquema mostrando processo de selagem .....	46
Figura 34: Mecanismo de selagem .....	47
Figura 35: Curva típica de selagem a quente e respectivos parâmetros .....	47
Figura 36: Representação de um plastômetro .....	51

Figura 37: Princípio do método de GPC .....	52
Figura 38: Microscópio de Força Atômica.....	54
Figura 39: Espectrômetro Nexus 670.....	55
Figura 40: Espectros de PEBDLs com comonômero buteno (azul), hexeno (vermelho) e octeno (verde) .....	56
Figura 41: Exemplo de termograma (cristalização).....	56
Figura 42: Ciclos de aquecimento e resfriamento da análise de termofracionamento por SSA .....	58
Figura 43: Reômetro ARES G2 (esquerda) e visão lateral dos discos (direita).....	59
Figura 44: Equipamento Hot Tack Tester 4000 da J&B .....	60
Figura 45: Sequência de etapas da análise de Hot Tack .....	61
Figura 46: Tipos de falha na análise de Hot Tack.....	61
Figura 47: Equipamento EB Laboratory Heat Sealer da Theller.....	62
Figura 48: Equipamento Tearing Tester 83-11-00 da TMI .....	63
Figura 49: Formato do corpo de prova utilizado na análise de resistência ao rasgo Elmendorf.....	63
Figura 50: Equipamento utilizado para avaliação de resistência ao impacto por queda de dardo .....	64
Figura 51: Ponteira utilizada na análise de perfuração.....	65
Figura 52: Equipamento para realização da análise de perfuração.....	65
Figura 53: Exemplo de curva Tensão vs Deformação .....	66
Figura 54: Equipamento Instron 4466.....	66
Figura 55: Esquema da análise de brilho, $\alpha=45^\circ$ .....	67
Figura 56: Brilhômetro Micro Gloss $45^\circ$ da BYK-Gardner .....	67
Figura 57: Esquema de análise de opacidade (haze) .....	68
Figura 58: Opacímetro Haze-Garde Plus da BYK-Gardner .....	68
Figura 59: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUBDL <sub>1</sub> e BL <sub>1</sub> .....	71
Figura 60: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUBDL <sub>2</sub> e BL <sub>2</sub> .....	71
Figura 61: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUBDL <sub>3</sub> e BL <sub>3</sub> .....	72
Figura 62: Sobreposição das DMMs do PEBDL e das Blendas (BLs).....	72
Figura 63: Sobreposição das curvas de Crystaf.....	74
Figura 64: Efeito do teor de comonômero no perfil de Crystaf.....	75
Figura 65: Frações Mássicas x Faixas de Temperatura de Cristalização .....	76
Figura 66: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme de PEBDL .....	77
Figura 67: Imagens de varredura total $400\ \mu\text{m}^2$ da superfície do filme de PEBDL, 2D (esquerda) e 3D (direita).....	77
Figura 68: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL <sub>1</sub> .....	78
Figura 69: Imagens de varredura total $400\ \mu\text{m}^2$ da superfície do filme de BL <sub>1</sub> , 2D (esquerda) e 3D (direita).....	78
Figura 70: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL <sub>2</sub> .....	78
Figura 71: Imagens de varredura total $400\ \mu\text{m}^2$ da superfície do filme de BL <sub>2</sub> , 2D (esquerda) e 3D (direita).....	79
Figura 72: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL <sub>3</sub> .....	79
Figura 73: Imagens de varredura total $400\ \mu\text{m}^2$ da superfície do filme de BL <sub>3</sub> , 2D (esquerda) e 3D (direita).....	79
Figura 74: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL <sub>1</sub> e BL <sub>1</sub> .....	82
Figura 75: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL <sub>2</sub> e BL <sub>2</sub> .....	83

Figura 76: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL <sub>3</sub> e BL <sub>3</sub> .....	83
Figura 77: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL <sub>1</sub> e BL <sub>1</sub> .....	84
Figura 78: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL <sub>2</sub> e BL <sub>2</sub> .....	84
Figura 79: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL <sub>3</sub> e BL <sub>3</sub> .....	85
Figura 80: Curva de termofracionamento do PEBDL.....	86
Figura 81: Curva de termofracionamento da BL <sub>1</sub> .....	86
Figura 82: Curva de termofracionamento da BL <sub>2</sub> .....	87
Figura 83: Curva de termofracionamento da BL <sub>3</sub> .....	87
Figura 84: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL <sub>1</sub> .....	88
Figura 85: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL <sub>2</sub> .....	89
Figura 86: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL <sub>3</sub> .....	89
Figura 87: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL <sub>3</sub> .....	90
Figura 88: Sobreposição das curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento do PEBDL e das blendas.....	91
Figura 89: Sobreposição das curvas de viscosidade a baixas taxas do PEBDL e das blendas.....	92
Figura 90: Sobreposição das curvas de viscosidade a altas taxas do PEBDL e das blendas.....	92
Figura 91: Representação esquemática do processo de empacotamento automático.....	93
Figura 92: Sobreposição das curvas de hot tack do PEBDL e das blendas.....	94
Figura 93: Imagem dos filmes durante análise de hot tack na temperatura de 115°C.....	95
Figura 94: Imagem dos filmes durante análise de hot tack na temperatura de 120°C.....	95
Figura 95: Tipos de falhas possíveis de acontecer na análise de selagem.....	96
Figura 96: Sobreposição das curvas de ultimate strength do PEBDL e das blendas.....	98
Figura 97: Imagem dos filmes durante análise de ultimate strength em suas respectivas temperaturas de selagem.....	98
Figura 98: Resultados da análise de resistência ao rasgo Elmendorf dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	100
Figura 99: Resultados da análise de resistência ao impacto de dardo dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	101
Figura 100: Resultados da análise de perfuração dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	102
Figura 101: Resultados da análise de tração na DM dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	103
Figura 102: Curvas de tração na DM dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	103
Figura 103: Resultados da análise de tração na DT dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	104
Figura 104: Curvas de tração na DT dos filmes obtidos com PEBDL, BL <sub>1</sub> , BL <sub>2</sub> e BL <sub>3</sub> .....	104
Figura 105: Propriedades óticas (a) Brilho 45° e (b) Opacidade.....	105
Figura 106: Gráfico radar das propriedades obtidas pelo ensaio de tração na DM e na DT.....	106
Figura 107: Gráfico radar das propriedades óticas, resistência ao impacto de dardo, à perfuração e à propagação do rasgo.....	107
Figura 108: Termograma de fusão - PEBDL.....	115
Figura 109: Termograma de cristalização - PEBDL.....	115
Figura 110: Termograma de fusão – PEUBDL <sub>1</sub> .....	116
Figura 111: Termograma de cristalização – PEUBDL <sub>1</sub> .....	116
Figura 112: Termograma de fusão – PEUBDL <sub>2</sub> .....	117
Figura 113: Termograma de cristalização – PEUBDL <sub>2</sub> .....	117
Figura 114: Termograma de fusão – PEUBDL <sub>3</sub> .....	118
Figura 115: Termograma de cristalização – PEUBDL <sub>3</sub> .....	118
Figura 116: Termograma de fusão – BL <sub>1</sub> .....	119
Figura 117: Termograma de cristalização – BL <sub>1</sub> .....	119
Figura 118: Termogramas de fusão – BL <sub>2</sub> .....	120
Figura 119: Termogramas de cristalização – BL <sub>2</sub> .....	120

Figura 120: Termogramas de fusão – BL <sub>3</sub> .....	121
Figura 121: Termogramas de cristalização – BL <sub>3</sub> .....	121

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Correlação entre propriedades diversas do polietileno com a densidade.....	9
Tabela 2: Correlação entre propriedades diversas do polietileno com a densidade.....	12
Tabela 3: Comparativo de propriedades entre os diferentes tipos de PE .....	18
Tabela 4: Principais diferenças entre os processos alta pressão .....	19
Tabela 5: Blendas e aplicações .....	35
Tabela 6: Comparativo entre as propriedades dos filmes com diferentes tipos de PE .....	41
Tabela 7: Características gerais dos PEs utilizados.....	50
Tabela 8: Propriedades físicas dos PEs e das blendas obtidas nesse estudo .....	69
Tabela 9: Relação entre IF e densidade medidos e calculados .....	70
Tabela 10: Massas molares médias PEBDL, PEUBDLs e BLs .....	71
Tabela 11: Rugosidade média dos filmes .....	77
Tabela 12: Efeito de algumas variáveis na temperatura de fusão .....	80
Tabela 13: Propriedades térmicas dos polietilenos e respectivas blendas.....	81
Tabela 14: Viscosidade zero do PEBDL e das blendas .....	91
Tabela 15: Temperatura, força e janela de selagem do PEBDL e das blendas.....	94
Tabela 16: Temperatura de selagem e força máxima de solda do PEBDL e das blendas .....	98
Tabela 17: Propriedades mecânicas.....	122
Tabela 18: Propriedades óticas .....	122
Tabela 19: Propriedades de selagem .....	122
Tabela 20: Parâmetros de extrusão dos filmes .....	123

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>POLIETILENO</b>	<b>6</b>
3.1.1	MORFOLOGIA	6
3.1.2	COMPOSIÇÃO, MASSA MOLAR E POLIDISPERSIVIDADE	10
3.1.3	TIPOS DE POLIETILENO	12
3.1.4	PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO	18
3.1.4.1	Processos Alta Pressão	19
3.1.4.2	Processo Fase Gás	20
3.1.4.3	Processo em Solução	21
3.1.4.4	Processo Suspensão	22
3.1.5	CATALISADORES	23
3.1.5.1	Catalisador Phillips	24
3.1.5.2	Catalisador Ziegler-Natta	24
3.1.5.3	Catalisador Metalloceno	25
3.1.5.4	Comparativo entre Polietilenos obtidos com diferentes catalisadores	25
<b>3.2</b>	<b>BLENDAS</b>	<b>28</b>
3.2.1	MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE	30
3.2.2	BLENDAS DE POLIETILENOS	32
<b>3.3</b>	<b>EXTRUSÃO DE FILMES</b>	<b>35</b>
3.3.1	EXTRUSÃO DE FILME PLANO	36
3.3.2	EXTRUSÃO DE FILME TUBULAR	37
3.3.3	COEXTRUSÃO	41
<b>3.4</b>	<b>ESTRUTURA E PROPRIEDADE DOS FILMES DE PEBDL</b>	<b>42</b>
3.4.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS	42
3.4.2	PROPRIEDADES ÓTICAS	43
3.4.3	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	45
<b>3.5</b>	<b>PROPRIEDADE DE SELAGEM</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS</b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>50</b>
4.2.1	ANÁLISES FÍSICAS	50
4.2.1.1	Índice de Fluides	51
4.2.1.2	Densidade	52
4.2.2	ANÁLISES ESTRUTURAIS	52
4.2.2.1	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	52
4.2.2.2	Análise de Fracionamento por Cristalização (Crystaf)	53
4.2.2.3	Microscopia de Força Atômica (AFM)	53
4.2.2.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
4.2.3	ANÁLISES TÉRMICAS	56
4.2.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	56
4.2.3.2	Termofracionamento por SSA (Successive self-nucleation annealing)	57
4.2.4	ANÁLISES REOLÓGICAS	58
4.2.4.1	Reometria rotacional com varredura de frequência	59
4.2.4.2	Viscosidade zero	59
4.2.5	ANÁLISES DE SELAGEM	59

4.2.5.1	Hot Tack.....	60
4.2.5.2	Ultimate Strength .....	61
4.2.6	ANÁLISES MECÂNICAS.....	62
4.2.6.1	Rasgo Elmendorf .....	62
4.2.6.2	Impacto de Dardo .....	64
4.2.6.3	Perfuração.....	64
4.2.6.4	Tração.....	65
4.2.7	ANÁLISES ÓTICAS .....	67
4.2.7.1	Brilho 45°.....	67
4.2.7.2	Opacidade .....	67
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>PROPRIEDADES FÍSICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>5.2</b>	<b>MICROESTRUTURA .....</b>	<b>70</b>
5.2.1	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	70
5.2.2	CRYSTAF .....	73
5.2.3	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	76
<b>5.3</b>	<b>PROPRIEDADES TÉRMICAS .....</b>	<b>80</b>
5.3.1	DSC.....	81
5.3.2	TERMOFRACIONAMENTO POR SSA.....	85
<b>5.4</b>	<b>PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....</b>	<b>90</b>
<b>5.5</b>	<b>PROPRIEDADES DE SELAGEM .....</b>	<b>92</b>
5.5.1	HOT TACK.....	94
5.5.2	ULTIMATE STRENGTH .....	97
<b>5.6</b>	<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>	<b>99</b>
5.6.1	RASGO ELMENDORF .....	100
5.6.2	RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE DARDO.....	101
5.6.3	PERFURAÇÃO .....	102
5.6.4	TRAÇÃO EM FILME.....	103
<b>5.7</b>	<b>PROPRIEDADES ÓTICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>5.8</b>	<b>RADARES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓTICAS .....</b>	<b>106</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
	<b>APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO .....</b>	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE B – TABELA DE PROPRIEDADES .....</b>	<b>122</b>
	<b>APÊNDICE C – TABELA COM PARÂMETROS DE EXTRUSÃO .....</b>	<b>123</b>
	<b>TABELA 20: PARÂMETROS DE EXTRUSÃO DOS FILMES .....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, em 1909, pelo cientista Leo Baekeland, o plástico vem sendo amplamente utilizado na substituição dos mais diversos tipos de materiais como metais, madeira, vidro, dentre outros. Trazendo maior comodidade e praticidade, o plástico e suas diversas aplicabilidades revolucionaram a sociedade. A versatilidade dos materiais poliméricos, especialmente os termoplásticos, pode ser claramente observada pelos diversos ramos da economia onde esse material pode ser empregado, conforme ilustrado na Figura 1. Dentre as principais aplicações, pode-se citar a produção de tubos de PVC no setor de construção civil, de garrafas plásticas no setor de bebidas, de tanques no setor automotivo, etc. A utilização de plástico nestes setores confere vantagens como impermeabilidade a gases, leveza e flexibilidade às peças, garantindo incrementos de vida útil dos produtos embalados e até redução de consumo de combustível, no caso das peças do setor automobilístico. (ABIPLAST, 2014)

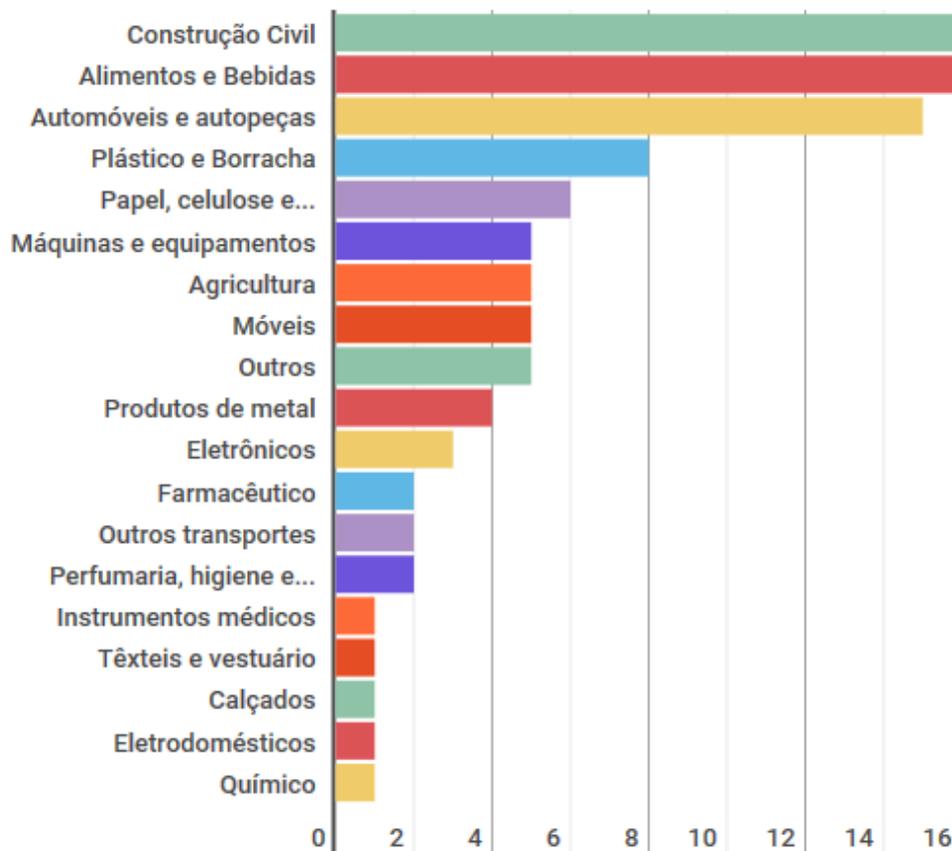


Figura 1: Principais setores consumidores de Transformados Plásticos  
Fonte: (ABIPLAST, 2014)

Dentre os principais métodos de transformação dos termoplásticos, destaca-se o processo de extrusão, que transformou 62,8% do volume de plástico processado no ano de 2012 e destes 62,8%, aproximadamente 39% foi processo de extrusão de filmes (embalagens flexíveis) (ABIPLAST, 2014). A Figura 2 mostra a distribuição de volume de plástico transformado entre os tipos de processo e a Figura 3 mostra a distribuição de volume de plástico transformado pelos diferentes tipos de processo de extrusão.

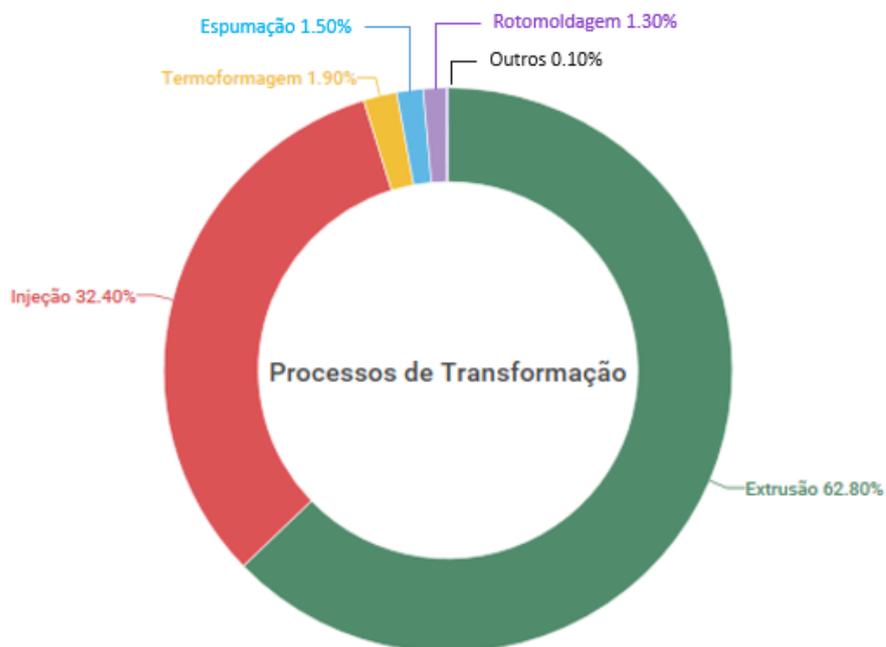


Figura 2: Processos produtivos utilizados na Transformação do Plástico  
Fonte: (ABIPLAST, 2014)

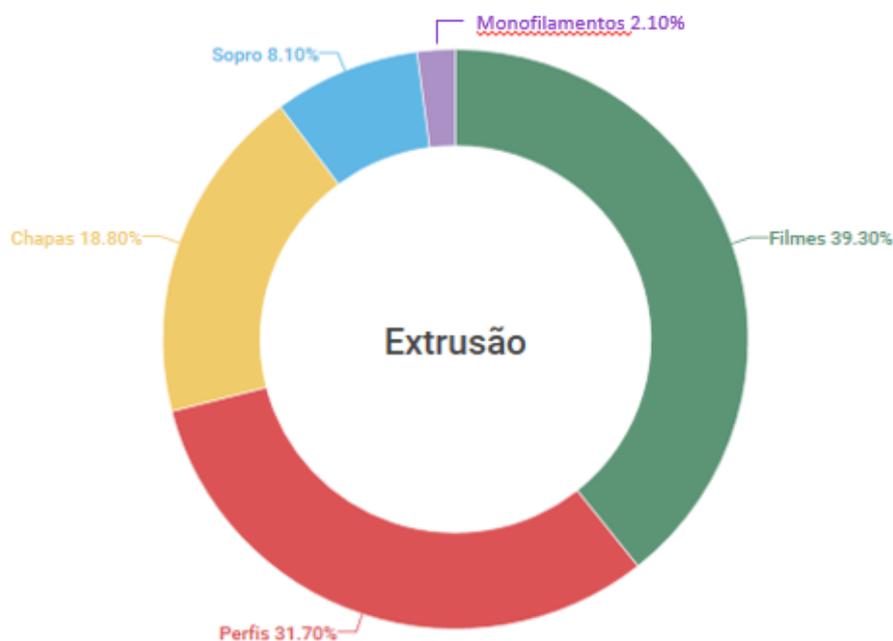


Figura 3: Processos de extrusão utilizados na Transformação de Plástico  
Fonte: (ABIPLAST, 2014)

Conforme mostrado nas figuras anteriores, o mercado de embalagens flexíveis é fortemente impulsionado pela indústria alimentícia, mas também é bastante influenciado pelo mercado de varejo, aplicações industriais, produtos médicos e farmacêuticos, sacolas e demais setores de embalagem para produtos não alimentícios. O crescimento deste setor também está atrelado às mudanças de regulamentações, tecnologias de processamento e desafios em distribuição e produção dos alimentos. (Izquierdo & Feldman, 2015)

O aumento do poder de compra da população brasileira, viabilizado pelo crescimento acelerado do país eleva o grau de exigência do consumidor, incentivando a competitividade entre os produtores de alimentos que buscam constante inovação com embalagens chamativas e funcionais. Os consumidores também buscam embalagens leves, seguras e com maior transparência. (Wallis, Well, & Madi, 2012)

Os principais fatores que influenciam o setor de embalagens, trazendo novas oportunidades para o ramo de Inovação & Tecnologia são: conveniência e simplicidade (facilidade de abertura, possibilidade de fechamento, facilidade de descarte, portabilidade), estética e identidade (modelo diferenciado, identificação pessoal), qualidade e novas tecnologias (embalagens ativas e inteligentes, nanotecnologia, biopolímeros, barreira, preservação dos princípios ativos), sustentabilidade e ética (reuso e reciclagem), segurança química e assuntos regulatórios (Wallis, Well, & Madi, 2012; Izquierdo & Feldman, 2015) e aumento de competitividade dos transformadores (redução de peso, aumento de produtividade).

Em busca de competitividade, os produtores de embalagens flexíveis estão investindo em máquinas automatizadas, que viabilizem aumento de produtividade, redução de espessura, menor consumo de energia elétrica e maior flexibilidade em relação aos diferentes tipos e formatos de embalagens.

Embalagens flexíveis são todas as embalagens com espessura menor que 250  $\mu\text{m}$  e cuja forma física depende do produto que está sendo embalado (ABIEF, s.d.). As embalagens flexíveis proporcionam a otimização entre as quantidades de embalagem e de produto acondicionado, viabilizando a redução de peso das embalagens, otimização de transporte, consumo de energia e outras vantagens ao longo da cadeia. (FPE: FLEXIBLE PACKAGING EUROPE)

Observa-se um aumento da demanda por embalagens que mantenham a integridade do produto (ex: sabor, crocância, aroma) e estendam sua vida útil, evitando desperdício (Almeida, 2014). A possibilidade de combinar polímeros para obter um balanço de propriedades, com foco na conservação do produto que está sendo embalado é uma das maiores vantagens deste setor. (FPE: FLEXIBLE PACKAGING EUROPE)

A propriedade de solda em filmes flexíveis é uma das mais importantes, pois a qualidade e integridade do produto que é embalado dependem da qualidade da solda da embalagem e por este motivo esta propriedade torna-se uma das mais importantes para este segmento.

As necessidades dos consumidores finais são as principais motivações para o desenvolvimento de novas soluções e tecnologias (Almeida, 2014). Para viabilizar o crescimento deste setor, faz-se necessário o desenvolvimento de novas resinas com melhores propriedades mecânicas, óticas e de soldabilidade. O uso de blendas poliméricas torna-se, então, uma solução rápida, com baixo ou nenhum investimento e que proporcionam a combinação de propriedades de diferentes polímeros para obtenção do incremento desejado.

A proposta deste estudo é avaliar o efeito da blenda entre polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e polietileno linear de ultra baixa densidade (PEUBDL) nas propriedades finais dos filmes, com foco na propriedade de solda. O processo de selagem envolve a fusão e o entrelaçamento entre as moléculas que estão na interface de dois filmes a serem soldados e depende de fatores operacionais, como temperatura, pressão e tempo de contato entre as faces de filme a serem seladas e de características estruturais das resinas utilizadas para produção da embalagem, como massa molar, distribuição de massa molar, teor e tipo de comonômero e da maneira como este comonômero está distribuído ao longo da cadeia polimérica. Para filmes produzidos com polietileno semicristalino a temperatura de solda deve ser próxima à temperatura de fusão do material (Silva R. B., 2010), para viabilizar o movimento das moléculas e promover o entrelaçamento entre elas. Desta forma, utiliza-se de materiais com menor grau de cristalinidade, como os PEUBDLs, que apresentam menor temperatura de fusão e, conseqüentemente, menor temperatura de selagem. Espera-se que a utilização de certa quantidade destes materiais via blenda viabilize a melhoria da propriedade de solda dos PEBDLs convencionais.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da mistura via blenda, entre Polietileno Linear de Baixa Densidade Linear (PEBDL) e Polietileno de Ultra Baixa Densidade Linear (PEUBDL) na propriedade de solda de filmes monocamada obtidos através do processo de extrusão tubular, relacionando esta propriedade com a microestrutura das blendas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja atingido, os seguintes objetivos específicos devem ser contemplados:

- Selecionar técnicas para caracterização das blendas propostas, que auxiliem na identificação de diferenças estruturais;
- Avaliar desempenho das blendas em termos de propriedades mecânicas e comparar com o desempenho do PEBDL;
- Avaliar desempenho das blendas em termos de propriedades óticas e comparar com o desempenho do PEBDL;
- Identificar o PEUBDL que proporcionou maior ganho em propriedade de solda;
- Identificar o PEUBDL que proporcionou melhor balanço de propriedades (solda, mecânicas, óticas).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLIETILENO

O polietileno é um polímero termoplástico obtido através da polimerização por adição do eteno,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , cuja fórmula química é  $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$ , onde  $n$  é o grau de polimerização, ou seja, o número de monômeros eteno  $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-]$  polimerizados (Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005). A Figura 4 mostra a estrutura química do polietileno.

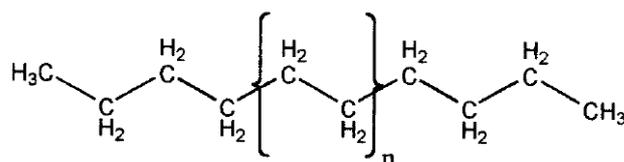


Figura 4: Estrutura química do polietileno  
Fonte: (Peacock, 2000)

Os materiais termoplásticos são aqueles que escoam mediante aumento substancial de temperatura e marginal de pressão, viabilizando sua moldagem nessas condições. Ao resfriarem, assumem a conformação do molde. (Canevarolo Jr., 2006)

As propriedades do polietileno dependem de suas características estruturais, principalmente de sua morfologia e composição molar, que são controladas durante a polimerização e dependem, principalmente, do tipo de catalisador, tipo de processo e condições de polimerização. (Soares, Shan, & Penlidis, 2002; Peacock, 2000)

##### 3.1.1 MORFOLOGIA

Também conhecida como estrutura molecular no estado sólido, a morfologia do polietileno está relacionada à forma física, arranjo e estrutura das moléculas no espaço e consiste na maneira como as cadeias estão organizadas/empacotadas. (Canevarolo Jr., 2006; Ghosh, 2011; Peacock, 2000)

O polietileno é um polímero semicristalino, cuja morfologia no estado sólido é composta por duas fases sólidas: em uma delas os segmentos de cadeia são empacotados de forma ordenada, regular e repetitiva (regiões cristalinas) e na outra os segmentos de cadeia são desordenados (regiões amorfas), conforme mostrado na Figura 5. De maneira geral, as propriedades dos polietilenos dependem da proporção entre fase amorfa e cristalina, bem

como tamanho e forma dos cristais, orientação e conectividade entre as fases. (Canevarolo Jr., 2006; Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005)

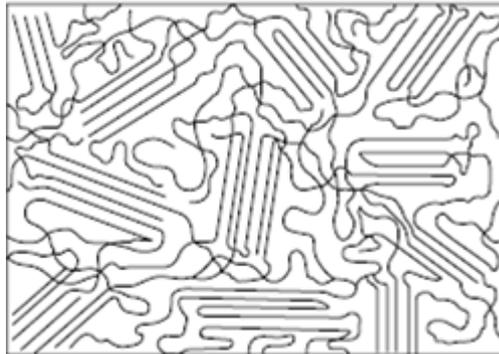


Figura 5: Morfologia do polietileno  
Fonte: (Ghosh, 2011)

A região cristalina é constituída por cristalitos ou lamelas, que se desenvolvem radialmente para compor os esferulitos, conforme Figura 6. Os cristalitos estão conectados por segmentos de molécula desordenados, que constituem a região amorfa. Estes segmentos de molécula geralmente são continuidade das cadeias presentes nos cristalitos e podem ser de 3 tipos: moléculas de amarração (também conhecidas como *tie chains* ou *tie molecules*), *loops* (laços) e *cilia*, ilustrados na Figura 7.

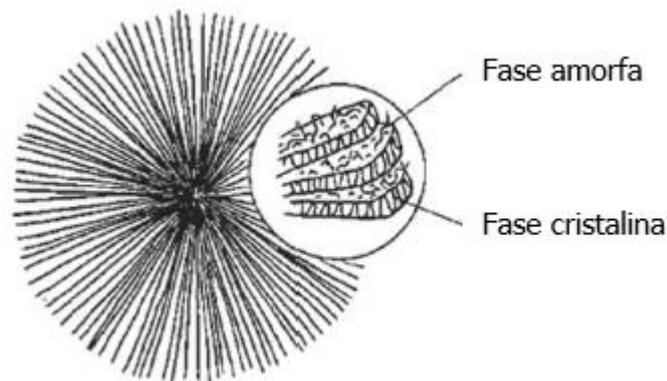


Figura 6: Representação do esferulito e fases amorfa e cristalina  
Fonte: Adaptado de (Scheirs, 2009)

As moléculas de amarração (*tie chains*) são segmentos de cadeia que conectam dois cristalitos, as moléculas *loop* são segmentos de cadeia que saem e entram no mesmo cristalito e as moléculas *cilia* são terminações de cadeia na região amorfa. Dentre os três tipos de segmentos de cadeia, as moléculas de amarração são as que exercem maior influência sobre as propriedades finais do polietileno, as quais dependem, principalmente, do grau de

conectividade entre cristalitos, ou seja, da quantidade de moléculas de amarração entre eles. A ductilidade e o caráter coesivo do polietileno são consequência direta das moléculas de amarração, que são responsáveis por reduzir a fragilidade do polímero. (Canevarolo Jr., 2006; Ghosh, 2011; Peacock, 2000; Silva R. B., 2010)

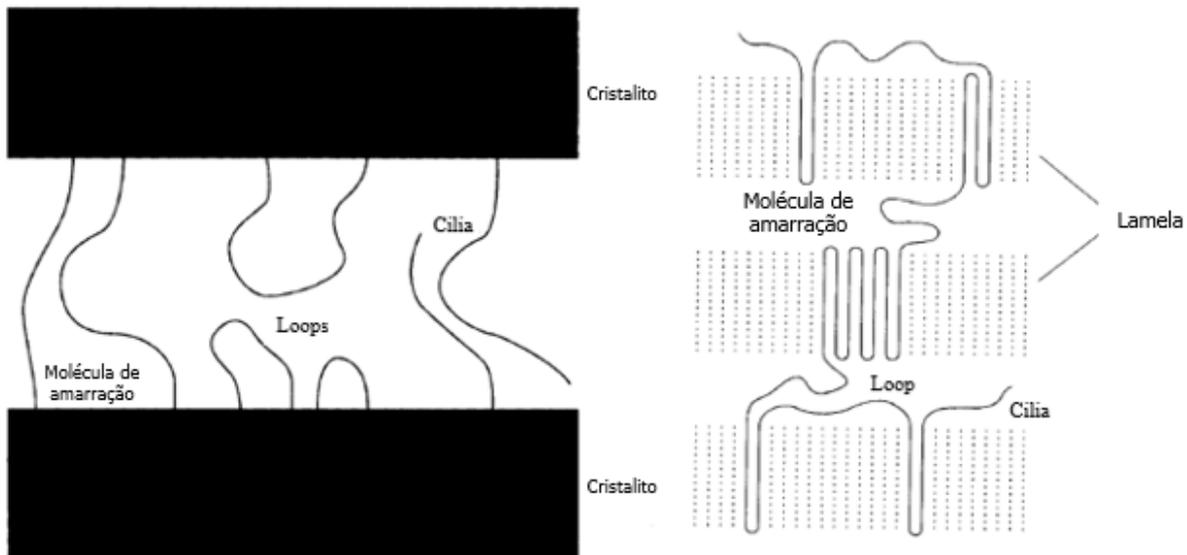


Figura 7: Moléculas da região amorfa  
Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

A cristalinidade dos polímeros é influenciada principalmente pelas suas características estruturais, tais como: (Canevarolo Jr., 2006; Vasile & Pascu, 2005)

- Linearidade da cadeia: cadeias lineares empacotam mais facilmente, favorecendo a cristalinidade;
- Grupo lateral/ramificações/defeitos: a presença de grupos laterais ou ramificações geram volumes livres e dificuldade de empacotamento, desfavorecendo a cristalinidade;
- Ligações intermoleculares secundárias fortes: favorecem a aproximação das moléculas, facilitando o empacotamento e, portanto, a cristalização do material;
- Rigidez/flexibilidade da cadeia principal: a rigidez da cadeia principal favorece a ordenação das moléculas e facilitam o empacotamento. Já a flexibilidade da cadeia principal apresenta maior dificuldade de empacotamento regular, desfavorecendo a cristalização do polímero;

- Quantidade e tipo de comonômero: quanto maior a quantidade de comonômero incorporada, mais ramificada será a cadeia, desfavorecendo a cristalização do material e quanto maior for a cadeia do comonômero, maior o volume livre e maior a dificuldade de empacotamento do material, desfavorecendo, também, a cristalização deste polímero.

A cristalinidade também pode ser influenciada por fatores externos como taxa de resfriamento durante o processamento, taxa de deformação do material (orientação), presença de impurezas ou aditivos, dentre outros fatores. (Canevarolo Jr., 2006)

O polietileno tem suas propriedades (físicas, mecânicas, térmicas etc.) influenciadas pelo grau de cristalinidade e morfologia da região cristalina. Quanto maior o grau cristalinidade, maior a densidade do polímero e mais elevadas são as propriedades como rigidez, temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e transição vítrea ( $T_g$ ), resistências química e à abrasão etc. Em contrapartida, menores são as propriedades como resistência ao impacto, alongamento na ruptura, claridade etc. (Canevarolo Jr., 2006; Peacock, 2000; Silva R. B., 2010). A Tabela 1 mostra o efeito do aumento da densidade em algumas propriedades do polietileno.

Tabela 1: Correlação entre propriedades diversas do polietileno com a densidade

PROPRIEDADE	Aumento de densidade
Rigidez/Resistência ao empilhamento	↑
Tensão no escoamento	↑
Resistência ao impacto	↓
Dureza	↑
Processabilidade	=
Flexibilidade a baixa temperatura	↓
Resistência ao tensofissuramento	↓
Permeabilidade a gases e água	↓
Resistência química	↑
Contração durante processamento	↑
Brilho	↑
Transparência	↓

Legenda: ↑ (aumenta) ↓ (diminui) = (não afeta)

Fonte: (BRASKEM, 2008)

### 3.1.2 COMPOSIÇÃO, MASSA MOLAR E POLIDISPERSIVIDADE

O processo de polimerização do polietileno gera cadeias de diferentes tamanhos, as quais são medidas por sua massa molar (MM). O conjunto dessas moléculas origina um parâmetro conhecido como distribuição de massa molar (DMM), que consiste de uma curva que descreve a composição do polímero em termos de massas molares médias ( $\overline{M}_w$ ), conforme mostrado na Figura 8. A massa molar média de um polímero considera a massa molar de cada molécula e o número delas. As massas molares médias mais usadas para descrever a distribuição de massas molar são:  $M_n$  (massa molar numérica média),  $M_w$  (massa molar ponderal média) e  $M_z$  (massa molar Z média). As Equações 1 – 3 mostram como essas massas molares médias são obtidas. (Canevarolo Jr., 2006; Bretas & D'Ávila, 2000; Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005)

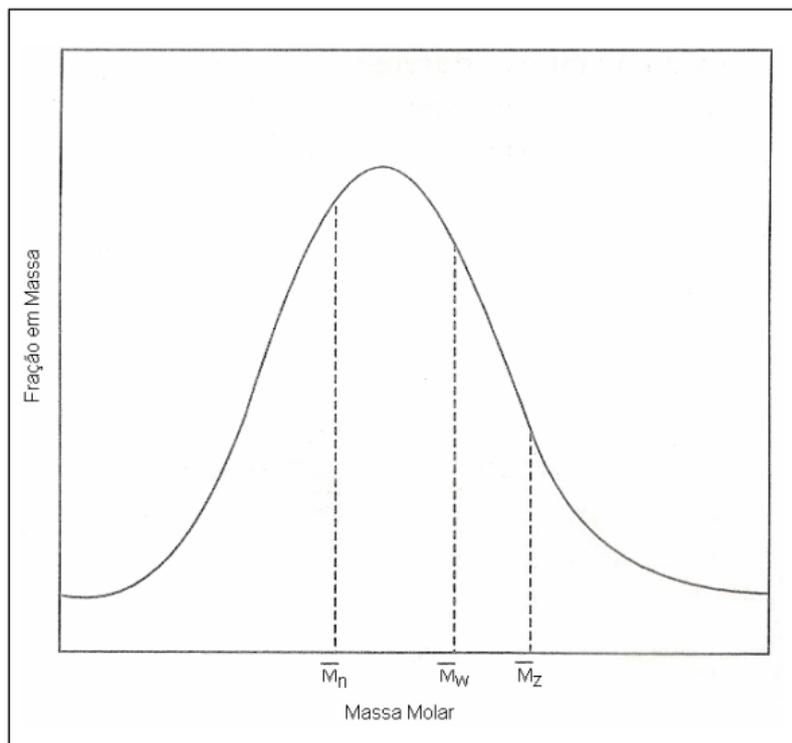


Figura 8: Curva de DMM  
Fonte: (Bretas & D'Ávila, 2000)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (3)$$

onde  $N_i$  é o número de moléculas  $i$  de massa molar  $M_i$ .

Através da razão entre as massas molares  $M_w$  e  $M_n$  ( $M_w/M_n$ ) é conhecida como índice de polidispersividade (PI) e indica se um polímero possui DMM estreita ou larga, ou seja, se a maioria das moléculas possuem MMs próximas (estreita) ou se as moléculas possuem MMs diferentes (larga). Como  $M_w$  é mais sensível às moléculas de alta MM e  $M_n$  é mais sensível às moléculas de baixa MM, quanto maior o valor de PI, mais larga é a DMM. (Bretas & D'Ávila, 2000)

A massa molar e a distribuição de massa molar de um polímero influenciam a quantidade de emaranhamento entre as moléculas. Logo, quanto maior a MM, maior a probabilidade de ocorrência dos emaranhamentos, afetando diretamente o comportamento reológico do material (Bretas & D'Ávila, 2000). Na prática, uma forma indireta de determinar a MM do polietileno é através da medição do índice de fluidez (IF), que representa a facilidade com que um polietileno escoar no estado fundido, e para determinação da DMM utiliza-se o *flow rate ratio* (FRR), que é a razão entre os índices de fluidez do polietileno medido em duas condições diferentes de carga aplicada (Ex:  $IF_{190^\circ C/21,6kg}/IF_{190^\circ C/2,16kg}$ ). Quanto maior a relação, mais larga a DMM. A Figura 9 ilustra a relação entre a massa molar e o índice de fluidez. Analisando a figura é possível concluir que quanto maior a massa molar do polietileno, menor sua facilidade de escoar devido ao alto grau de emaranhamento entre as moléculas.

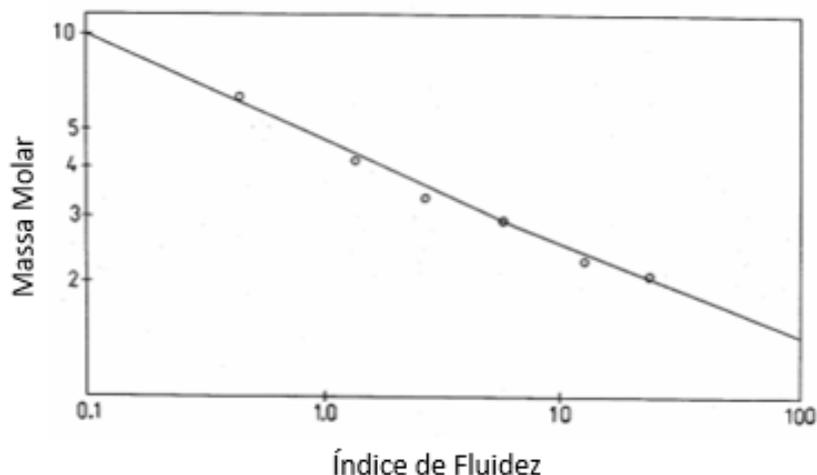


Figura 9: Relação MM x IF  
Fonte: (BRASKEM, 2008)

Além do aumento na viscosidade, que dificulta o processamento do polietileno, o aumento da MM acarreta diminuição da rigidez e aumento da resistência ao impacto, da

resistência ao tensofissuramento (*stress-cracking*) etc. A Tabela 2 mostra o efeito do aumento da MM e do estreitamento da DMM em algumas propriedades do polietileno. (BRASKEM, 2008)

Tabela 2: Correlação entre propriedades diversas do polietileno com a densidade

PROPRIEDADE \ MUDANÇA	Aumento da MM (< IF)	Estreitamento da DMM
Rigidez/Resistência ao empilhamento	↓	+
Tensão no escoamento	↑	+
Resistência ao impacto	↑	↑
Dureza	+	↑
Processabilidade	-	-
Flexibilidade a baixa temperatura	↑	↑
Resistência ao tensofissuramento	↑	↓
Permeabilidade a gases e água	+	=
Resistência química	↑	=
Contração durante processamento	↑	↓
Brilho	↓	=
Transparência	+	+

Legenda: ↑ (aumenta) ↓ (diminui) = (não afeta) + (levemente maior) - (piora)

Fonte: (BRASKEM, 2008)

Outro fator que influencia as propriedades do polietileno, principalmente do polietileno linear de baixa densidade (PEBDL), é a distribuição de composição química (em inglês: *chemical composition distribution – CCD* ou *short chain branches distribution - DSCB*). Trata-se de como o comonômero é incorporado ao longo da cadeia principal. A distribuição de composição química está associada à concentração das ramificações no polietileno, que variam ao longo da cadeia e de molécula para molécula. O tipo de catalisador utilizado na polimerização tem grande influência na maneira em que o comonômero será incorporado ao longo da cadeia polimérica, influenciando diretamente a distribuição de composição química (Peacock, 2000). A distribuição de composição química dos PEBDLs afeta significativamente suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. (Anantawaraskul et al., 2003)

### 3.1.3 TIPOS DE POLIETILENO

Geralmente os polietilenos são classificados de acordo com suas densidades. Cada grupo apresenta um conjunto único de características e diferem entre si em termos de comportamento térmico, físico e reológico, que dependem, principalmente, das propriedades

estruturais como massa molar, distribuição de massa molar, tipo, teor e distribuição de comonômero e ramificações ao longo da cadeia (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004). Os tipos de polietileno são descritos conforme a seguir:

- a) **Polietileno de alta densidade (PEAD):** polietileno de cadeia linear com pouquíssima ramificação ou defeitos na cadeia, resultando em um polímero com alto grau de cristalinidade e elevada densidade. Podem ser homopolímeros ou copolímeros (com baixa concentração de 1-alcenos para reduzir um pouco a cristalinidade) com densidade variando entre 0,940 – 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Dependendo do sistema catalítico utilizado podem apresentar distribuição de massa molar estreita, larga ou multimodal. A Figura 10 ilustra a estrutura do PEAD.

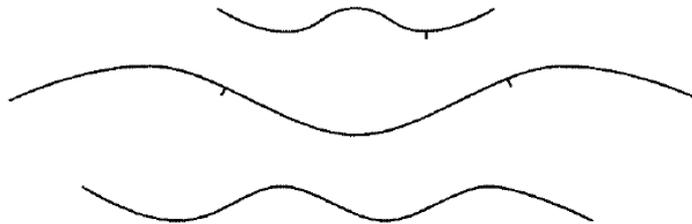


Figura 10: Estrutura do PEAD  
Fonte: (Peacock, 2000)

Possuem alta resistência mecânica e a menor permeabilidade dentre os polietilenos. Além disto, apresentam elevada rigidez, resistência à abrasão e ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química. Em contrapartida, possuem aparência opaca e piores propriedades elétricas quando comparado a polietilenos de menores densidades e massas molares. O PEAD é utilizado em diversos tipos de aplicações, podendo ser processado por extrusão, moldagem por injeção e moldagem por sopro. Pelo processo de extrusão é aplicado para produção de sacolas de supermercado, isolamento de fios telefônicos, tubos para rede de saneamento e de distribuição de gás. Pelo processo de injeção é utilizado para produção de baldes, brinquedos, potes, garrafeiras, tampas etc. Pelo processo de sopro são produzidos frascos para sucos e bebidas lácteas, bombonas e frascos para produtos de higiene e limpeza, químicos e agroquímicos, dentre outros produtos. (BRASKEM, 2016; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Peacock, 2000)

- b) **Polietileno de média densidade (PEMD):** este polietileno possui propriedades intermediárias entre PEAD e PEBD/PEBDL e densidade na faixa de 0,925 – 0,940 g/cm<sup>3</sup>. Possui boa resistência ao impacto e à queda de dardo. Apresenta melhor resistência ao tensofissuramento que o PEAD, porém menor dureza e rigidez. É muito utilizado para produção de geomembranas, tubos para gases, tubos de irrigação e na formulação de alguns filmes, como filmes termoencolhíveis e filmes higiênicos.
- c) **Polietileno de baixa densidade (PEBD):** polietileno de cadeia altamente ramificada, onde a presença das inúmeras ramificações dificulta o processo de cristalização, resultando em um polímero com baixo grau de cristalinidade e, conseqüentemente, baixa densidade, no range entre 0,910 – 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Possui distribuição de massa molar larga. A Figura 11 ilustra a estrutura do PEBD.

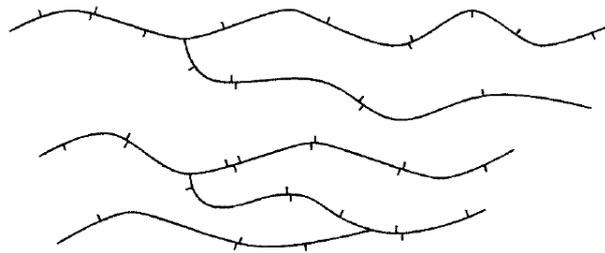


Figura 11: Estrutura do PEBD  
Fonte: (Peacock, 2000)

As ramificações do PEBD são de dois tipos distintos:

- Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular: são ramificações longas, também conhecidas como *long chain branches* (LCB), que podem chegar ao tamanho da cadeia principal. Essas ramificações estão distribuídas randomicamente ao longo da cadeia principal e promovem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. A presença dessas ramificações afeta significativamente o grau de cristalinidade do polímero.
- Ramificações devido à transferência de cadeia intramolecular: são ramificações curtas, também conhecidas como *short chain branches* (SCB), produzidas via radicais livres. São principalmente n-butila, mas também podem ser encontrados, em menores proporções, grupos etila e n-hexila.

O PEBD apresenta boa tenacidade, alta resistência química, boas propriedades elétricas, boa processabilidade e alta flexibilidade. É muito utilizado para fabricação de embalagens industriais, agrícolas e alimentícias, filmes termoencolhíveis (*shrink*), revestimentos de fios e cabos pelo processo de extrusão, para produção de frascos para produtos farmacêuticos e hospitalares pelo processo de moldagem por sopro e para produção de tampas pelo processo de injeção. (BRASKEM, 2016; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Peacock, 2000)

- d) **Polietileno linear de baixa densidade (PEBDL):** polietileno de cadeia linear com ramificações curtas (SCB) distribuídas ao longo da cadeia. É obtido pela copolimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas (geralmente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Algumas ramificações longas (LCB) também podem ser encontradas, mas não possuem o mesmo nível de complexidade que as ramificações longas encontradas nos PEBDs. As ramificações reduzem o grau de cristalinidade desses materiais e o range de densidade destes polímeros, que varia entre 0,910 – 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Dependendo do sistema catalítico usado, a distribuição de massa molar desses polímeros pode ser estreita ou larga, mas de maneira geral possuem distribuição de massa molar mais estreita que os PEBDs. A Figura 12 ilustra a estrutura do PEBDL.

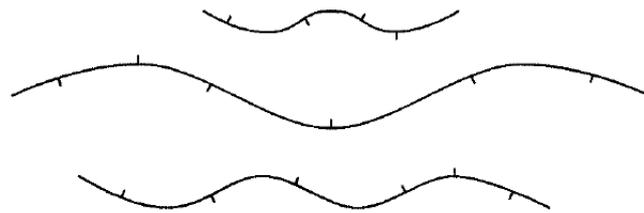


Figura 12: Estrutura do PEBDL  
Fonte: (Peacock, 2000)

A cristalinidade dos PEBDLs é influenciada pela distribuição e teor de comonômero incorporado na cadeia polimérica. Quanto maior o teor de comonômero incorporado, menor a capacidade de empacotamento das cadeias, reduzindo a cristalinidade da molécula. (Hanamoto & Felisberti, 2000; Simanke A. G., 2001)

O PEBDL apresenta boa capacidade de selagem, sendo amplamente utilizado para produção de embalagens em geral, como embalagens para congelados, sacaria industrial, embalagem para ração animal, filme agrícola, filmes esticáveis, dentre outros. Também são utilizados no processo de injeção para tampas de utilidades domésticas e artigos flexíveis em geral. Por último, são utilizados no processo de rotomoldagem para produção de peças grandes como caixas d'água, tanques e reservatórios em geral. (BRASKEM, 2016; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Forte, Becker, & Neto, 2002; Peacock, 2000)

- e) **Polietileno de ultra baixa densidade linear (PEUBDL):** é um tipo especial de PEBDL, com maior concentração de ramificações curtas. O elevado teor de comonômero incorporado ao longo da cadeia polimérica dificulta mais ainda a cristalização deste tipo de polietileno, cujo resultado é um produto de baixa cristalinidade e densidade na faixa de 0,860 – 0,910 g/cm<sup>3</sup>. A Figura 13 ilustra a estrutura do PEUBDL.

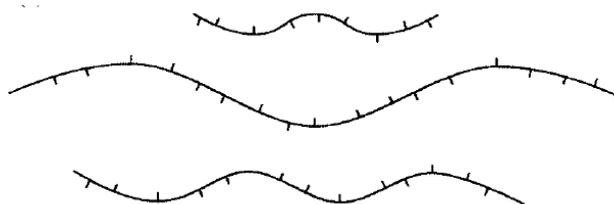


Figura 13: Estrutura do PEUBDL  
Fonte: (Peacock, 2000)

A baixíssima densidade do PEUBDL faz com que esse polímero apresente elevada resistência ao impacto, excelente elasticidade, alta flexibilidade e baixo módulo de flexão. Este polímero possui melhores propriedades óticas e de soldabilidade que os PEBDLs e são muito utilizados na camada de selagem em filmes coextrudados ou laminados. Também podem ser utilizados como modificadores de impacto devido ao seu caráter elastomérico. (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; DOW, 2016; Peacock, 2000)

- f) **Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM):** também conhecido como polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), este polietileno possui estrutura química muito semelhante à do PEAD (cadeia linear com poucas ramificações), porém o que os difere é a altíssima massa molar do PEUAMM, acima de 1x10<sup>6</sup> g/mol, enquanto o PEAD apresenta massa molar na faixa de 500.000 g/mol. A Figura 14

mostra um esquema comparativo de tamanho de cadeia entre PEADs indicados para os processos de injeção, sopro e extrusão e PEUAMM.

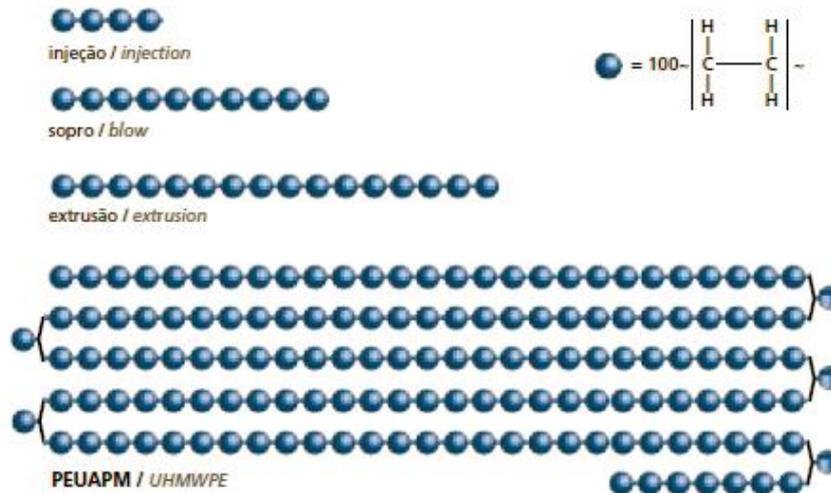


Figura 14: Comparativo de tamanho de cadeia de PEUAMM e PEAD para aplicação sopro, injeção e extrusão  
Fonte: (BRASKEM, 2016)

A alta massa molar desse material faz com que ele possua propriedades únicas, como alta resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à corrosão, alta resistência ao tensofissuramento, alta dureza e alta resistência ao impacto.

Devido à elevada massa molar, esse polímero possui uma viscosidade no estado fundido muito alta, que sua taxa de fluidez a 190°C/21,6 kg é próxima de zero, o que impede seu processamento por métodos convencionais como extrusão, injeção e sopro. Ele exige técnicas especiais, das quais se destacam moldagem por compressão e extrusão RAM para obtenção de tarugos que posteriormente serão usinados para obtenção da peça no seu formato final. Pode ser utilizado para produção de peças para diversos tipos de indústria, como: automobilística, de alimentos e bebidas, química, de mineração, de papel e celulose, dentre outras, bem como para produção de utensílios domésticos e peças para esporte e lazer. (BRASKEM, 2016; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003)

A Figura 15 mostra um esquema correlacionando os tipos de polietileno com cristalinidade, densidade e morfologia.

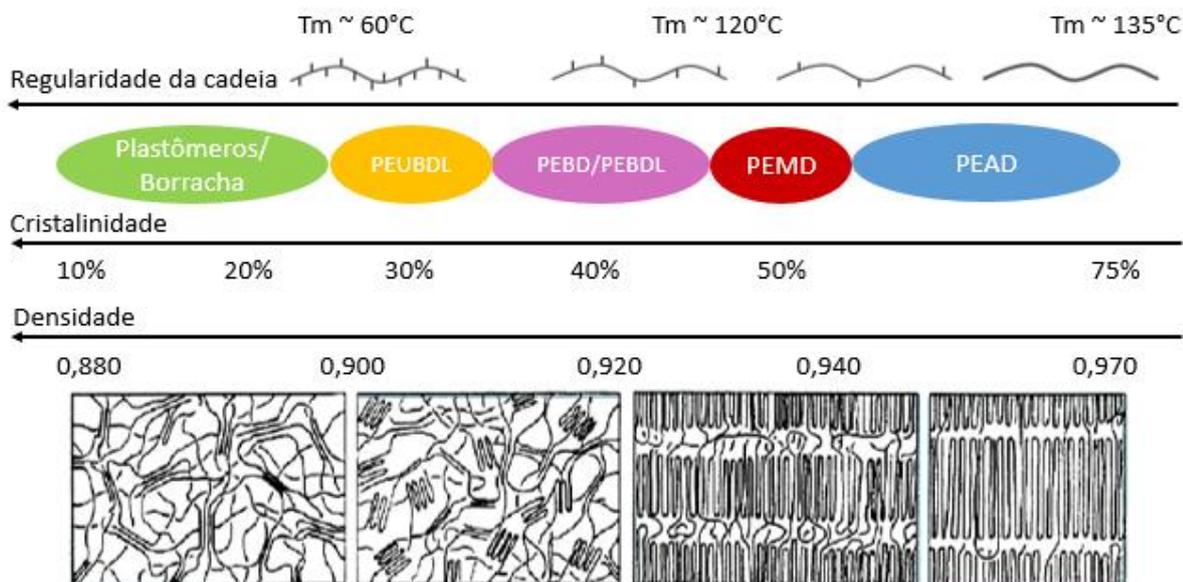


Figura 15: Tipos de polietileno, cristalinidade, densidade e morfologia

A Tabela 3 mostra um comparativo entre as propriedades dos diferentes tipos de PE.

Tabela 3: Comparativo de propriedades entre os diferentes tipos de PE

PROPRIEDADE	PEUAMM	PEAD	PEBD	PEBDL	PEUBDL
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,928 - 0,941	0,940 - 0,970	0,910 - 0,940	0,910 - 0,940	0,860 - 0,910
Grau de cristalinidade, %	-	55 - 77	30 - 54	30 - 54	0 - 31
Módulo de flexão @ 23°C, MPa	690 - 1180	1000 - 1550	240 - 330	275 - 1100	< 275
Módulo de elasticidade, MPa	-	1060 - 1400	170 - 350	260 - 900	< 260
Tensão no escoamento, MPa	> 17	18 - 30	9 - 20	7 - 20	< 7
Tensão na ruptura, MPa	> 30	22 - 30	8 - 30	13 - 45	17 - 34
Alongamento na ruptura, %	200 - 500	10 - 1500	100 - 650	100 - 950	100 - 600
Dureza Shore D	64	66 - 73	44 - 50	55 - 70	25 - 55
Impacto Izod, J/m	No Break	21,4 - 214	No Break	19 - No Break	No Break
Temperatura de fusão, °C	133	125 - 132	98 - 115	100 - 125	60 - 100
HDT @ 0,455 MPa, °C	80	80 - 90	40 - 44	55 - 80	-

Fonte: (Peacock, 2000)

### 3.1.4 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Existem vários processos para produção de polietileno, viabilizando a produção dos diversos tipos de polietileno citados na Seção 3.1.3. Os processos serão descritos a seguir.

### 3.1.4.1 Processos Alta Pressão

Processo utilizado para produção dos PEBDs através da polimerização por radicais livres, sendo necessária a utilização de iniciadores (os principais são peróxidos orgânicos e oxigênio), elevadas temperaturas (entre 100 – 300°C) e pressões (entre 1.000 – 3.000 atm). A reação é altamente exotérmica, limitando as taxas de conversão devido à dificuldade de remoção de calor. Estes processos apresentam elevado custo operacional. (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; NEXANT, 2008; Peacock, 2000)

A massa molar dos PEBDs tende a aumentar com o aumento da pressão e o nível de ramificações tende a aumentar com o aumento da temperatura. A frequência e tipo de ramificação também podem ser controladas pelas condições de polimerização. Quando a transferência de radicais é intramolecular, formam-se as ramificações de cadeia curta (SCBs) e quando a transferência é intermolecular, originam-se as ramificações de cadeia longa (LCBs). (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; NEXANT, 2008; Peacock, 2000)

Os processos de alta pressão podem ser de dois tipos: autoclave e tubular. As principais diferenças entre eles estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais diferenças entre os processos alta pressão

AUTOCLAVE	TUBULAR
Tempo de residência 3 – 5 min	Tempo de residência 20 – 60 s
Conversão de até 22% por passe	Conversão de até 36% por passe
Melhores níveis de mistura e produção de resinas mais homogêneas	Tendência de produzir resinas menos homogêneas
Pressão de 1.100 - 2.000 bar	Pressão de 2.000 - 3.500 bar
Custo operacional mais elevado	Elevada eficiência do monômero
Uso de peróxidos orgânicos como iniciador (mais caro que oxigênio). Maior consumo de iniciador	Algumas correntes usam oxigênio como iniciador, mas também utilizam peróxido. Menor quantidade de peróxido necessária devido a pressões mais elevadas e diferentes perfis de temperatura
Reator com multizonas favorece o controle de massa molar e distribuição de ramificações.	Reator comprido gera produtos com larga DMM e menos LCBs devido a tempo de residência uniforme
Melhor tecnologia para produzir PEBD para <i>extrusion coating</i>	Produtos para extrusão de filmes devido a menor quantidade de extraíveis que produto autoclave

A Figura 16 ilustra os reatores autoclave e tubular.

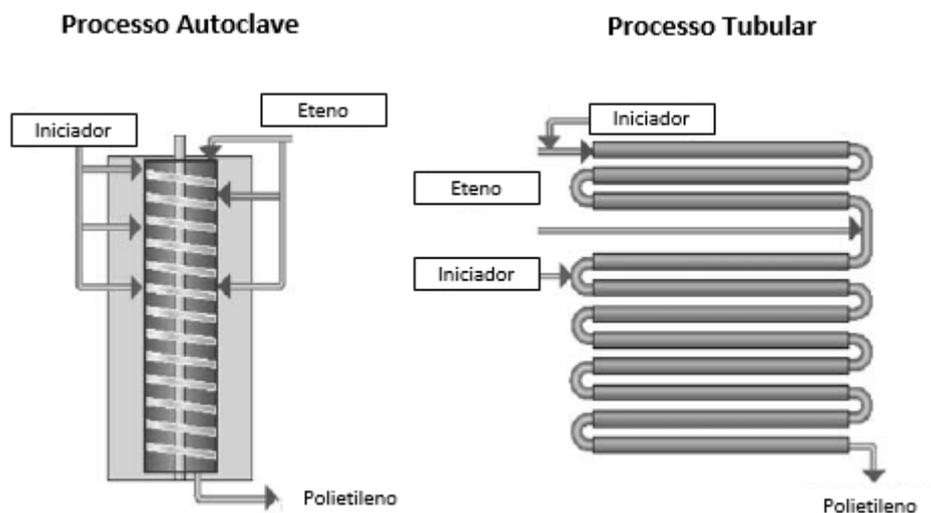


Figura 16: Reator autoclave (esquerda) e tubular (direita)  
 Fonte: Adaptado de (Knuutila, Lehtinen, & Nummala-Pakarinen, 2004)

A Figura 17 mostra a diferença entre as DMMs dos produtos obtidos nas duas tecnologias.

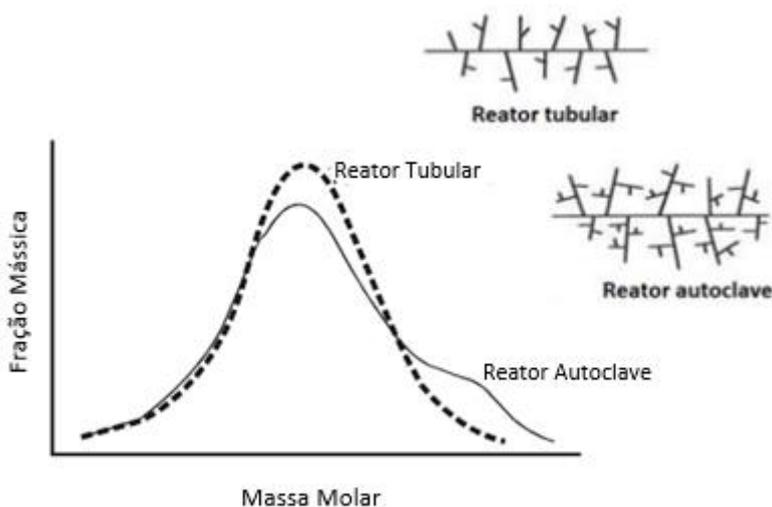


Figura 17: Distribuição de massa molar típica dos PEBDs obtidos em tecnologia tubular e autoclave

#### 3.1.4.2 Processo Fase Gás

Processo versátil que possibilita a produção de uma grande gama de produtos com relação a: tipo de comonômero (1-buteno, 1-hexeno e, potencialmente, 1-octeno), densidade (0,890 – 0,965 g/cm<sup>3</sup>), índice de fluidez (0,05 – 155 g/10 min) e catalisador (Ziegler-Natta, metalloceno/*single site* e cromo). Algumas tecnologias ainda permitem a produção de resinas

bimodais (seja utilizando dois reatores em série ou através da utilização de um catalisador que viabilize isto). (NEXANT, 2008)

Neste tipo de processo, eteno é polimerizado em um reator de leito fluidizado (ver Figura 18) de partículas de polietileno. A temperatura de operação é mantida abaixo da temperatura de fusão do polímero (geralmente na faixa de 30 – 100°C), a fim de evitar formação de aglomerados e causar entupimento do reator. (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; Peacock, 2000)

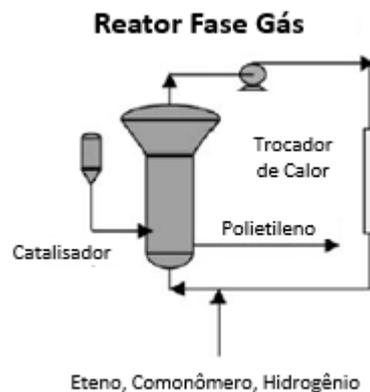


Figura 18: Reator fase gás

Fonte: Adaptado de (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004)

Os catalisadores utilizados para polimerização em fase gás são suportados em um substrato inerte (ex: sílica, alumina, cloreto de magnésio) e são ditos heterogêneos, pois estão em uma fase diferente do meio reacional (fase gasosa). Neste processo, a partícula de polímero cresce ao redor do catalisador, assumindo sua forma. (Peacock, 2000)

As principais desvantagens desse tipo de processo são: dificuldade de remoção de calor, alto tempo de residência e potencial tempo elevado de transição (NEXANT, 2008)

### 3.1.4.3 Processo em Solução

Assim como no processo fase gás, diversos tipos de polietileno podem ser produzidos variando comonômero (1-buteno e 1-octeno), densidade (0,865 – 0,965 g/cm<sup>3</sup>) e índice de fluidez (0,15 – 155 g/10 min). Esse processo se destaca pela produção de resinas mais homogêneas, pela alta capacidade de remoção de odor das resinas e pela capacidade de incorporar bem comonômeros de cadeias maiores, como 1-octeno e, por este motivo, as resinas PEBDL comonômero 1-octeno desta tecnologia se destacam no mercado. (NEXANT, 2008; Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005)

Uma das grandes vantagens deste processo é o baixo tempo de residência no reator, o que viabiliza a produção de um grande range de produtos diferentes em um ciclo rápido de produção, sem grandes impactos de transição.

Neste tipo de processo, eteno é dissolvido e polimerizado a polietileno, que fica dissolvido no solvente utilizado como meio reacional. As temperaturas de operação são mais elevadas em comparação aos processos fase gás e suspensão (geralmente na faixa de 100 – 200°C). De maneira geral, a massa molar do polímero aumenta à medida que a temperatura de operação diminui. O sistema catalítico usado neste processo não é suportado e está dissolvido no meio reacional, sendo classificado como homogêneo por este motivo. De maneira geral, os catalisadores não suportados apresentam menor atividade que os suportados. (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; Peacock, 2000)

Por estar dissolvido no meio reacional (solvente inerte) a conversão de eteno a polietileno atinge valores elevados, podendo se aproximar de 100%.

#### 3.1.4.4 Processo Suspensão

Neste tipo de processo, eteno é dissolvido e polimerizado a polietileno, que fica suspenso no diluente. A temperatura de operação é mantida abaixo da temperatura de fusão do polímero, o tipo de catalisador é heterogêneo e a conversão de eteno a polietileno é elevadíssima. (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; Peacock, 2000)

As principais desvantagens desse tipo de processo são: elevado custo de investimento, atrelado às diversas etapas de recuperação dos monômeros e de separação do polímero do meio reacional, e limitação para produção de resinas de baixa densidade devido aos problemas de solubilidade do polímero no reator. (NEXANT, 2008)

Existem dois tipos de reatores utilizados nos processos suspensão: CSTR e *loop*. A Figura 19 mostra um desenho destes reatores.

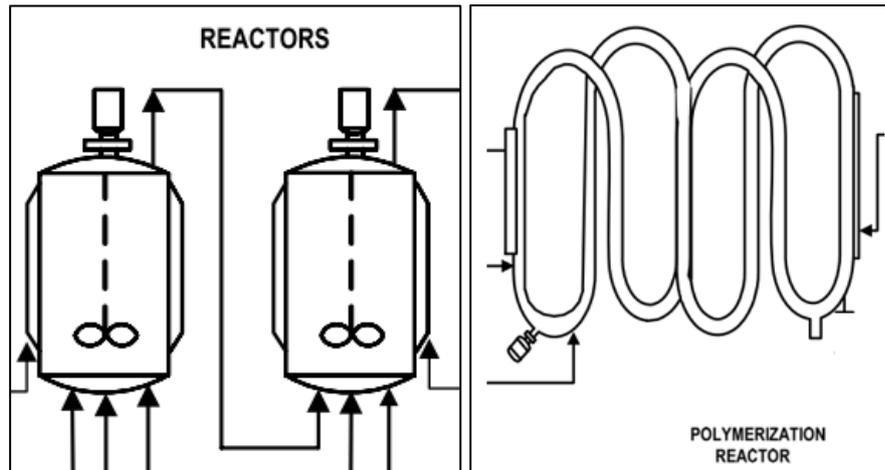


Figura 19: Reatores CSTR em série (esquerda) e reatores *Loop* (direita)  
 Fonte: (NEXANT, 2008)

O processo suspensão conta com dois reatores CSTR ligados em série, desenvolvido para produção de PEAD com DMM bimodal e densidades entre 0,942 e 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Também pode ser operado com os reatores em paralelo para a produção de resinas monomodais. Neste processo são produzidas resinas destinadas a aplicações de alto valor agregado, tais como: tubos, sopro (especialmente grande volume), injeção e fios e cabos, aplicações que exigem resinas de alta qualidade. Outra grande vantagem deste processo é a possibilidade de produzir resinas bimodais de alta massa molar (índice de fluidez abaixo de 0,025 g/10min). (NEXANT, 2008)

O processo *Loop Slurry* foi desenvolvido para produção de PEAD e PEMD com densidades maiores ou iguais a 0,938 g/cm<sup>3</sup>. Esse processo é mundialmente renomado pelas resinas de larga DMM destinadas às aplicações de tubos e sopro e pelas resinas de DMM média para produção de filmes. As principais vantagens deste processo são a eficiência e controle do reator em relação à rápida circulação do líquido, otimizando transferência de calor, conferindo estabilidade e rapidez para transição de produtos. (NEXANT, 2008)

### 3.1.5 CATALISADORES

Os polietilenos de alta densidade e de baixa densidade linear são produzidos por três diferentes sistemas catalíticos: Phillips (óxido de cromo), Ziegler-Natta (cloreto de titânio) e Metaloceno. (McDaniel, 2010)

### 3.1.5.1 Catalisador Phillips

O catalisador Phillips tradicional é baseado em óxido de cromo (VI) suportado em sílica ou aluminossilicato e não necessita de cocatalisador para ser ativado. Sua ativação ocorre através de tratamento térmico (calcinação), que tem um papel fundamental nos tipos de sítios ativos que serão formados. É utilizado para produzir PEAD, PEMD e PEBDL, com distribuição de massa molar larga. O índice de polidispersividade (razão  $M_w/M_n$ ) pode variar entre 4 e 100. A amplitude da DMM dos polietilenos produzidos com este sistema catalítico faz com que eles fluam mais facilmente à medida que sofram um aumento de pressão, mas resistam ao fluxo quando não são submetidos ao cisalhamento. Essa combinação faz com que o polímero seja facilmente processado a altas taxas de cisalhamento, mas resista à ação da gravidade a baixas taxas de cisalhamento. Esta propriedade é denominada resistência do fundido e é fundamental para processamento por extrusão. Os polietilenos obtidos com catalisador Phillips são indicados para produção de frascos soprados, tambores e outros contêineres, tubos e geomembranas. (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; McDaniel, 2010)

Outra característica dos polietilenos obtidos com esse catalisador é a presença de ramificações longas (LCBs), que influenciam diversas características durante o processamento, como: controle de estabilidade do balão, orientação e fratura do fundido no processo de extrusão de filmes, controle da estabilidade do *parison* e do inchamento do extrudado no processo de sopro, controle da resistência do fundido na produção de geomembranas e resistência ao “*sag*” (“escorrimento”) no processo de extrusão de tubos. (McDaniel, 2010)

Este tipo de catalisador pode ser utilizado nos processos fase gás ou suspensão. (Peacock, 2000)

### 3.1.5.2 Catalisador Ziegler-Natta

Este catalisador é um complexo formado por um sal de metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica (principalmente halogenatos de Titânio ou Vanádio) e compostos organometálicos de metais dos grupos I a III da tabela periódica (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; Peacock, 2000). Podem ser utilizados nos processos fase gás, suspensão ou solução para produção de PEAD, PEMD ou PEBDL.

Produz resinas com uma mistura de cadeias de diferentes tamanhos e massas molares, resultando em uma distribuição de massa molar larga, porém intermediária entre catalisador

Phillips e metalocênico, com índice de polidispersividade variando entre 4 e 20. (Hamielect & Soares, 1995; McDaniel, 2010)

Estes catalisadores possuem uma mistura de tipos de sítios ativos. Cada tipo de sítio tem um comportamento único em relação à tendência de formação de ramificações, de transferência de cadeia ou rearranjo das moléculas. Geralmente não produz ramificações longas (LCBs), como o catalisador Phillips, e sim ramificações curtas (SCBs). Devido à pluralidade de tipos de sítios, moléculas com diferentes tamanhos e composição de ramificações são formadas. (Peacock, 2000; Hamielect & Soares, 1995; Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; McDaniel, 2010)

### 3.1.5.3 Catalisador Metaloceno

Também conhecidos como catalisador de sítio único (*single-site catalyst*, SSC, em inglês), estes catalisadores geralmente são formados por um metal do grupo IV da tabela periódica (Ti, Zr ou Hf) ligado a dois anéis ciclopentadienil e dois alquis ou halogenetos ligados ao metilaluminoxano ( $-\text{MeAlO}-$ )<sub>n</sub>, cocatalisador conhecido como MAO. (Peacock, 2000)

Diferentemente dos catalisadores Ziegler-Natta e Phillips, os catalisadores metalocênicos possuem apenas um tipo de sítio ativo, com um tipo de coordenação bem definido, possibilitando controle da arquitetura molecular e viabilizando a produção de polietileno com distribuição de massa molar estreita e uniforme, com índice de polidispersividade de ~2,0. (McDaniel, 2010; Forte, Miranda, & Dupont, 1998; Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004)

Os catalisadores metalocênicos têm sido usados para produção de PEAD, PEMD, PEBDL e PEUBDL nos processos fase gás, solução e suspensão.

### 3.1.5.4 Comparativo entre Polietilenos obtidos com diferentes catalisadores

A diferença de amplitude das distribuições de massas molares entre os PEs obtidos com os diferentes catalisadores reflete o número de tipos de sítios ativos presentes em cada um: os polietilenos obtidos com catalisadores ZN e Phillips (múltiplos sítios ativos) apresentam DMM mais larga que os polietilenos obtidos com catalisadores metalocênicos (apenas um tipo de sítio ativo), conforme pode ser visto na Figura 20. A diferença entre as DMMs dos polímeros influencia o comportamento reológico do polímero (seu comportamento no estado fundido)

e determina para que tipo de processo de transformação ele é indicado. A Figura 21 mostra de maneira geral, o comportamento reológico dos polietilenos obtidos com diferentes catalisadores. (McDaniel, 2010)

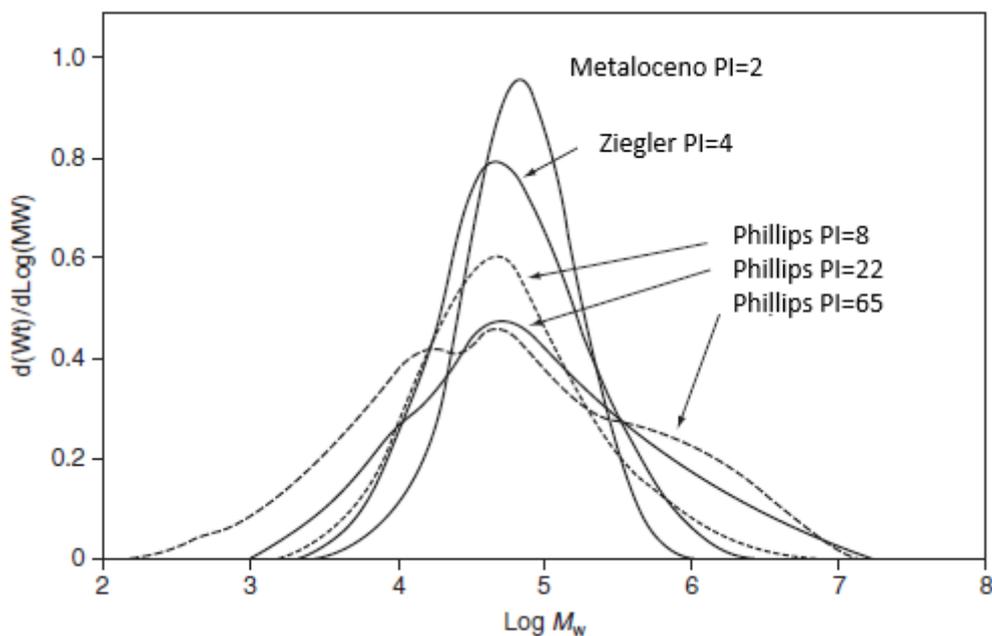


Figura 20: Distribuição de massa molar de polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, Metaloceno e Phillips (3 tipos diferentes)  
Fonte: Adaptado de (McDaniel, 2010)

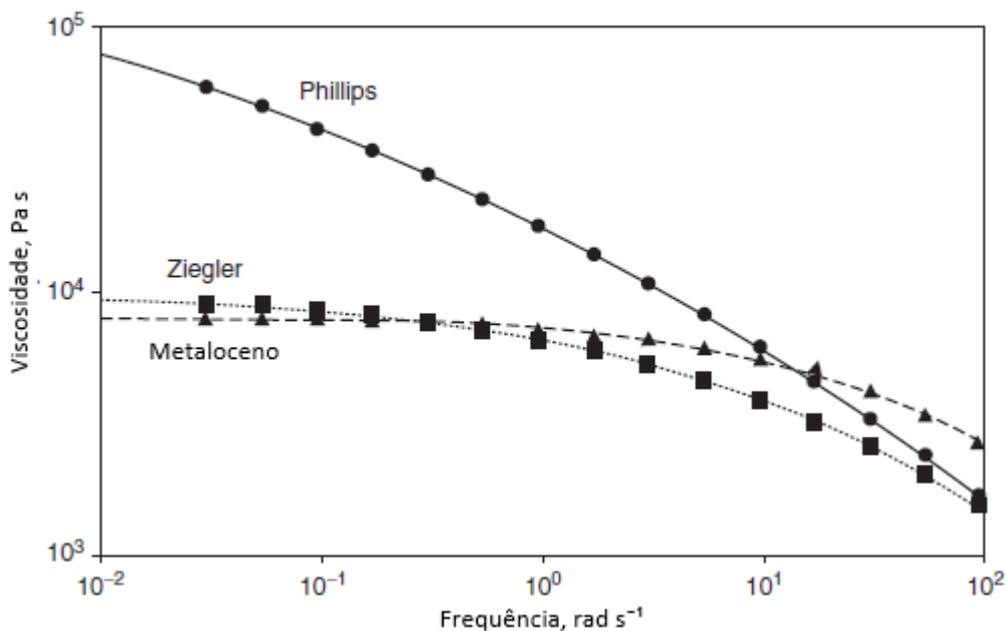


Figura 21: Comportamento reológico de polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, Metaloceno e Phillips  
Fonte: Adaptado de (McDaniel, 2010)

Os PEBDLs produzidos com catalisadores metalocênicos apresentam distribuição de composição química homogênea (CCD) e DMM estreita, enquanto aqueles produzidos com catalisador ZN possuem CCD heterogênea e DMM larga. Este comportamento também é explicado pela quantidade de tipos de sítios ativos presentes em cada catalisador. Além da distribuição heterogênea, os catalisadores ZN produzem PEBDLs com incorporação reversa de comonômero, ou seja, os sítios que produzem cadeias longas tem menor probabilidade de incorporar comonômeros e os sítios que produzem cadeias curtas tem maior probabilidade de incorporar comonômeros, produzindo PEBDLs com teor de extraíveis mais elevado e temperaturas de fusão e selagem mais elevadas. As Figuras 22, 23 e 24 ilustram esse comportamento. (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Forte, Miranda, & Dupont, 1998; Gupta, et al., 2005; Mirabella & Crist, 2004; Shamiri, et al., 2014; Hanamoto & Felisberti, 2000; Becker, 2002; Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004)

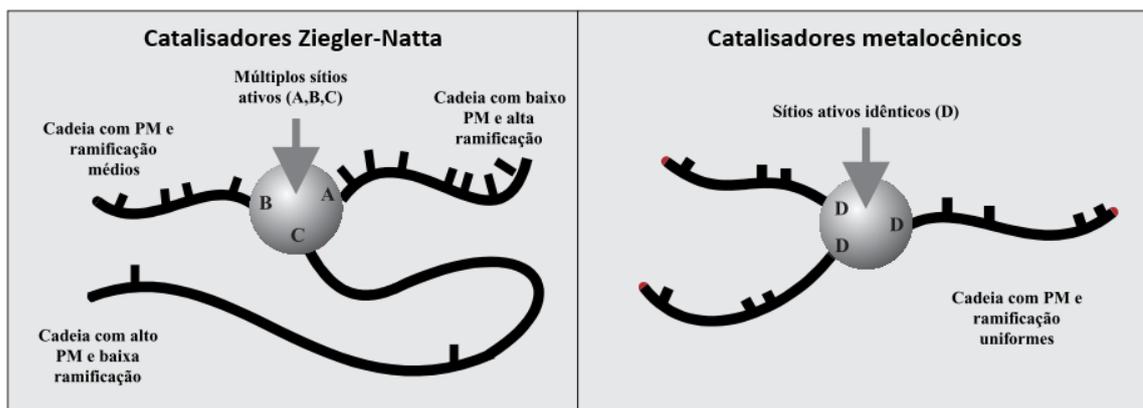


Figura 22: PE obtido com catalisador ZN (esquerda) e PE obtido com catalisador Metaloceno (direita): distribuição de tamanho de cadeia, distribuição de composição química e tipos de sítios ativos  
Fonte: Adaptado de (Filho, Netto, & Hemais, 1997)

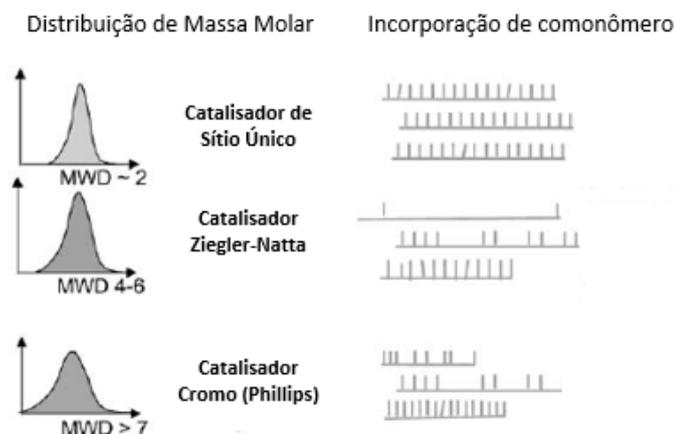


Figura 23: Distribuição de massa molar e incorporação de comonômero típicos dos catalisadores metaloceno, Ziegler-Natta e Phillips

Fonte: Adaptado de (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004)

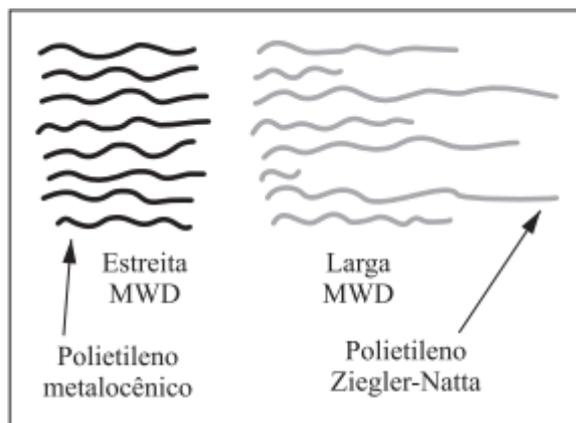


Figura 24: Diferença entre os tamanhos de cadeia dos PEs obtidos com catalisador metaloceno e Ziegler-Natta, resultando em DMM estreita e larga, respectivamente  
 Fonte: (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003)

Os catalisadores metalocênicos também apresentam melhor resposta à incorporação de comonômero que os catalisadores ZN. Isto significa que os PEBDLs obtidos com catalisadores ZN necessitam de uma quantidade maior de comonômero que aquelas obtidos com catalisador metalocênico, para uma mesma densidade (Forte, Miranda, & Dupont, 1998; Kaminsky & Sinn, 2013).

Os PEBDLs obtidos com catalisador metalocênicos apresentam baixo teor de oligômeros, ótima resistência mecânica, destacando-se a elevada resistência à tração, e tenacidade e baixas temperaturas de fusão e de selagem. A principal desvantagem deste tipo de polímero é sua dificuldade de processar, pois apresentam DMM estreita. (Knuuttila, Lehtinen, & Nummila-Pakarinen, 2004; Kaminsky & Sinn, 2013)

### 3.2 BLENIDAS

Uma blenda polimérica consiste da mistura física de pelo menos dois polímeros, podendo ser homo ou copolímeros, sem que haja ligação química entre eles, onde o teor do componente de menor proporção seja de pelo menos 2% em massa. (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014; Ghosh, 2011)

Os principais métodos de obtenção de blendas poliméricas ou poliblendadas são descritos abaixo: (Ghosh, 2011)

- a) Blendagem Mecânica: consiste na produção de blendas mediante fusão e mistura de seus componentes. Se os polímeros que irão compor a blenda forem amorfos, a

temperatura de processamento deve ser superior à maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dentre os componentes. No caso de mistura de polímeros semicristalinos, a temperatura de processamento deve ser superior à maior temperatura de fusão ( $T_m$ ) dentre os componentes.

- b) Blendagem química e mecanoquímica: consiste na produção de blendas mediante ligação química entre sequências monoméricas dos diferentes polímeros, resultando na formação de copolímeros em bloco ou grafitizados. Este é o método usado para produção das redes poliméricas interpenetrantes (IPN), que são blendas poliméricas no formato de rede, onde pelo menos um dos componentes é sintetizado ou reticulado na presença do outro componente (ex: uso de peróxido para promover a reticulação das cadeias poliméricas).
- c) Blendagem em solução: consiste na produção de blendas mediante dissolução dos componentes. Este método tem como principal vantagem a redução de temperatura e cisalhamento necessários para obtenção das blendas, reduzindo a possibilidade de degradação dos materiais poliméricos. Porém, a remoção do diluente após a blendagem pode ocasionar mudança na morfologia da blenda e, eventualmente, enfraquecê-la.

O interesse nas blendas poliméricas tem crescido por ser uma alternativa competitiva (e muitas vezes de baixo custo) para atingir a performance desejada através da combinação de propriedades de materiais já existentes (Harper, 2002; Singh & Singh, 1983). Outros benefícios da blendagem são: melhoria de processabilidade e uniformidade, facilidade e agilidade para mudanças de formulações, redução do número de grades a serem produzidos e estocados, otimizando o mix de produção (menos transições e geração de produto não conforme). (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014)

A performance das blendas poliméricas depende das propriedades dos componentes da blenda e da maneira como eles estão organizados no espaço, ou seja, do seu grau de miscibilidade e morfologia. (Manias & Utracki, 2014)

### 3.2.1 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

O primeiro item a ser considerado quando deseja-se produzir uma blenda é a miscibilidade entre os materiais, que é determinada pela equação termodinâmica: (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014; Ghosh, 2011; Harper, 2002)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4)$$

onde:  $\Delta G_m$  é a variação molar da energia livre de Gibbs da mistura,  $\Delta H_m$  é a variação molar da entalpia da mistura,  $T$  é a temperatura absoluta do sistema e  $\Delta S_m$  é a variação molar da entropia da mistura.

A miscibilidade é uma propriedade termodinâmica intrínseca do par de polímeros que se quer obter a blenda e ocorre quando a energia livre de mistura é menor ou igual a zero, ou seja,  $\Delta G_m \leq 0$ . Se  $\Delta G_m > 0$ , o sistema polimérico é imiscível e se  $\Delta G_m = 0$ , a mistura encontra-se em equilíbrio termodinâmico (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014). A compatibilidade pode ser descrita como a capacidade dos componentes de uma blenda imiscível apresentarem adesão interfacial, podendo ser atingida em condições específicas de mistura, representando um estado de mistura onde as propriedades da blenda final estão de acordo com o desempenho desejado. (Murano, 2007; Work, Horie, Hess, & Stepto, 2004; Civiero, 2006)

Uma blenda é considerada miscível quando ocorre a mistura homogênea de dois componentes poliméricos, sem que haja segregação de moléculas ou separação de fases e a miscibilidade é favorecida entre componentes com estruturas químicas semelhantes. Misturas poliméricas homogêneas são muito difíceis de serem obtidas devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares poliméricos. Nestes casos, a região interfacial entre as duas fases geralmente apresenta alta tensão e fraca adesão interfacial entre os componentes, sendo necessário um processo de compatibilização para viabilizar a produção de uma mistura polimérica. O processo de compatibilização consiste em modificar as propriedades interfaciais da blenda, resultando na redução do coeficiente de tensão interfacial e estabilização da morfologia. Uma das formas de viabilizar este processo é adicionar um terceiro componente, miscível nas duas fases, conhecido como compatibilizante. (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014; Ghosh, 2011; Murano, 2007)

O método mais usado para determinar a miscibilidade de uma blenda é a medição da sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ): nas blendas miscíveis, todos os componentes interagem formando uma única fase, apresentando apenas um valor de  $T_g$ . Nas blendas imiscíveis, os componentes formam duas ou mais fases com fraca adesão interfacial, resultando em dois ou mais valores de  $T_g$ , correspondentes aos valores de  $T_g$  de cada componente. (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014; Quental, Carvalho, Tada, & Felisberti, 2010; Passador, Filho, & Pessan, 2012)

Dependendo do grau de mistura molecular, as blendas podem ser classificadas como miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis. Em termos de morfologia, as blendas podem ser homogêneas (blendas miscíveis, com uma única fase, onde os componentes estão intimamente misturados) ou heterogêneas (blendas imiscíveis, compostas, geralmente, por uma fase contínua e uma fase dispersa. De maneira geral, o polímero presente em maior quantidade na blenda forma a fase contínua e o de menor quantidade a fase dispersa). A Figura 25 ilustra as possíveis morfologias de blendas, onde o polímero A é representado pelas linhas contínuas e o polímero B pelas linhas pontilhadas. (Islabão, 2005; Murano, 2007; Singh & Singh, 1983)

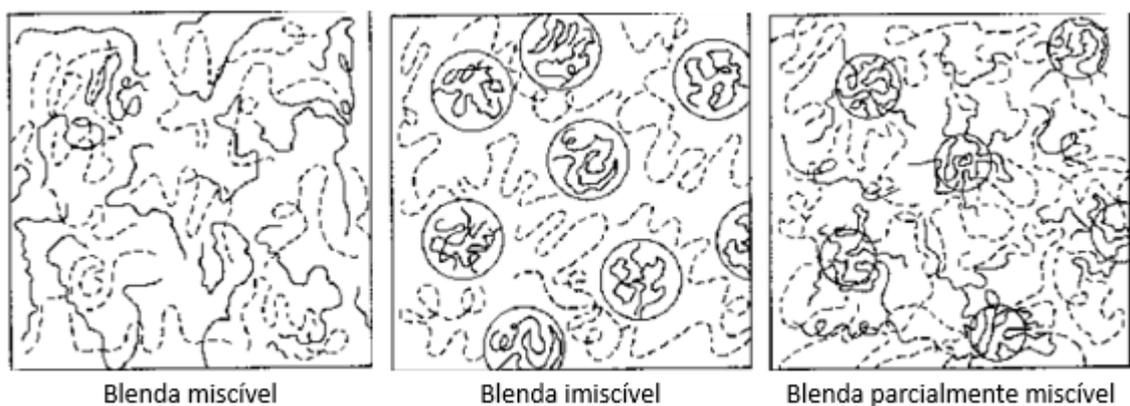


Figura 25: Blenda miscível (esquerda), imiscível (meio) e parcialmente miscível (direita)  
 Fonte: (Islabão, 2005; Murano, 2007)

As propriedades das blendas miscíveis são uma combinação das propriedades dos polímeros que compõem a mistura e, geralmente, são intermediárias entre o comportamento dos polímeros individuais. Os principais fatores que afetam as propriedades finais da blenda são: estrutura química e massa molar dos polímeros individuais, interação intermolecular entre eles (incluindo seus comportamentos em termos de cristalização) e suas respectivas

concentrações na blenda polimérica. (Murano, 2007; Groeninckx, Harrats, Vanneste, & Everaert, 2014)

Algumas blendas miscíveis só são completamente miscíveis em determinadas faixas de composição, temperatura e pressão. Fora desta faixa, formam blendas parcialmente miscíveis, onde pode-se observar a presença de duas fases, cujas propriedades são afetadas pela composição global da blenda, morfologia e composição das fases e a natureza de interface entre as fases. (Groeninckx, Harrats, Vanneste, & Everaert, 2014)

Existe um interesse muito grande por blendas miscíveis, mas nem sempre elas são a melhor opção para determinadas aplicações. Muitas vezes um sistema multifásico é desejável, onde consegue-se maximizar a contribuição de cada fase para a propriedade final.

A morfologia das blendas imiscíveis depende da composição da blenda, das características reológicas dos componentes, da tensão interfacial entre as fases e das condições de processamento utilizadas para produção da blenda e afeta diretamente as propriedades finais da mistura polimérica. Além da morfologia, as propriedades das blendas imiscíveis dependem, principalmente, da sua composição, da natureza química dos componentes, do grau de cristalinidade e da estrutura cristalina das fases e da interação interfacial entre elas. (Groeninckx, Harrats, Vanneste, & Everaert, 2014; Quental, Carvalho, Tada, & Felisberti, 2010)

O processo de cristalização de um polímero semicristalino que compõem uma blenda é afetado pela presença do segundo componente da blenda, independente da miscibilidade da blenda. Os principais fatores que afetam a taxa de cristalização dos componentes da blenda são: concentração, grau de miscibilidade e comportamento térmico dos polímeros que compõem a blenda, bem como estrutura interfacial e morfologia das fases, no caso de blendas imiscíveis.

### 3.2.2 BLENDA DE POLIETILENOS

As blendas de PE podem ser divididas em 3 categorias: (1) Blendas de diferentes lotes de PE para atingir especificações de índice de fluidez e densidade, (2) PE modificado com quantidade  $\leq 15\%$  em massa de outros polímeros, (3) Blendas de PE com outros termoplásticos/elastômeros. PE é imiscível com quase todos os polímeros e necessitam de

alguma técnica de compatibilização para viabilizar a produção da blenda. (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014)

É muito comum misturar diferentes polietilenos com o objetivo de combinar propriedades. A miscibilidade das blendas entre polietilenos depende, principalmente, da diferença de estrutura molecular entre eles (massa molar e distribuição de massa molar, grau de ramificação, distribuição de composição química). Blendas imiscíveis não necessitam de agente compatibilizante para obtenção de blendas compatíveis devido ao baixo coeficiente de tensão interfacial entre as fases (Utracki, Mukhopadhyay, & Gupta, 2014; Utracki, 2014).

Se a blenda entre os PEs for miscível, o processo de cristalização irá depender da distribuição das frações que devem cristalizar a cada faixa de temperatura, sendo independente do perfil de cristalização dos PEs utilizados na mistura. Se a blenda for imiscível, haverá a formação de uma fase contínua e uma dispersa e o processo de cristalização de cada fase ocorre de maneira independente. As fases cristalinas não terão a mesma composição dos PEs utilizados na mistura, seguindo a regra: o PE mais linear irá solubilizar as moléculas mais lineares do PE mais ramificado, em contrapartida o PE mais ramificado irá solubilizar as moléculas mais ramificadas do PE mais linear. Tanto para blendas miscíveis quanto para blendas imiscíveis, a morfologia final será complexa e diferente dos PEs de origem, sendo dependente das condições de resfriamento, das propriedades estruturais de cada componente, da composição da blenda e homogeneidade no estado fundido, resultando em uma faixa larga de temperatura de fusão e afetará propriedades como rigidez, alongamento, elasticidade e relaxamento, resistência ao rasgo, dentre outras propriedades. (Shanks R. A., 2008; Arnal, Sánchez, & Müller, 2001)

Alguns exemplos de propriedades entre blendas de PE<sub>1</sub>/PE<sub>2</sub> são descritos abaixo:

- a) **Blenda PEBD/PEAD:** como PEBD e PEAD apresentam bastante diferença de estrutura molecular, não são esperadas blendas miscíveis entre estes tipos de PEs, porém algumas blendas entre PEBD e PEAD copolímero podem ser parcialmente miscíveis. A separação entre as fases depende, principalmente, da massa molar do PEAD. A imiscibilidade entre esses componentes ocasiona perda de propriedades mecânicas. (Utracki, 2014)

- b) **Blenda PEBD/PEBDL:** a maioria das blendas entre PEBD e PEBDL são imiscíveis, mas compatíveis, ou seja, o nível de interação entre as fases é satisfatório para obtenção das propriedades desejadas. Estas blendas são muito utilizadas na produção de filmes por extrusão, uma vez que o PEBD confere processabilidade, ductilidade e melhoria de propriedades óticas e o PEBDL é responsável pelo bom desempenho em propriedades mecânicas. Alguns estudos mostram que quanto maior o comprimento da ramificação (comonômeros  $C_8 > C_6 > C_4$ ), melhor a compatibilidade entre os PEs. Isto também é observado em relação à regularidade da distribuição de composição química (m-PEBDL>ZN-PEBDL). (Utracki, 2014)
- c) **Blenda PEAD/PEBDL:** a blenda entre esses PEs apresenta ótimo desempenho em termos de propriedades mecânicas. Na produção de filmes por extrusão, observa-se melhoria de propriedades óticas e resistência ao rasgo em relação à produção de filmes de PEAD. A miscibilidade entre esses polímeros é favorecida pela redução de SCB do PEBDL (a redução de SCB aumenta a linearidade do PEBDL). (Utracki, 2014)
- d) **Blenda PEBDL/PEUDBL:** a blenda entre PEBDL e PEUDBL tem como principal objetivo a obtenção de uma resina com boas propriedades mecânicas e óticas, baixa rigidez, boa processabilidade, baixo teor de extraíveis e boa soldabilidade. A composição da blenda influencia diretamente a melhoria de propriedades citadas anteriormente, bem como o grau de miscibilidade entre os componentes. Estas blendas geralmente são destinadas à aplicação de embalagens flexíveis, com boas propriedades térmicas e ótimo desempenho em termos de selagem. (Shanks & Amarasinghe, 2000; Shanks R. A., 2008; Estados Unidos Patente Nº 4.804.714, 1989)

Blendas entre polietilenos têm sido muito utilizadas e exploradas para a produção de embalagens flexíveis pelo processo de extrusão. Este recurso tem o objetivo de melhorar as propriedades finais do produto e da etapa de processamento, além de minimizar os custos de produção dos filmes. (Forte, Becker, & Neto, 2002)

A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de blendas e respectivas aplicações:

Tabela 5: Blendas e aplicações

PE1	PE2	Aplicação
PEAD	PEBD	PEAD rígido com melhor processabilidade, especialmente resistência do fundido. PEAD e PEBD são imiscíveis.
PEAD	PEBDL (ou PEBD)	PEAD destinado à aplicação de tubos, onde é necessária boa propriedade reológica para extrusão; rigidez e resistência ao impacto para tubos.
PEBDL	PEBD	Formulação típica para produção de filmes com o intuito de melhor resistência do fundido, elasticidade combinada com resistência mecânica do PEBDL. Este é o tipo de blenda entre PEs mais comum.
PEBDL	m-PEBDL ou m-PEUDDL	Embalagens flexíveis com melhores propriedades térmicas, melhorando desempenho da propriedade de solda.
m-PEBDL	PEBD	Introdução de LCBs para melhorar processabilidade do mPEBDL.
PEUAMM	PEAD	Introdução de PE com menor massa molar (PEAD) para moderar processabilidade e flexibilidade do PEUAMM.
PEAD	PEAD (blendas de reator)	DMM bimodal confere propriedades únicas, que não podem ser obtidas pela mistura dos dois materiais.

Fonte: (Shanks R. A., 2008)

### 3.3 EXTRUSÃO DE FILMES

O mercado brasileiro de embalagens movimentou R\$55,1 bilhões em 2014, sendo 39% deste valor referente à produção de embalagens plásticas (ABRE, 2015). O mercado de embalagens plásticas flexíveis atingiu um volume de 1,8 milhões de toneladas de embalagens produzidas em 2013 (Almeida, 2014). O processo de extrusão de filmes representa ~24% do volume de plástico processado no Brasil em 2012 (ABIPLAST, 2014). Estes dados mostram a relevância do processo de extrusão de filmes e do mercado de embalagens plásticas flexíveis no Brasil.

As embalagens plásticas flexíveis são destinadas aos mais variados tipos de mercado, como produção de sacolas de supermercado, sacarias, embalagens pouches, filmes encolhíveis para envoltórios ou unitização, filmes esticáveis para amarração de carga em paletização, sacos de rafia, rótulos, etiquetas e filmes para empacotamento automático, filmes laminados em geral, dentre outros (Almeida, 2014). A Figura 26 mostra algumas destas aplicações.



Figura 26: Aplicações de embalagens flexíveis

O processo de extrusão de filmes é um processo contínuo em que o polímero sólido é alimentado à uma extrusora, que tem a função de fundir, homogeneizar e transportar a resina a uma matriz de onde o material fundido será transformado em filme mediante resfriamento e consequente recristalização. Existem dois tipos de processos para extrusão de filmes, que se diferenciam pela geometria do cabeçote de extrusão: extrusão de filme plano e extrusão de filme balão ou tubular. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000)

As condições de processamento dos filmes têm influência direta nas propriedades finais deste, uma vez que atuam diretamente na orientação e cristalização das moléculas para sua produção. (Cantor, 2006)

### 3.3.1 EXTRUSÃO DE FILME PLANO

No processo de extrusão de filme plano, o material é extrudado através de uma matriz plana e o polímero fundido entra em contato direto com um cilindro metálico resfriado, onde inicia o processo de recristalização. A espessura do filme é controlada pela produtividade da extrusora, pela abertura da matriz e pela velocidade de rotação do rolo de resfriamento. Este tipo de processo possui ótimo controle de espessura. A faixa de temperatura de extrusão varia entre 200 – 270°C e depende da taxa de fluidez, densidade e DMM do polietileno a ser processado e a faixa de temperatura do rolo de resfriamento varia entre 15 – 40°C, dependendo da aplicação, sendo mais baixas para filmes esticáveis e mais altas para *backsheet*

de fraldas. A Figura 27 ilustra uma extrusora de matriz plana. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005)

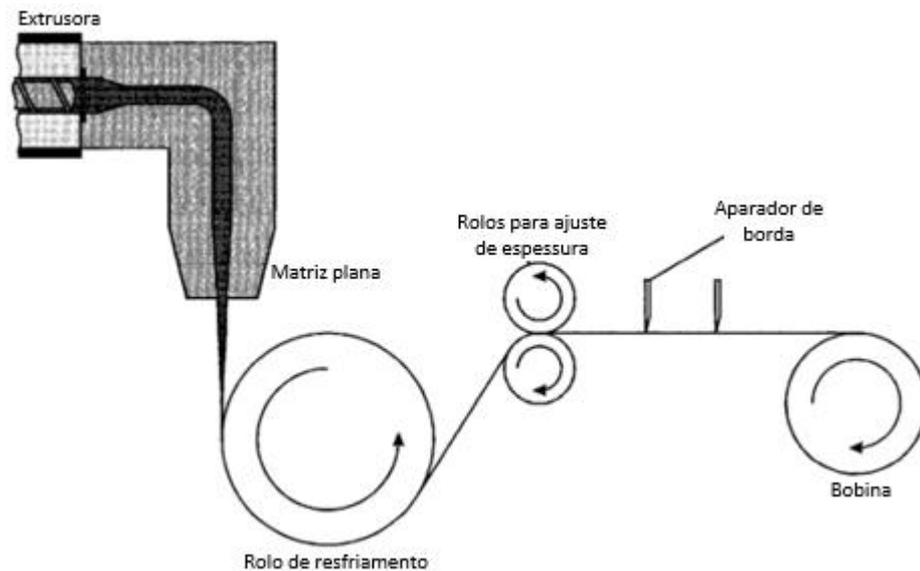


Figura 27: Desenho de uma extrusora de matriz plana e seus principais componentes  
Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

Filmes planos geralmente são produzidos com resinas de baixa massa molar em comparação às resinas usadas para produção de filmes tubulares, com índice de fluidez na faixa de 2,5 – 6 g/10 min. Estes filmes possuem orientação uniaxial, no sentido de direção da máquina, e alta velocidade de resfriamento, resultando em filmes com menor cristalinidade, boas propriedades óticas (alta claridade) e menor rigidez. A maior desvantagem dos filmes planos é sua facilidade de ruptura e fragilidade no sentido transversal. As principais aplicações para os quais os filmes planos são destinados são: filmes esticáveis, filmes de proteção do tipo plastibolha e filmes para *backsheet* de fraldas descartáveis. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000; Vasile & Pascu, 2005)

### 3.3.2 EXTRUSÃO DE FILME TUBULAR

No processo de extrusão de filme tubular, o polietileno é extrudado através de uma matriz circular, da qual um tubo de polímero fundido é inflado e estirado. O resfriamento do filme é feito com a utilização de um anel de ar, que além de resfriar a massa polimérica e promover a recristalização do material, também possui a função de suportar o balão, contribuindo para sua estabilidade durante o processamento, e de promover o estiramento no sentido transversal (perpendicular à direção de fluxo ou direção de máquina). A faixa de

temperatura de extrusão depende da resina que está sendo extrudada (índice de fluidez, densidade e DMM), sendo ajustada para obtenção da temperatura de massa adequada para cada tipo de resina. O controle da temperatura de massa na saída da matriz tem grande importância para controle da qualidade do filme, principalmente para a propriedade de selagem, que pode ser comprometida pela degradação da resina. É recomendável que essa temperatura não ultrapasse 230°C, tanto para PEAD quanto para PEBDL. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000)

A Figura 28 mostra a extrusão de um filme tubular.

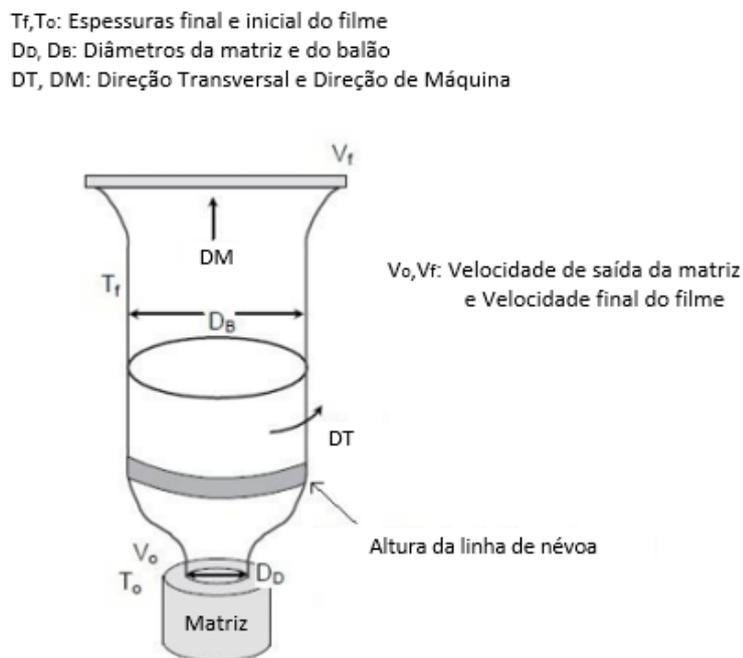


Figura 28: Extrusão tubular e principais parâmetros  
 Fonte: Adaptado de (Giles Jr., Wagner Jr., & Mount III, 2005)

Alguns parâmetros importantes na extrusão de filmes tubulares: (BRASKEM, 2008; Cantor, 2006; Peacock, 2000; QENOS, 2015)

- a) Razão de sopro (BUR): é a relação entre o diâmetro do balão e o diâmetro da matriz de saída. Pode ser calculada usando a Equação 5. Este parâmetro indica o grau de estiramento na direção transversal (DT).

$$BUR = \frac{0,637 \times \text{Largura do filme}}{\text{Diâmetro da matriz}} \quad (5)$$

- b) Razão de puxamento (TUR): é a razão entre a velocidade final do filme e a velocidade de saída da matriz. Pode ser calculada usando a Equação 6. Este parâmetro indica o grau de estiramento na direção de máquina (DM).

$$TUR = \frac{V_f}{V_o} = \frac{(\rho A)_{abertura\ da\ matriz}}{(\rho A)_{rolos\ de\ puxamento}} \quad (6)$$

onde  $\rho$  é a densidade do polietileno e  $A$  é a área.

- c) Razão de estiramento (DDR): é o parâmetro que indica o nível de estiramento total do filme. Pode ser calculado usando a Equação 7.

$$DDR = \frac{Abertura\ da\ matriz}{Espessura\ do\ filme \times BUR} \quad (7)$$

onde BUR é a razão de sopro.

- d) Altura de linha de névoa: é a distância entre a superfície da matriz e a região do filme onde o polietileno começa a solidificar. Esta região é de fácil visualização porque o filme apresenta um aspecto mais opaco decorrente do processo de cristalização. A Figura 29 ilustra este parâmetro.

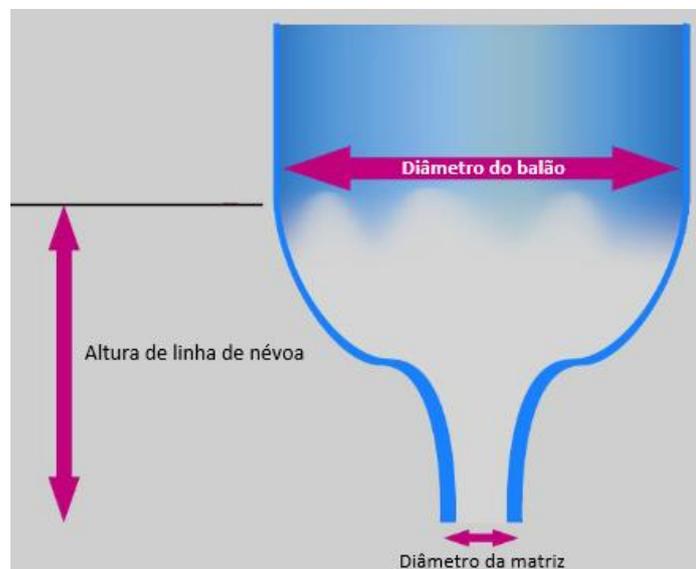


Figura 29: Região de cristalização do polietileno: altura de linha de névoa  
Fonte: (Cantor, 2006)

- e) Altura de pescoço: é a distância entre a superfície da matriz e o ponto de início de expansão do balão (aumento do diâmetro do balão). Este parâmetro tem grande impacto nas propriedades mecânicas dos filmes de PEAD. É recomendada uma altura de pescoço de 7 a 10 vezes o diâmetro da matriz, para maximizar desempenho em

propriedades mecânicas, principalmente na resistência ao impacto por queda de dardo. Os filmes de PEBDL não apresentam pescoço. A Figura 30 ilustra a diferença entre os filmes de PEAD e PEBDL.

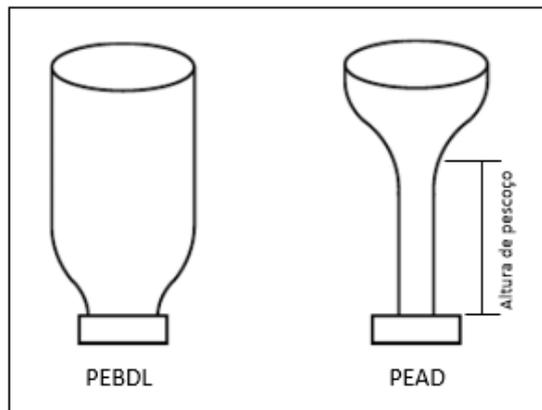


Figura 30: Filme de PEBDL (esquerda) e filme de PEAD (direita)  
Fonte: (Cantor, 2006)

A espessura do filme é dependente da produtividade da extrusora, abertura da matriz, razão de sopro e razão de puxamento. Os filmes tubulares são orientados biaxialmente (direção de máquina e direção transversal), influenciando, principalmente, as propriedades de resistência à tração e ao rasgo dos filmes. As propriedades óticas e o grau de orientação do filme são diretamente influenciados pelo tempo que o filme leva para cristalizar. A altura de linha de névoa pode ser usada como um indicador do tempo de cristalização do filme (quanto maior a altura da linha de névoa, maior o tempo de cristalização). Quanto mais alta a linha de névoa, maior o tempo de relaxação das moléculas e menor o grau de orientação dos filmes. (Peacock, 2000)

Os filmes tubulares são obtidos com resinas de maior massa molar que as utilizadas no processo de extrusão de filme plano, que possuam boa resistência do fundido, conferindo estabilidade ao balão. Geralmente resinas com índice de fluidez na faixa de 0,5 – 2,0 g/10 min são utilizadas nesse tipo de processo. Os PEBDs, devido ao seu elevado grau de ramificações, apresentam ótima resistência do fundido e são amplamente utilizados em blenda com PEBDL para conferir estabilidade do balão. (Peacock, 2000)

O processo de extrusão de filme tubular é predominante para produção de filmes de polietileno devido ao seu menor custo e melhores propriedades mecânicas atribuídas à distribuição homogênea de orientação nos sentidos transversal e da máquina, em comparação ao processo de extrusão de filmes planos. (Peacock, 2000)

Os filmes de polietileno são amplamente utilizados no setor de embalagens plásticas flexíveis. Alta resistência, flexibilidade, propriedades de barreira e bom desempenho em selagem tornam estes filmes atrativos para aplicações como sacolas promocionais, sacolas de supermercado e embalagens alimentícias em geral. A Tabela 6 apresenta um comparativo entre as propriedades dos filmes obtidos com as diferentes famílias de PE.

Tabela 6: Comparativo entre as propriedades dos filmes com diferentes tipos de PE

PROPRIEDADE	PEBD	PEBDL	m-PEBDL	PEAD
Opacidade	Baixa	Média	Média	Alta
Resistência à Tração	Baixa	Média	Média	Alta
Alongamento	Média	Muito Alta	Muito Alta	Alta
Resistência ao Rasgo	Média	Variável	Variável	Baixa
Resistência ao Impacto	Alta	Alta	Muito Alta	Variável
Resistência à Perfuração	Baixa	Muito Alta	Muito Alta	Média
Selagem a quente	Baixa	Alta	Muito Alta	Não Aplicável

Fonte: (QENOS, 2015)

### 3.3.3 COEXTRUSÃO

Coextrusão é o processo de extrusão para produção de filmes multicamadas, no qual dois ou mais fluxos de resinas no estado fundido, provenientes cada um de uma extrusora diferente, são alimentados em um único cabeçote de extrusão. Os canais de fluxo independentes, convergem para um único canal, onde ocorre a sobreposição das camadas de polímero fundido e a adesão entre elas se dá mediante afinidade das resinas. Se duas camadas não possuírem afinidade, uma camada intermediária de adesivo deverá ser utilizada. A Figura 31 mostra duas coextrusoras de três camadas, uma tubular e uma plana. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000)

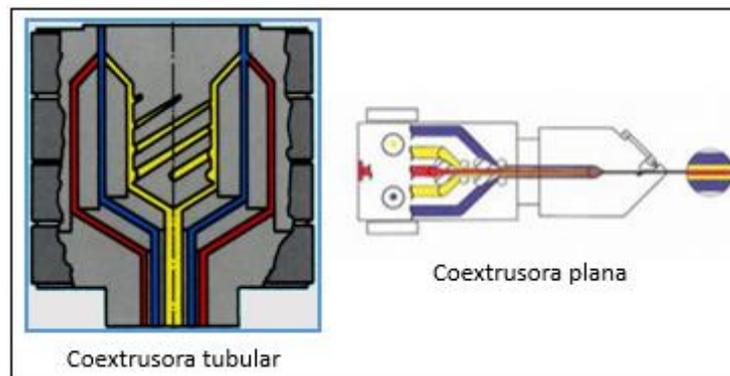


Figura 31: À esquerda: coextrusora tubular de três camadas: vermelha (externa), azul (intermediária) e amarela (interna). À direita: coextrusora plana de três camadas: azul (externa), amarela (intermediária) e vermelha (interna)

A coextrusão é amplamente utilizada com o objetivo de combinar propriedades, otimizando o desempenho final do filme. Cada camada pode ter sua performance otimizada pela utilização de diferentes polietilenos. Por exemplo: a camada interna pode conter resina metalocênica em sua formulação buscando ótimo desempenho em selagem, a camada intermediária pode conter PEAD em sua formulação com o objetivo de aumento de barreira e rigidez do filme e a camada externa ser produzida com resinas de alto brilho. (BRASKEM, 2008; Peacock, 2000; QENOS, 2015)

### 3.4 ESTRUTURA E PROPRIEDADE DOS FILMES DE PEBDL

O principal processo de transformação utilizado para converter PEBDL em produto final é o processo de extrusão de filmes. Este tipo de resina tem sido amplamente utilizada na indústria de embalagens devido ao excelente balanço de propriedades óticas, mecânicas e reológicas. Essas propriedades são diretamente influenciadas pelas características estruturais e morfológicas do PEBDL, tais como massa molar, distribuição de massa molar, distribuição de composição química, tipo e teor de comonômero, grau de cristalinidade, orientação, dentre outras. (Peacock, 2000; Gupta, et al., 2005; Basso, Paulin-Filho, Bretas, & Bernardi, 2006; Kim & Park, 1996).

#### 3.4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os filmes de PEBDL apresentam um ótimo desempenho em termos de propriedades mecânicas devido a sua estrutura molecular. O descobrimento e comercialização deste tipo de polietileno tem permitido a evolução das embalagens em termos de redução de espessura sem perda de qualidade do filme.

Gupta et al. (2005) estudaram o comportamento mecânico de PEBDLs com diferentes tipos de comonômeros (1-buteno, C<sub>4</sub>; 1-hexeno, C<sub>6</sub> e 1-octeno, C<sub>8</sub>) e respectivas ramificações inseridas na cadeia (etil, butil e hexil) utilizando catalisador metalocênico. Neste estudo, os seguintes parâmetros foram mantidos constantes: teor de comonômero incorporado, distribuição de composição química, massa molar, distribuição de massa molar, polidispersividade e densidade, com o intuito de avaliar a influência do tipo de comonômero nas propriedades mecânicas do PEBDL. Observou-se que desempenho dos PEBDLs C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> em relação às propriedades de resistência ao impacto de dardo, resistência ao rasgo Elmendorf e

os parâmetros de ruptura da propriedade de resistência à tração foi significativamente superior ao PEBDL C<sub>4</sub>. De maneira geral, o desempenho mecânico do PEBDL C<sub>8</sub> foi superior ao PEBDL C<sub>6</sub>. Sendo assim, é possível concluir que o comprimento da ramificação tem um papel importante no desempenho dos filmes em relação a propriedades mecânicas. (Gupta, et al., 2005)

Cady (1987) estudou o efeito do tipo de ramificação e distribuição de composição química (DCQ) nas propriedades de resistência ao impacto de dardo e resistência ao rasgo Elmendorf, comparando PEBDLs produzidos com catalisador ZN e comonômeros C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub>, concluindo que quanto maior a cadeia do comonômero incorporado, maior a resistência do filme. Também comparou dois PEBDLs comonômero C<sub>8</sub> com diferentes DCQ e observou que quanto mais homogênea a DCQ, maior a resistência do filme. (apud Gupta, et al., 2005)

O tipo de catalisador usado também influencia significativamente a resistência mecânica dos filmes de PEBDL: estudos mostram que os filmes de m-PEBDL apresentam maior resistência ao rasgo (2 a 4 vezes maior) e resistência ao impacto de dardo (4 vezes maior) que os filmes de ZN-PEBDL. (Forte, Miranda, & Dupont, 1998)

### 3.4.2 PROPRIEDADES ÓTICAS

As propriedades óticas dos filmes de PEBDL são de extrema importância para definição de qualidade das embalagens, uma vez que estão relacionadas à possibilidade de visualização do produto que está contido na embalagem. (Johnson, Wilkes, Sukhadia, & Rohlfig, 2000)

Existem três propriedades que definem as características óticas de um polietileno: opacidade, transparência e brilho. A opacidade total é a soma das opacidades interna e externa e depende de dois tipos de falta de homogeneidade: anisotropia local no interior da amostra (opacidade interna) e rugosidade superficial (opacidade externa), sendo este o fator predominante para opacidade dos filmes. A transparência está relacionada à habilidade de um filme permitir a passagem direta da luz e o brilho é um fenômeno reflexivo associado à rugosidade superficial do filme. (Peacock, 2000; Johnson, Wilkes, Sukhadia, & Rohlfig, 2000)

Os principais fatores que influenciam a opacidade interna são: arranjo e orientação das fases cristalina e amorfa, quanto maior a quantidade e tamanho dos esferulitos, maior a opacidade interna. As SCBs do PEBDL reduzem o nível de cristalinidade e o tamanho dos esferulitos, resultando em um nível de opacidade interna menor que dos PEADs. Os PEUBDLs

apresentam opacidade interna menor ainda que os PEBDLs, pela quantidade de SCBs que dificultam a cristalização. As condições de processamento para obtenção do filme também exercem um papel importante na opacidade interna, pois influenciam orientação e cristalinidade das cadeias. (Peacock, 2000)

A opacidade externa está relacionada à rugosidade superficial do filme, que pode ser afetada pelas propriedades reológicas da resina (principalmente a componente elástica) e pela etapa de cristalização, sendo dependente das características morfológicas do material e das condições de processamento. A relação entre massa molar e rugosidade superficial é direta, ou seja, quanto maior a quantidade de frações de alta massa molar, maior a rugosidade superficial do filme e, conseqüentemente, maior a opacidade externa. Uma forma de prever se o filme de uma resina tende a apresentar maior opacidade que de outra é avaliar a relação  $M_z/M_w$ , que está diretamente relacionada à opacidade externa. A Figura 32 exemplifica a relação entre opacidade e distribuição de massa molar de PEBDLs, onde a opacidade externa é a parcela de maior influência na opacidade total.

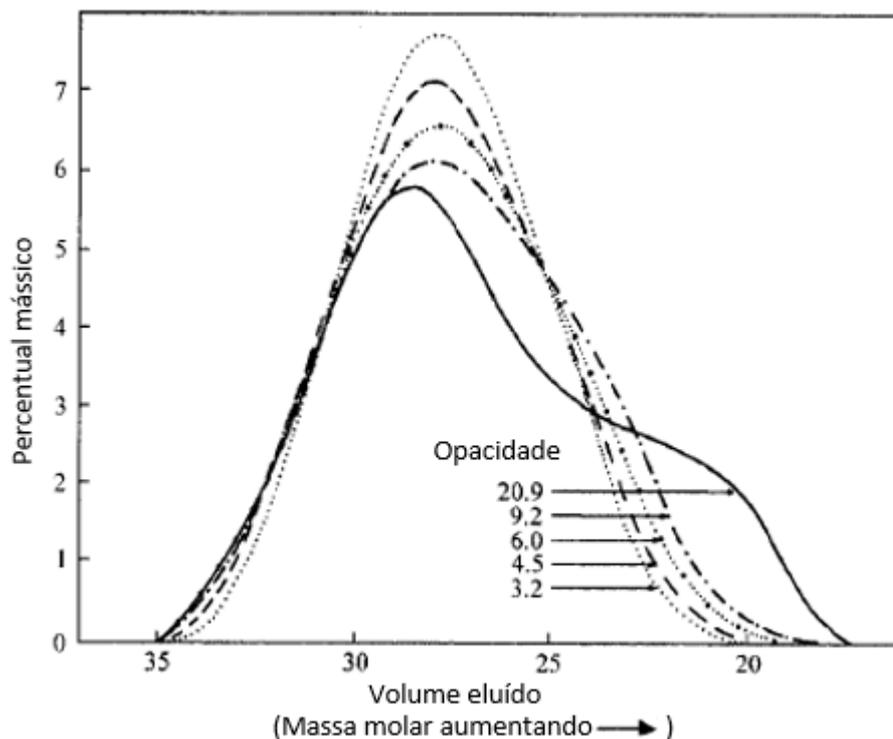


Figura 32: Relação entre opacidade e DMM de diferentes PEBDLs  
Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

Assim como a opacidade externa, o brilho também está associado à regularidade superficial e quanto mais lisa a superfície do filme, maior seu brilho. Sendo assim, os fatores

que influenciam o brilho são os mesmos que influenciam a opacidade externa. (Peacock, 2000; Guerrini, Paulin-Filho, Bretas, & Bernardi, 2004)

Guerrini et al. (2004) estudaram a correlação entre as propriedades óticas, reológicas e morfológicas de filmes soprados de PEBDL e de blendas entre PEBDL/PEBD e evidenciaram que a opacidade está associada ao tempo de relaxação e ao processo de cristalização das moléculas: quanto menor o tempo de relaxação, mais rápido as moléculas cristalizam, propiciando a formação de cristais maiores, aumentando a rugosidade superficial e, conseqüentemente, a opacidade externa do filme. A adição de PEBD aumenta o tempo de relaxação, fazendo com que o processo de cristalização seja influenciado pelas tensões de alongação, formando estruturas cristalinas menores e orientadas, gerando filmes com menor rugosidade superficial e menor opacidade. (Guerrini, Paulin-Filho, Bretas, & Bernardi, 2004)

#### 3.4.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Basso et al. (2006) estudaram o comportamento reológico de PEBDLs que apresentavam diferentes distribuições de composição química, mas massa molar e distribuição de massa molar semelhantes, concluindo que a distribuição de composição química tem influência nas propriedades reológicas associadas à elasticidade do material, afetando a estabilidade do balão: resinas com maior teor de cadeias com quantidade média de ramificações tendem a apresentar maior estabilidade de balão. Também foi observado que a distribuição de composição química não afeta significativamente a curva de viscosidade x taxa de cisalhamento do polietileno, mas a distribuição de massa molar sim. Este estudo mostra que quanto mais estreita a DMM do PEBDL, pior seu desempenho em termos de processabilidade e maior a chance de ocorrência de fratura do fundido. (Basso, Paulin-Filho, Bretas, & Bernardi, 2006)

#### 3.5 PROPRIEDADE DE SELAGEM

Dentre as propriedades desejadas em um material para ser utilizado no mercado de embalagens, a propriedade de selagem é uma das mais importantes, sendo essencial para garantir a integridade da embalagem e qualidade do produto embalado. Uma boa performance em selagem significa baixa temperatura de selagem e ampla janela de solda, permitindo alta produtividade na etapa de empacotamento. Com o objetivo de maximizar a

produtividade, as indústrias que utilizam estas embalagens demandam que a qualidade da solda seja tal que o tempo de contato entre os filmes seja o menor possível, mas o suficiente para promover a união entre eles. (Meka & Stehling, 1994; Lamnawar, Vion-Loisel, & Maazouz, 2010; Simanke, Lemos, & Pires, 2013; Moreira, Dartora, & Santos, 2016; Najarzadeh, 2014)

O processo de selagem consiste em unir duas faces de filme sob a ação de três fatores: temperatura, tempo e pressão, conforme pode ser visto no esquema da Figura 33.

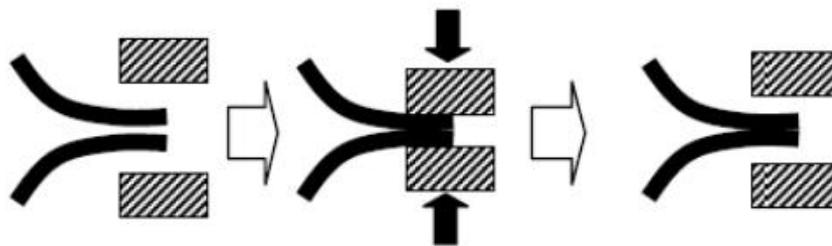


Figura 33: Esquema mostrando processo de selagem  
Fonte: (Najarzadeh, 2014)

Alguns estudos mostram que a temperatura é o parâmetro de maior influência entre os três. Este processo contempla as etapas de fusão, interdifusão e recristalização das moléculas da interface dos filmes a serem soldados. No caso de polímeros semicristalinos, como polietileno, a temperatura de solda deve ser próxima da temperatura de fusão do material, permitindo a mobilidade das cadeias na interface. O mecanismo de selagem é mostrado na Figura 34. A superfície dos filmes apresenta certa rugosidade a nível microscópico e, inicialmente, a interação entre as moléculas presentes na superfície é do tipo Van der Waals. Os filmes são submetidos ao aumento de temperatura, iniciando o processo de fusão da fase cristalina. Pressão é aplicada por aproximadamente um segundo, promovendo um contato íntimo entre as cadeias da superfície das duas faces de filme. Segmentos de cadeia de cada face podem difundir através da interface, criando entrelaçamento entre as moléculas desta região. Em seguida, o material é resfriado, viabilizando a recristalização das moléculas, finalizando o processo de selagem. (Lamnawar, Vion-Loisel, & Maazouz, 2010; Stehling & Meka, 1994)

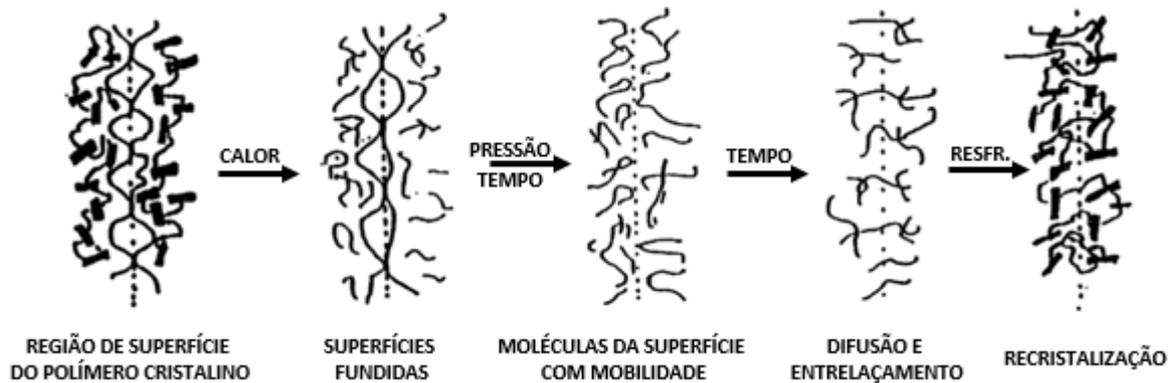


Figura 34: Mecanismo de selagem  
 Fonte: Adaptado de (Stehling & Meka, 1994)

Uma curva típica de selagem é mostrada na Figura 35. A partir desta curva, alguns parâmetros importantes devem ser avaliados: (Moreira, Dartora, & Santos, 2016)

- Força máxima: a maior força obtida durante o teste de selagem;
- Janela de solda: é a faixa de temperatura onde a força mínima de 2 N/25 mm é atingida, mantendo solda entre os filmes, significando que entre estas temperaturas a força mínima é atingida. Este parâmetro é muito importante para as indústrias de empacotamento, pois quanto mais larga a janela de solda, maior a robustez da resina para absorver variações do processo;

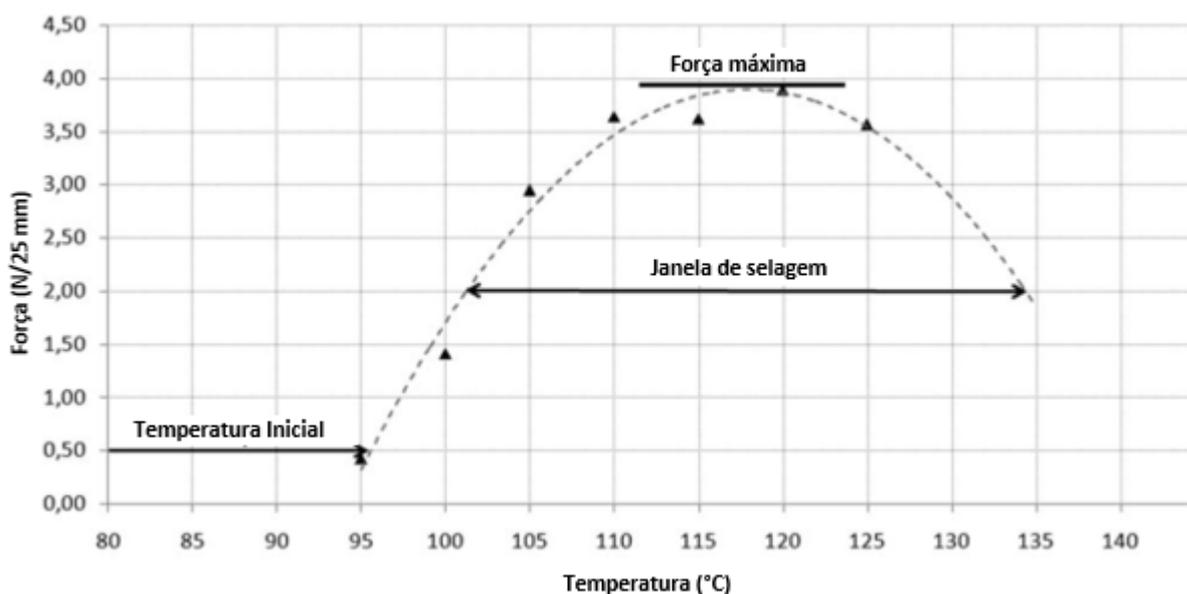


Figura 35: Curva típica de selagem a quente e respectivos parâmetros  
 Fonte: Adaptado de (Moreira, Dartora, & Santos, 2016)

Meka & Stehling estudaram o efeito dos parâmetros temperatura, tempo e pressão na propriedade de selagem e o efeito da distribuição da fase amorfa em função da temperatura na propriedade de selagem a quente e concluíram que: (Meka & Stehling, 1994; Stehling & Meka, 1994)

- A força de selagem é influenciada pela temperatura e pelo tempo de contato entre as faces de filme, mas sofre pouca ou nenhuma influência da pressão (é um parâmetro fundamental para ocorrência do processo de selagem, mas sua magnitude não atua sobre a força de selagem), sendo a temperatura o parâmetro que mais afeta a força de selagem;
- A temperatura inicial de solda acontece quando a maioria das cadeias do polietileno encontram-se na fase amorfa;
- A temperatura de solda de polímeros semicristalinos é próxima da sua temperatura de fusão;
- A força de solda está relacionada à tensão de escoamento do polímero, uma vez que esta está diretamente associada à fração amorfa do material. Desta forma, é possível prever o comportamento do material em termos de soldabilidade através da análise de DSC (*differential scanning calorimetry*).
- A temperatura de solda de um polietileno (PE<sub>1</sub>) pode ser modificada pela introdução de outro polietileno (PE<sub>2</sub>), com maior ramificação, com o intuito de reduzir a temperatura de fusão do PE<sub>1</sub>.

Simanke et al. (2013) estudaram o efeito da microestrutura de diferentes PEBDLs, obtidos com diferentes catalisadores, na propriedade de solda e observaram que PEBDLs produzidos com catalisador metalocênico apresentam melhor desempenho em soldabilidade (janela de solda ampla e força elevada) que PEBDLs produzidos com catalisador Ziegler-Natta, devido a sua distribuição homogênea de comonômero ao longo da cadeia. Por este motivo, os PEBDLs metalocênicos têm sido amplamente utilizados na camada de selagem dos filmes utilizados como embalagens. Também observaram que frações que fundem a baixíssimas temperaturas podem ser prejudiciais ao processo de solda, pois estas frações podem migrar para a superfície do filme e atrapalhar o processo de interdifusão e entrelaçamento das moléculas. (Simanke, Lemos, & Pires, 2013)

Além de observar a redução da temperatura de selagem dos PEBDLs metalocênicos em relação aos produzidos com catalisador Ziegler-Natta, Werlang ainda observou que o tipo de comonômero incorporado na cadeia do PEBDL exerce forte influência sobre a resistência da solda, sendo maior para resinas produzidas com  $\alpha$ -olefinas de cadeia maior ( $C_8 > C_6 > C_4$ ). (Werlang, 2007)

Moreira et al. (2016) também estudaram o efeito da microestrutura de diferentes PEBDLs na propriedade de solda. Observaram que para polietileno que não apresenta LCB, quanto mais homogênea a distribuição de comonômero ao longo da cadeia polimérica, menor a temperatura inicial de selagem. Também verificaram que a presença de LCB eleva a temperatura inicial de selagem do material, mas contribui para maior emaranhamento entre as moléculas, propiciando ótima selagem das embalagens. (Moreira, Dartora, & Santos, 2016)

## 4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos utilizados neste estudo.

### 4.1 MATERIAIS

As características gerais dos PEs utilizados neste trabalho são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Características gerais dos PEs utilizados

Material	Comonômero	Catalisador	Processo	IF <sub>190°C/2,16 kg</sub> <sup>a</sup>	Densidade <sup>b</sup>	Teor de Comonômero <sup>c</sup>
				g/10min	g/cm <sup>3</sup>	%
PEBDL	1-buteno (C <sub>4</sub> )	Ziegler-Natta	Fase Gás	0,73	0,920	7,4
PEUBDL <sub>1</sub>	1-hexeno (C <sub>6</sub> )	Metaloceno	Fase Gás	0,97	0,912	11,1
PEUBDL <sub>2</sub>	1-octeno (C <sub>8</sub> )	Metaloceno	Solução	1,1	0,903	17,8
PEUBDL <sub>3</sub>	1-hexeno (C <sub>6</sub> )	Metaloceno	Fase Gás	0,97	0,905	16,0
PEBD	-	Iniciador	Tubular	2,7	0,923	-

<sup>a</sup> ASTM D1238

<sup>b</sup> ASTM D792

<sup>c</sup> Obtido através da análise de FTIR

As blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> foram obtidas através da mistura a quente do PEBDL com os PEUBDLs 1, 2 e 3, respectivamente. Esta mistura foi feita em uma extrusora Rulli-Davis Standard EF-70, rosca simples, L/D 25:1 e perfil de temperatura 180/190/200/200/200/195/230°C.

### 4.2 MÉTODOS

As amostras neste estudo foram avaliadas na forma de grânulos (péletes) e na forma de filmes. As análises estruturais, com exceção à análise de microscopia, reológicas e térmicas foram realizadas nas amostras em forma de grânulos e as análises de soldabilidade, óticas, mecânicas e microscopia foram realizadas nos filmes. Estes filmes foram obtidos em extrusora de filme tubular da marca Carnevalli, modelo Polaris Magnum 75, rosca simples, L/D 30:1 e produtividade 130 kg/h. Todos os filmes foram obtidos com 10% de PEBD e 40 µm de espessura. Os demais parâmetros de extrusão são apresentados na Tabela 21 do Apêndice C.

#### 4.2.1 ANÁLISES FÍSICAS

As propriedades físicas foram obtidas através das análises de índice de fluidez e densidade, realizadas em todos os materiais utilizados neste estudo (PEBDL, PEUBDLs e BLs).

As amostras foram avaliadas na forma física de grânulos. Para a análise de densidade, foi obtida uma placa prensada a partir dos grânulos, conforme ASTM D 4703.

#### 4.2.1.1 Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF) é a medida da taxa de fluência de um material, através de um capilar, quando submetido a condições definidas de carga e temperatura, ou seja, é a quantidade de polietileno, em gramas, que escoou através de um capilar quando submetido a uma carga e a uma temperatura constantes. A Figura 36 ilustra o equipamento utilizado para realização desta análise, conhecido como plastômetro.

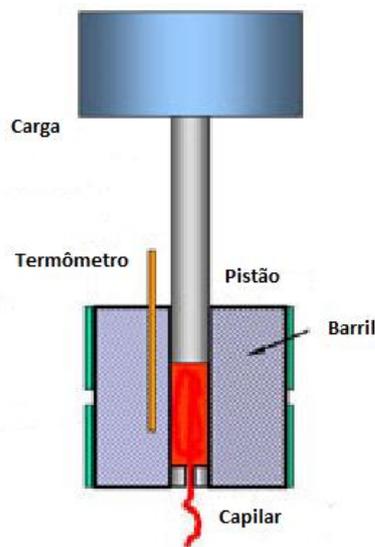


Figura 36: Representação de um plastômetro  
Fonte: (Silva C. M., 2014)

O índice de fluidez indica a facilidade que o polietileno flui no estado fundido: quanto maior o IF, maior a facilidade de escoamento deste polímero no estado fundido. É dependente das características moleculares do polímero, principalmente distribuição de massa molar e grau de ramificação do polímero. (Peacock, 2000)

Neste trabalho foi utilizado o equipamento Instron CEAST MF 30 para medição do IF das amostras. A análise foi realizada conforme ASTM D 1238, a uma temperatura de 190°C e carga de 2,16 kg. Certa quantidade de polietileno é alimentada ao barril, pré-aquecido a 190°C. O pistão, com carga de 2,16 kg é posicionado acima da amostra, exercendo pressão para que o polímero fundido escoar através do capilar, por 10 minutos. O material que escoar através do capilar é pesado e o índice de fluidez é expresso em g/10 min.

#### 4.2.1.2 Densidade

A densidade é um método utilizado para determinar o grau de cristalinidade do polietileno. Uma vez que o polietileno é composto por frações cristalinas e frações amorfas e assumindo que as densidades dessas frações são uniformes, pode-se afirmar que quanto maior a densidade do PE, maior seu grau de cristalinidade. (Peacock, 2000)

A densidade pode ser medida de duas formas: por coluna gradiente, segundo método ASTM D 1505 ou por densimetria, segundo método ASTM D 792. Neste estudo, as densidades das amostras foram obtidas conforme ASTM D 792 no equipamento Toyoseiki Densimeter-H.

#### 4.2.2 ANÁLISES ESTRUTURAIS

As propriedades estruturais foram obtidas através das técnicas de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise de Fracionamento por Cristalização (Crystaf), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), descritas nos itens a seguir.

##### 4.2.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Esta técnica consiste em injetar uma solução diluída de polímero em um *set* de colunas recheadas com géis porosos. As moléculas são separadas de acordo com seus tamanhos em solução, ou seja, seus volumes hidrodinâmicos: moléculas maiores são eluídas rapidamente da coluna devido à menor quantidade de poros de tamanho maior e moléculas menores levam mais tempo para serem eluídas da coluna devido à maior quantidade de poros compatíveis com seus tamanhos (Peacock, 2000). A Figura 37 ilustra este princípio.

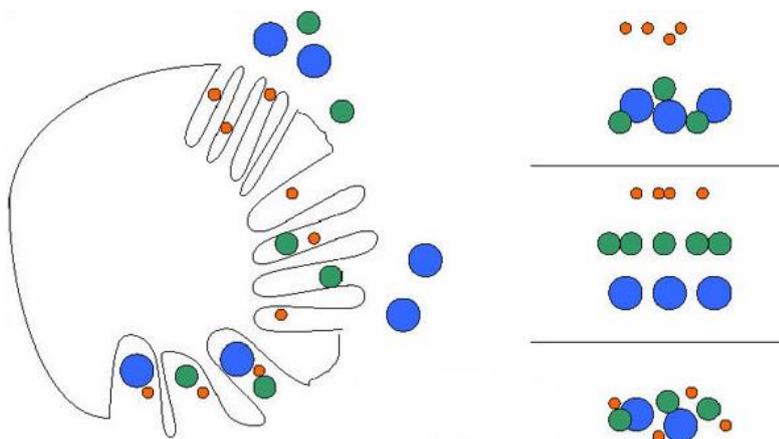


Figura 37: Princípio do método de GPC  
Fonte: (Silva C. M., 2014)

A concentração da solução que elui da coluna é registrada em função do tempo e a curva de distribuição de massa molar (Massa molar x Fração em massa), mostrada na Figura 8, pode ser obtida. Neste estudo, as massas molares e distribuições de massas molares das amostras foram determinadas no equipamento GPC-IR da PolymerChar, que possui um detector integrado de infravermelho do tipo IR5 MTC e detector viscosimétrico. Foi usado um conjunto de quatro colunas do tipo TSKgel GMHhr – H (S) HT mixed bed. As medidas foram realizadas a 140°C usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a um fluxo de 1mL/min.

#### 4.2.2.2 Análise de Fracionamento por Cristalização (Crystaf)

A técnica consiste em monitorar a diminuição de concentração de polímero em uma solução pela diminuição de temperatura ao longo do tempo. Uma alíquota de solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR), que determina a concentração da solução ao longo do tempo. Os resultados são expressos em uma curva  $dW/dT$  x temperatura, onde  $dW/dT$  é a derivada da massa de polímero presente em solução com relação à temperatura.

Neste trabalho, a análise de Crystaf foi realizada em um equipamento modelo CRYSTAF 200+ da Polymer Char. Foi monitorada a concentração do polímero em solução, que decresce em função da temperatura, usando um detector de infravermelho em linha, gerando um gráfico normalizado de concentração de polímero versus temperatura. A técnica consiste em dissolver o polímero em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (concentração de 0,1 mg/mL) por 60 min. Após esse período, a temperatura foi reduzida a 100°C e mantida em estabilização por 60 min. A seguir, o resfriamento foi realizado sob uma taxa de  $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir 30°C. Durante o resfriamento da solução alíquotas da amostra foram eluídas, filtradas e analisadas pelo detector de infravermelho.

#### 4.2.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nesta técnica uma varredura da superfície da amostra é feita com uma ponteira de cristal, finamente afiada, obtendo, assim, a imagem da superfície. Nesta varredura são observadas rugosidade da superfície, através da diferença de altura entre os diversos pontos da amostra e a altura da ponteira, e diferenças de morfologia pela diferença de dureza dos diferentes pontos da amostra. A superfície da amostra não precisa ser preparada para ser avaliada por AFM, sendo isto uma das principais vantagens deste método. (Peacock, 2000)

Na análise foi utilizado o equipamento NanoScope V, da Veeco (atual Bruker), modo *tapping* com ponta *super sharp* e os corpos de prova analisados foram obtidos dos filmes. A Figura 38 mostra um exemplo de microscópio de força atômica.

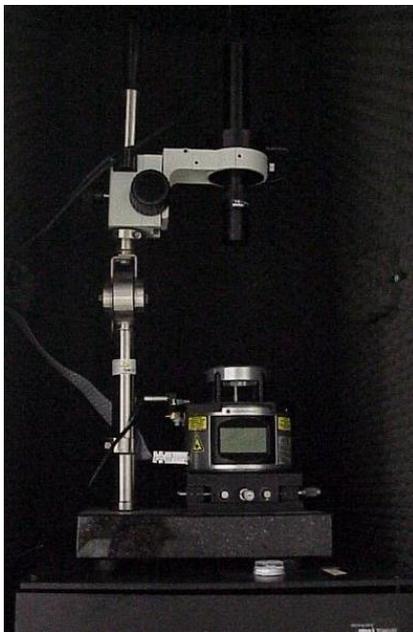


Figura 38: Microscópio de Força Atômica

A partir das imagens geradas foram selecionadas 10 diferentes áreas de  $25 \mu\text{m}^2$ , de um mesmo filme, em varreduras totais de  $400 \mu\text{m}^2$ . Para cada filme avaliado (um filme por amostra) determinou-se a rugosidade ( $R_a$ ) destas regiões, conforme Equações 8 e 9.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m| \quad (8)$$

$$Z_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (9)$$

onde  $N$  é o número de pontos avaliados,  $Z_m$  é a altura média dos pontos e  $Z_i$  a altura de cada ponto da amostra. Desta forma,  $R_a$  é o valor médio dos desvios das alturas dos diferentes pontos da topografia em relação à altura média dos pontos avaliados. (Long, Tzoganakis, & Chen, 2004)

#### 4.2.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar o teor de comonômero das amostras de PEBDL e PEUBDL<sub>1, 2 e 3</sub>. Esta técnica consiste em fornecer radiação infravermelha à amostra, dentre os comprimentos de onda de  $4.000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  e obter um espectro de absorção da energia fornecida. Quando a molécula recebe energia no comprimento de onda

correspondente à energia associada às suas ligações químicas, ela sofre uma variação no seu momento dipolar ao absorver esta energia, a vibração é captada e origina um espectro através da Transformada de Fourier. Cada tipo de ramificação, gerada pela incorporação do comonômero, absorve energia em uma região do espectro infravermelho e a quantificação deste comonômero está associada à intensidade da banda obtida nos respectivos comprimentos de onda, uma vez que a absorbância desta banda é proporcional à concentração do comonômero incorporado. Para determinação do teor de comonômero, utiliza-se uma curva de calibração, específica para cada tipo de comonômero. Esta curva é obtida a partir da análise de padrões com concentrações de comonômero conhecidas e utiliza-se a técnica de interpolação para obtenção do teor de comonômero das amostras em estudo. (Rocha, 2013; Blitz & McFaddin, 1994)

A análise foi realizada em um espectrômetro da marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 670, mostrado na Figura 39. A curva *background* foi obtida para eliminar qualquer interferente externo ao espectro obtido nas amostras. Esta curva é o branco da análise e é subtraída do espectro final de cada amostra. Um filme prensado, de espessura aproximada de 0,3 mm é posicionado diretamente no porta-amostra, onde um feixe de luz incide sobre ele e um espectro, semelhante aos mostrados na Figura 40, é obtido através da aplicação da transformada de Fourier.



Figura 39: Espectrômetro Nexus 670

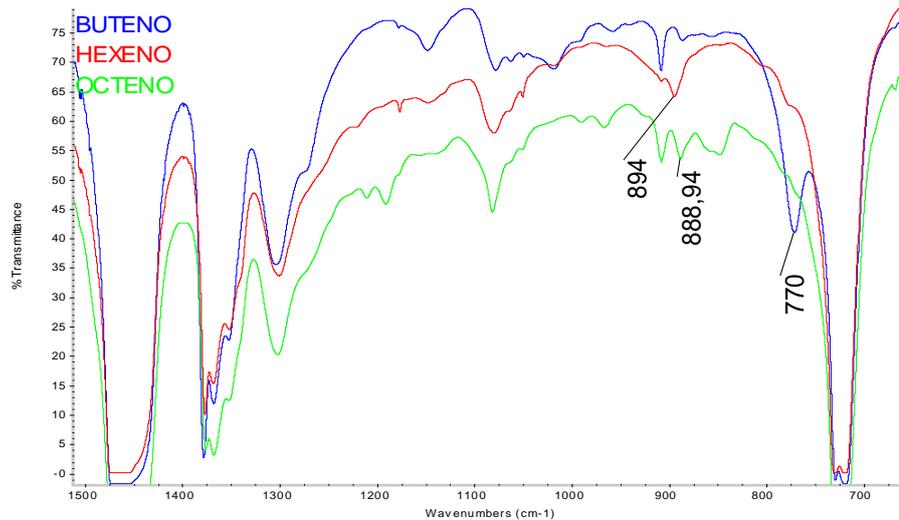


Figura 40: Espectros de PEBDLs com comonômero buteno (azul), hexeno (vermelho) e octeno (verde)

#### 4.2.3 ANÁLISES TÉRMICAS

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas pelas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Termofracionamento por DSC. As amostras foram analisadas no formato de grânulos.

##### 4.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC é utilizada para determinar as características térmicas de uma amostra, as quais estão diretamente relacionadas às propriedades estruturais do polietileno. Esta análise consiste em medir a capacidade calorífica da amostra com o aumento ou diminuição da temperatura a uma taxa controlada. Como resultado, um gráfico conhecido como termograma é obtido, onde apresenta a temperatura no eixo das abscissas e o fluxo de calor no eixo das ordenadas, conforme mostrado na Figura 41. (Peacock, 2000)

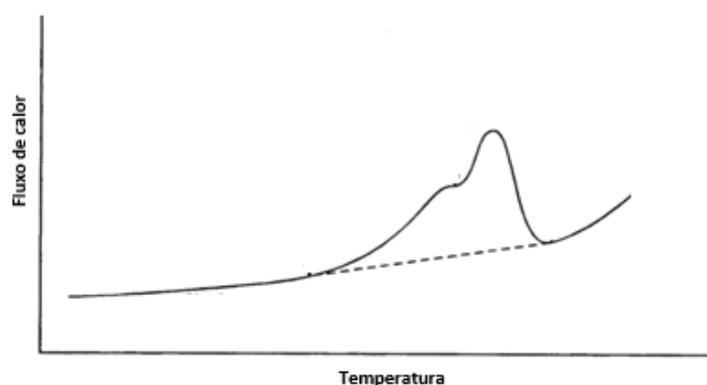


Figura 41: Exemplo de termograma (cristalização)

Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

Dois tipos de termogramas podem ser obtidos: endotérmico e exotérmico, correspondentes às curvas de fusão e cristalização, respectivamente. As temperaturas de fusão e cristalização são determinadas pelos picos endotérmicos (fusão) e exotérmicos (cristalização) do termograma.

Através do termograma de fusão também é possível determinar-se o grau de cristalinidade do polietileno, comparando o calor de fusão da amostra com o calor de fusão estimado para um polietileno 100% cristalino (valor usual: 69 cal/g). (Peacock, 2000)

Neste trabalho, a análise foi realizada no equipamento Q1000 da TA Instruments, segundo ASTM 3418. Uma amostra de 5 a 7 gramas é pesada e colocada no equipamento. A amostra é submetida a uma temperatura de -20°C por 5 minutos e é aquecida a 200°C a uma taxa de 10°C/min, mantendo-se em isoterma a 200°C por 5 minutos. Após, amostra é resfriada à taxa de 10°C/min de 200 a -20°C, onde obtém-se a curva exotérmica de cristalização da amostra. Ao atingir -20°C, o material é mantido em isoterma durante 5 min. Após este período, é aquecido novamente a uma taxa de 10°C/min até atingir 200°C. Nesta segunda rampa de aquecimento obtém-se a curva endotérmica de fusão da amostra. Este procedimento é realizado para eliminar qualquer história térmica da amostra, fazendo com que o resultado esteja associado somente às propriedades morfológicas e estruturais do polietileno.

#### 4.2.3.2 Termofracionamento por SSA (*Successive self-nucleation annealing*)

É uma técnica amplamente utilizada para fracionar polímeros que apresentam defeitos na cadeia linear, como ramificações. O método consiste em submeter a amostra a uma série de ciclos de aquecimento e resfriamento, a fim de obter uma distribuição de segmentos de cadeia que cristalizam juntas por semelhança estrutural, possibilitando a avaliação da DSCB dos polietilenos copolimerizados com  $\alpha$ -olefinas. Frações modificadas pela incorporação do comonômero tendem a ser segregadas na fase amorfa. Quanto maior o comprimento da ramificação, maior a tendência de exclusão destas frações da estrutura dos cristais e quanto maior o teor de comonômero, menor a temperatura de cristalização destas frações, proporcionando uma separação por diferença de densidade de ramificações. (Müller et al., 2015; Elias, 2011; Silveira et al., 2013)

Este ensaio foi realizado no equipamento Q1000 da TA Instruments. Os ciclos de aquecimento e resfriamento são ilustrados na Figura 42. Inicialmente, as amostras foram

aquecidas a 160°C, sendo mantidas em isoterma por 5 minutos. Após, as amostras foram resfriadas até 25°C, a uma taxa de 5°C/min, sendo mantidas em isoterma por 3 min. As amostras foram aquecidas novamente, até 130°C, a uma taxa de 20°C/min, sendo mantidas em isoterma por 5 minutos. As amostras passaram por mais 7 ciclos de aquecimento até temperaturas 10°C abaixo do ciclo anterior, sendo o penúltimo ciclo até 60°C, sempre a taxas de 20°C/min e sendo mantidas em isoterma por 5 min. Após cada ciclo de aquecimento as amostras foram resfriadas até 25°C, a uma taxa de 5°C/min, sendo mantidas em isoterma por 3 min. Após o ciclo de 60°C as amostras foram resfriadas novamente e aquecidas a 160°C. Uma curva de Temperatura x Fluxo de calor foi obtida para cada amostra.

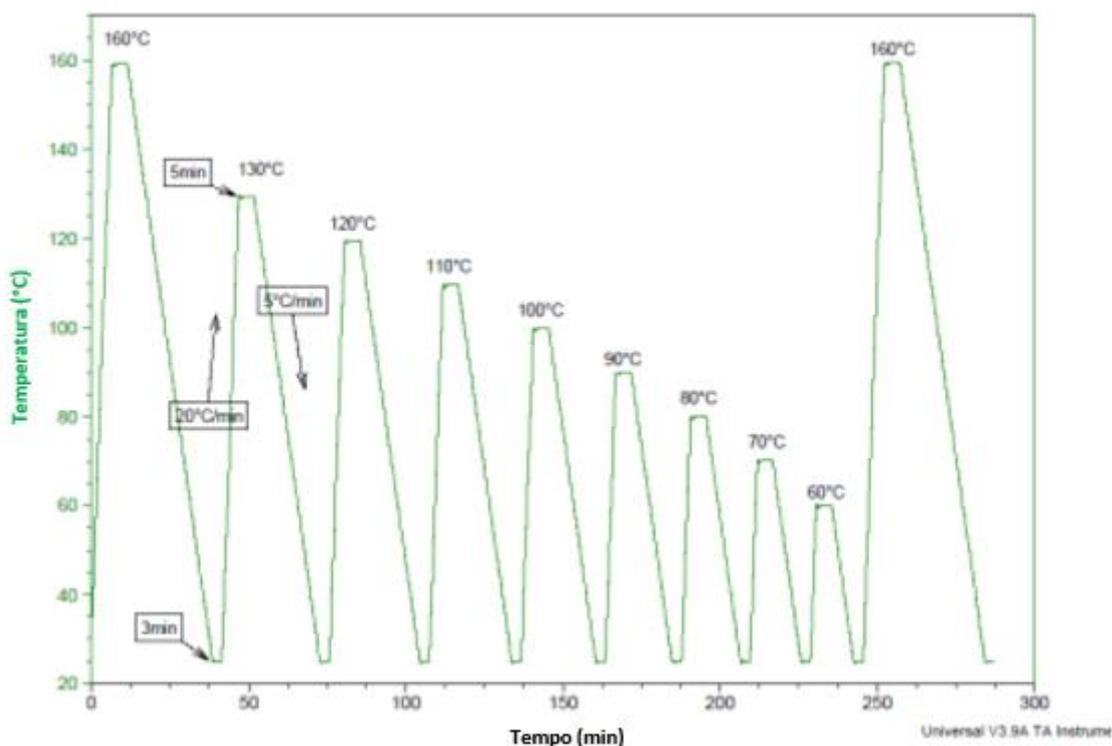


Figura 42: Ciclos de aquecimento e resfriamento da análise de termofracionamento por SSA  
 Fonte: Adaptado de (Silveira et al., 2013)

#### 4.2.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

As propriedades reológicas das amostras foram obtidas através das análises de reometria rotacional com varredura de frequência e viscosidade zero. Para estas análises, uma placa prensada foi obtida a partir dos grânulos.

#### 4.2.4.1 Reometria rotacional com varredura de frequência

A análise reológica de varredura de frequência foi realizada em uma amostra prensada em forma de disco, obtida com  $\sim 5$  g de amostra de péletes, no reômetro Ares G2, da TA Instruments, ilustrado na Figura 42. A amostra é posicionada entre as placas do equipamento, sendo uma fixa (superior) e outra giratória (inferior), também ilustrado na Figura 43. O ensaio foi executado a  $200^{\circ}\text{C}$ , com frequência angular variando entre 0,12 e 628 rad/s, obtendo-se as curvas de  $\eta(\omega)$  para cada amostra.

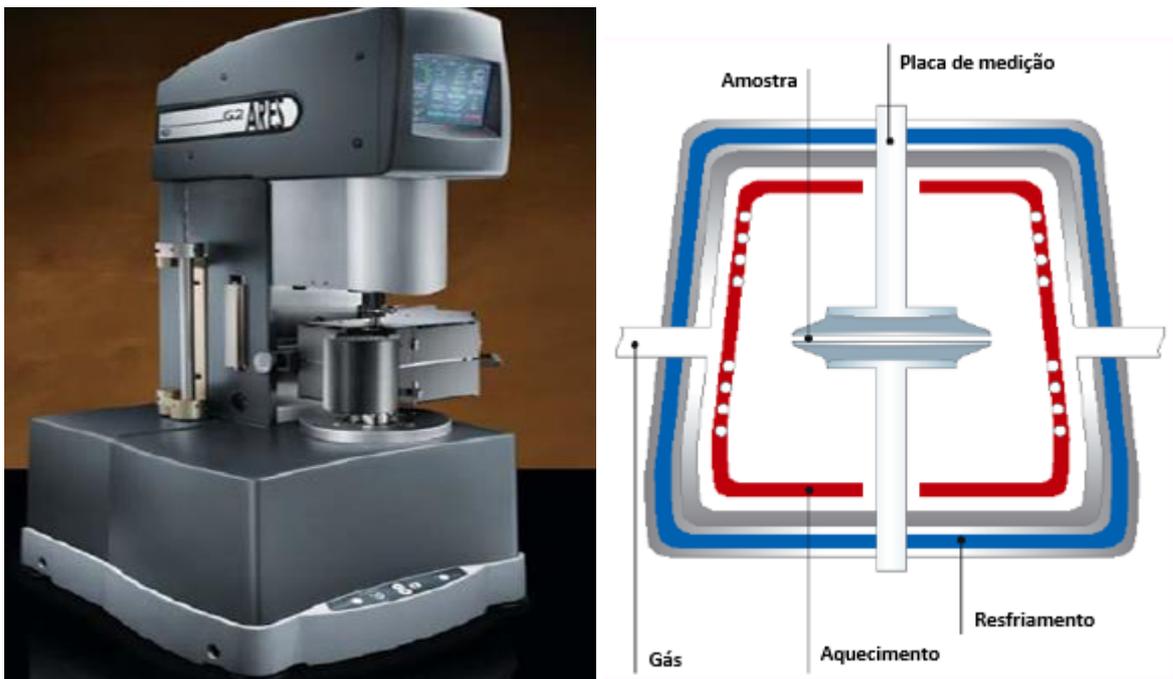


Figura 43: Reômetro ARES G2 (esquerda) e visão lateral dos discos (direita)

#### 4.2.4.2 Viscosidade zero

A medição da viscosidade zero ( $\eta_0$ ) também foi feita no equipamento ARES G2, da TA Instruments. Essa propriedade indica o comportamento do polímero fundido em modo estacionário e está diretamente relacionado à massa molar média ponderal ( $M_w$ ) do polímero. Logo, o comparativo dessa propriedade entre diferentes polímeros é um indicativo de diferença entre massas molares: quanto maior a viscosidade zero, maior a massa molar desse material.

#### 4.2.5 ANÁLISES DE SELAGEM

A propriedade de selagem pode ser avaliada por duas técnicas, complementares entre si: selagem a quente, comumente conhecida por *hot tack*, e força máxima de selagem,

conhecida como *ultimate strength* ou *heat seal strength*. Em ambas as técnicas, duas faces de filme são seladas mediante aplicação de temperatura e pressão por um período de tempo específico. A diferença está no momento em que os filmes são estirados para avaliação da resistência da solda: o primeiro está associado à força da solda a quente, onde a amostra é estirada logo após o processo de selagem, sem que haja tempo para resfriamento da região selada. O segundo está associado à força máxima da solda, onde a amostra é estirada após um processo de resfriamento da região da selada.

#### 4.2.5.1 Hot Tack

A análise de *hot tack* é utilizada para avaliar a resistência da selagem a quente, com o filme sendo estirado imediatamente após o processo de selagem. Esta análise é realizada conforme ASTM F1921 utilizando o equipamento Hot Tack Tester 4000 da J&B Instruments (ver Figura 44). A amostra é prensada por duas barras aquecidas durante 1 s sob pressão de 3 atm. Após isto, os filmes são estirados e a resistência para abertura da solda é medida. A temperatura da análise varia entre 95 e 160°C, aumentando de 5 em 5°C e o resultado é expresso em uma curva Temperatura vs Força. Nesta curva, identifica-se o ponto de início da selagem através de um triângulo e realiza-se a medição da força de solda em dois pontos adicionais após a selagem, ou seja, nos pontos  $T_S+5^\circ\text{C}$  e  $T_S+10^\circ\text{C}$ , onde  $T_S$  é a temperatura de solda. A análise é realizada em um filme cortado na direção de máquina com  $25,4\text{ mm} \pm 5\%$  de largura. Tiras de poliéster são utilizadas entre a barra do equipamento e o filme a ser analisado para evitar adesão da amostra nas barras de selagem.



Figura 44: Equipamento Hot Tack Tester 4000 da J&B  
Fonte: (VIVED-MANAGEMENT)

A Figura 45 mostra a sequência de etapas de realização do teste: a amostra é posicionada no equipamento, direcionada por um aparato à região onde as barras de selagem, aquecidas, pressionam a amostra e, por último, o filme é estirado.

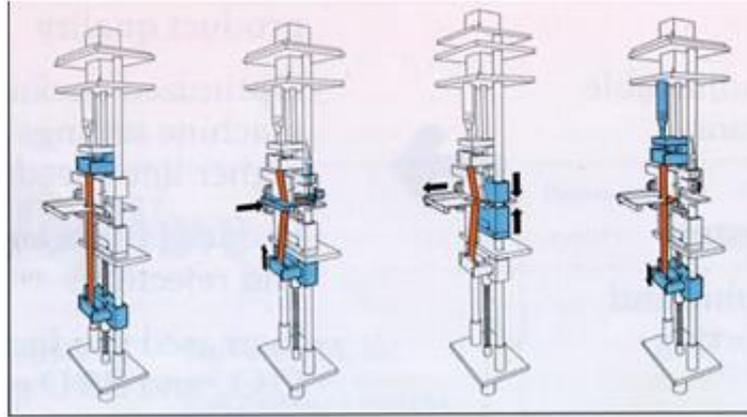


Figura 45: Sequência de etapas da análise de *Hot Tack*  
Fonte: (VIVED-MANAGEMENT)

Após estiramento do filme, avalia-se o tipo de falha conforme Figura 46. Considera-se que o material soldou nas falhas tipo E e R.



Figura 46: Tipos de falha na análise de *Hot Tack*

#### 4.2.5.2 *Ultimate Strength*

A análise de *ultimate strength* é utilizada para avaliar a resistência máxima da selagem. Nesta técnica, o filme é estirado após resfriamento da região soldada. Esta análise é realizada conforme ASTM F2029, utilizando o equipamento da Theller modelo EB Laboratory Heat Sealer (ver Figura 47). Nesta técnica, após a etapa de selagem e antes do estiramento, os filmes são resfriados por 22 s. Os demais parâmetros são iguais à técnica de *hot tack*: a

amostra é prensada por duas barras aquecidas durante 1 s sob pressão de 3 atm, a temperatura da análise varia entre 95 e 160°C, aumentando de 5 em 5°C e o resultado é expresso em uma curva Temperatura vs Força, o ponto de início da selagem é identificado por um triângulo e realiza-se a medição da força de solda em dois pontos adicionais após a selagem, a análise é realizada em um filme cortado na direção de máquina com 25,4 mm  $\pm$  5% de largura e as tiras de poliéster também são utilizadas para evitar adesão da amostra nas barras de selagem.



Figura 47: Equipamento EB Laboratory Heat Sealer da Theller

#### 4.2.6 ANÁLISES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas avaliadas neste estudo foram: resistência ao rasgo Elmendorf, resistência ao impacto por queda de dardo, resistência à perfuração e resistência à tração. As amostras foram analisadas em forma de filme e as condições de processamento e resfriamento foram mantidas constantes para todas elas, com o objetivo de isolar o efeito da microestrutura e morfologia nestas propriedades.

##### 4.2.6.1 Rasgo Elmendorf

Resistência ao rasgo Elmendorf é uma propriedade mecânica muito utilizada para avaliação da qualidade do material utilizado na produção de filmes e sua interpretação está atrelada ao tipo de aplicação para qual o filme será destinado (ex: filmes gofrados requerem baixa resistência ao rasgo Elmendorf e filmes para empacotamento automático requerem

elevada resistência ao rasgo Elmendorf). Esta propriedade é função da natureza química do material e é fortemente influenciada pelas condições de processamento do filme, que têm efeito no grau de orientação do polímero nas direções de máquina e transversal.

O ensaio foi realizado conforme ASTM D1922 no equipamento Tearing Tester 83-11-00 da Monitor Tear (TMI), mostrado na Figura 48. Este teste consiste em determinar a força necessária para propagar o rasgo em uma amostra de filme com espessura conhecida, ao longo de uma distância padronizada e a partir de um rasgo já existente no corpo de prova (ver Figura 49), através da oscilação de um pêndulo com peso conhecido, agindo sob ação da gravidade. A análise é realizada em 10 corpos de prova em cada sentido (transversal e de máquina) e o resultado é expresso em gf (gramas-força).



Figura 48: Equipamento Tearing Tester 83-11-00 da TMI



Figura 49: Formato do corpo de prova utilizado na análise de resistência ao rasgo Elmendorf

Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

#### 4.2.6.2 Impacto de Dardo

Resistência ao impacto por queda de dardo também é uma propriedade mecânica usada para avaliar a qualidade da resina utilizada para produção de embalagens flexíveis. Esta técnica consiste na determinação da energia necessária para provocar falha em 50% dos corpos de prova testados.

Este ensaio é realizado conforme ASTM D1709 e o equipamento é ilustrado na Figura 50. O ensaio consiste em largar um projétil (conjunto formado por dardo, incrementos de peso e colar de fixação), de massa conhecida, de uma altura de 0,66 m e avaliar se o peso do projétil ocasiona falha em 50% dos corpos de prova testados. A falha é avaliada visualmente e trata-se de qualquer rompimento do filme. O resultado é expresso em gf-50F (gramas-força em 50% de falhas).

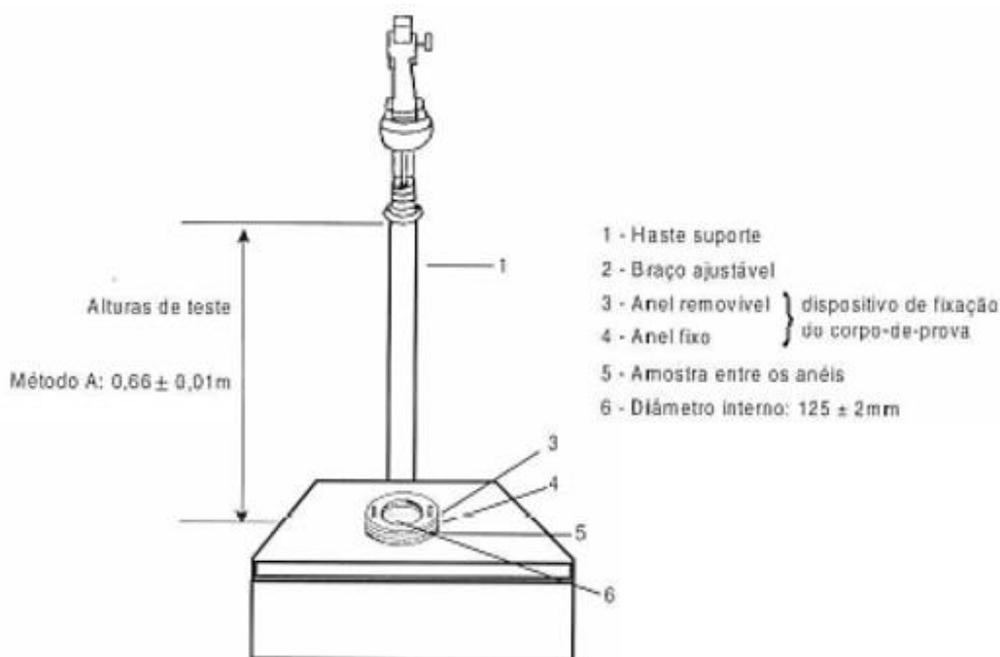


Figura 50: Equipamento utilizado para avaliação de resistência ao impacto por queda de dardo

#### 4.2.6.3 Perfuração

Resistência à perfuração é uma propriedade mecânica que representa a capacidade de um filme flexível resistir ao rompimento pela presença de alguma saliência ou objeto pontiagudo no conteúdo embalado.

Este ensaio foi realizado conforme ASTM F1306 em um Dinamômetro da Instron, modelo 4466. O equipamento possui uma célula de carga de 1 kN. A análise consiste em

aplicar, através de uma ponteira, ilustrada na Figura 51, uma carga em velocidade constante de 25 mm/min, suficiente para romper o corpo de prova. O resultado é expresso em três componentes: carga de ruptura (resistência à deformação), alongamento na ruptura (deformação da amostra na evidência de penetração) e energia total (energia necessária para perfurar o material), expressas em N, mm e mJ, respectivamente.



Figura 51: Ponteira utilizada na análise de perfuração

A Figura 52 ilustra um equipamento que realiza a análise de perfuração em filmes.

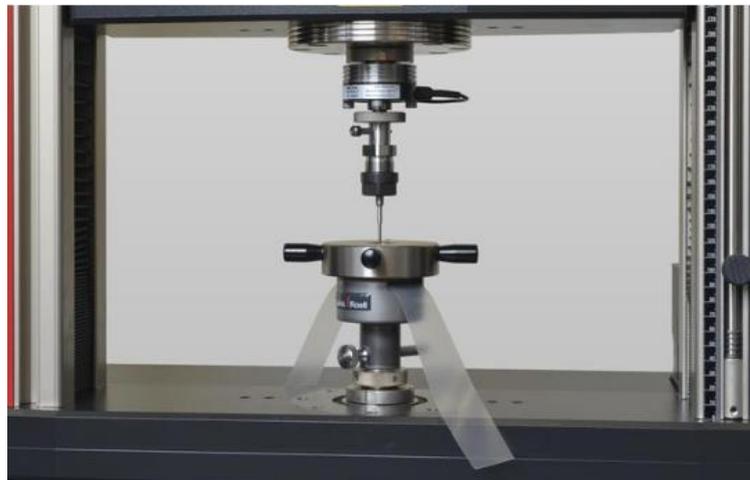


Figura 52: Equipamento para realização da análise de perfuração

#### 4.2.6.4 Tração

A análise de tração em filme mostra os comportamentos elástico e plástico do polietileno em uma curva Tensão vs Deformação. A Figura 53 mostra um exemplo de curva obtida na análise de tração. O formato desta curva está diretamente associado à morfologia do material, que é influenciado pelas condições de processamento do filme. Para filmes, esta análise é realizada nos sentidos de máquina e transversal e são obtidos quatro parâmetros para cada direção: tensão de escoamento, alongamento no escoamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura. As propriedades de escoamento estão associadas ao comportamento elástico e as propriedades de ruptura estão associadas ao comportamento plástico do material. A tensão de escoamento é a força máxima que o material pode receber para uma deformação reversível e o alongamento no escoamento é a deformação máxima do

material nesta condição. A tensão de ruptura é o valor máximo de tensão que o material suporta imediatamente antes de romper e o alongamento na ruptura é a deformação máxima do material nesta condição. Os componentes de tensão são reportados em MPa e são obtidos pela razão entre a força aplicada e a área inicial da seção transversal dos corpos de prova e os componentes de alongamento são reportados em percentual e são obtidos pela relação entre o comprimento final e inicial dos corpos de prova. (Peacock, 2000)

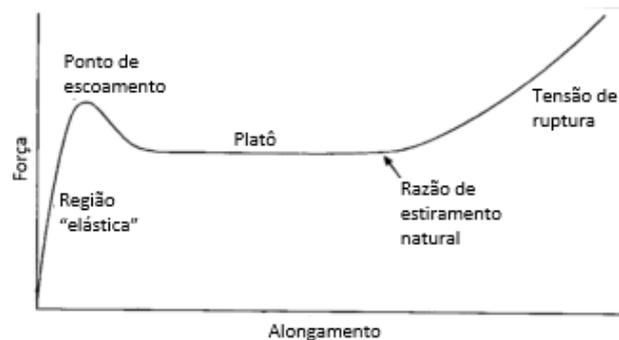


Figura 53: Exemplo de curva Tensão vs Deformação

Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D882. Foram analisados cinco corpos de prova para cada direção (DT e DM). Os filmes foram presos, verticalmente, em duas extremidades, nas garras do Dinamômetro da marca Instron modelo 4466, mostrado na Figura 54, sendo uma fixa e outra móvel. Os corpos de prova foram tracionados a uma taxa constante de 500 mm/min e curvas de Tensão vs Deformação, semelhante à apresentada na Figura 53, foram obtidas para cada amostra.



Figura 54: Equipamento Instron 4466

#### 4.2.7 ANÁLISES ÓTICAS

As propriedades óticas avaliadas neste estudo foram: brilho 45° e opacidade. As amostras foram analisadas em forma de filme. As técnicas serão descritas a seguir.

##### 4.2.7.1 Brilho 45°

O brilho de um filme de polietileno está diretamente relacionado à sua morfologia. É classificado como uma propriedade reflexiva e corresponde à porção de luz incidente que é refletida a um ângulo igual ao ângulo de incidência (Peacock, 2000). A Figura 55 mostra um esquema da medição do brilho do filme.

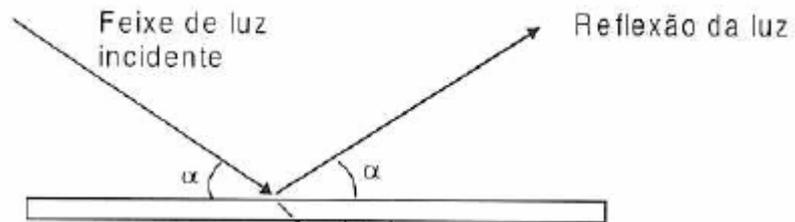


Figura 55: Esquema da análise de brilho,  $\alpha=45^\circ$

O ensaio foi realizado conforme ASTM D2457, onde o resultado é a média aritmética de 10 medidas de brilho 45° pelo brilhômetro Micro Gloss 45° da BYK-Gardner, mostrado na Figura 56. As amostras possuem dimensão de 50 x 30 cm e o resultado obtido é apresentado em percentual relativo a um espelho perfeito, cujo valor é 100%.



Figura 56: Brilhômetro Micro Gloss 45° da BYK-Gardner

##### 4.2.7.2 Opacidade

Assim como o brilho, a opacidade é uma propriedade que está diretamente relacionada à morfologia do material e, especialmente, à rugosidade superficial do filme (Peacock, 2000). É uma propriedade de refração e corresponde à porcentagem de luz transmitida, que ao passar através da amostra sofre um desvio do raio incidente, por espalhamento, em um ângulo maior que 2,5°. A Figura 57 mostra um esquema da medição da opacidade (*haze*).

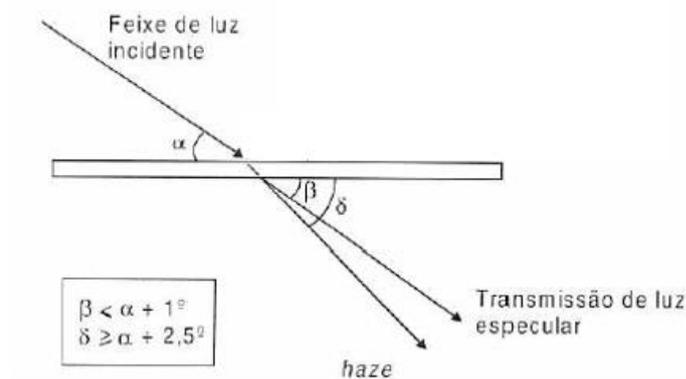


Figura 57: Esquema de análise de opacidade (*haze*)

O ensaio foi realizado conforme ASTM D1003, onde o resultado é a média aritmética de 10 medidas de opacidade pelo opacímetro Haze-Gard Plus da BYK-Gardner, mostrado na Figura 58. As amostras possuem dimensão de 50 x 30 cm e o resultado obtido é expresso em percentual.



Figura 58: Opacímetro Haze-Garde Plus da BYK-Gardner

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a pesquisa, que estarão divididos em propriedades físicas, estruturais, térmicas, reológicas, mecânicas e de selagem. A discussão será realizada mediante análise crítica dos resultados e com embasamento em trabalhos previamente realizados.

### 5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

A Tabela 8 mostra os valores medidos de índice de fluidez e densidade dos PEs e das blendas.

Tabela 8: Propriedades físicas dos PEs e das blendas obtidas nesse estudo

Material	% PEBDL	% PEUBDL <sub>1</sub>	% PEUBDL <sub>2</sub>	% PEUBDL <sub>3</sub>	IF <sub>190°C/2,16 kg</sub> <sup>a</sup> g/10min	Densidade <sup>b</sup> g/cm <sup>3</sup>
PEBDL	100	-	-	-	0,73	0,921
PEUBDL <sub>1</sub>	-	100	-	-	0,97	0,912
PEUBDL <sub>2</sub>	-	-	100	-	1,1	0,903
PEUBDL <sub>3</sub>	-	-	-	100	1,0	0,905
BL <sub>1</sub>	85	15	-	-	0,69	0,920
BL <sub>2</sub>	85	-	15	-	0,68	0,918
BL <sub>3</sub>	85	-	-	15	0,71	0,918

<sup>a</sup> ASTM D1238

<sup>b</sup> ASTM D792

Wong (1991) estudou o comportamento do índice de fluidez e da densidade em diversas blendas binárias de polietileno e observou que o IF da blenda não pode ser predito por uma relação aditiva, ou seja, não pode ser calculado utilizando uma média ponderada entre os IFs dos componentes da blenda e suas respectivas frações mássicas. Observou, também, que para estimar a densidade de uma blenda binária de polietilenos, a relação aditiva é uma ótima aproximação (Wong, 1991). Ho et al. (2002) também estudaram diversas blendas de polietileno e seus respectivos índices de fluidez e propriedades reológicas. Para predizer o IF das blendas, utilizaram uma equação que correlaciona os IFs de cada componente com suas respectivas frações volumétricas e perceberam que os resultados obtidos através da medição são sempre inferiores aos resultados calculados. (Ho, Kale, & Montgomery, 2002)

Neste estudo, o índice de fluidez e a densidade das blendas foram estimadas utilizando as Equações 10 e 11, obtidas no livro *Handbook of Plastic Films*. (Abdel-Bary, 2003)

$$\rho_{blenda} = \sum x_i \rho_i \quad (10)$$

$$IF_{blenda} = e^{\sum x_i \ln IF_i} \quad (11)$$

onde  $\rho_{blenda}$  é a densidade da blenda ( $\text{g/cm}^3$ ),  $x_i$  é a fração de cada componente na blenda,  $\rho_i$  é a densidade de cada polietileno que compõe a blenda ( $\text{g/cm}^3$ ),  $IF_{blenda}$  é o índice de fluidez da blenda ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ) e  $IF_i$  é o índice de fluidez de cada componente ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ).

A Tabela 9 mostra a diferença entre os IFs e densidades medidos e calculados utilizando as Equações 10 e 11. Assim como Ho et al. (2002), os IFs medidos são inferiores aos IFs calculados através da Equação 11. Já a densidade apresenta uma ótima correlação entre os resultados medidos e calculados. O alto desvio no índice de fluidez pode ser atribuído às condições de obtenção da blenda (dificuldade de homogeneidade devido à utilização de extrusora monorosca).

Tabela 9: Relação entre IF e densidade medidos e calculados

Blenda	IF <sub>calculado</sub>	IF <sub>medido</sub>	Erro (IF)	$\rho_{calculada}$	$\rho_{medida}$	Erro (d)
	g/10 min	g/10 min	%	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	%
BL <sub>1</sub>	0,76	0,69	10	0,920	0,920	-0,04
BL <sub>2</sub>	0,78	0,68	14	0,918	0,918	0,03
BL <sub>3</sub>	0,76	0,71	7	0,919	0,918	0,06

## 5.2 MICROESTRUTURA

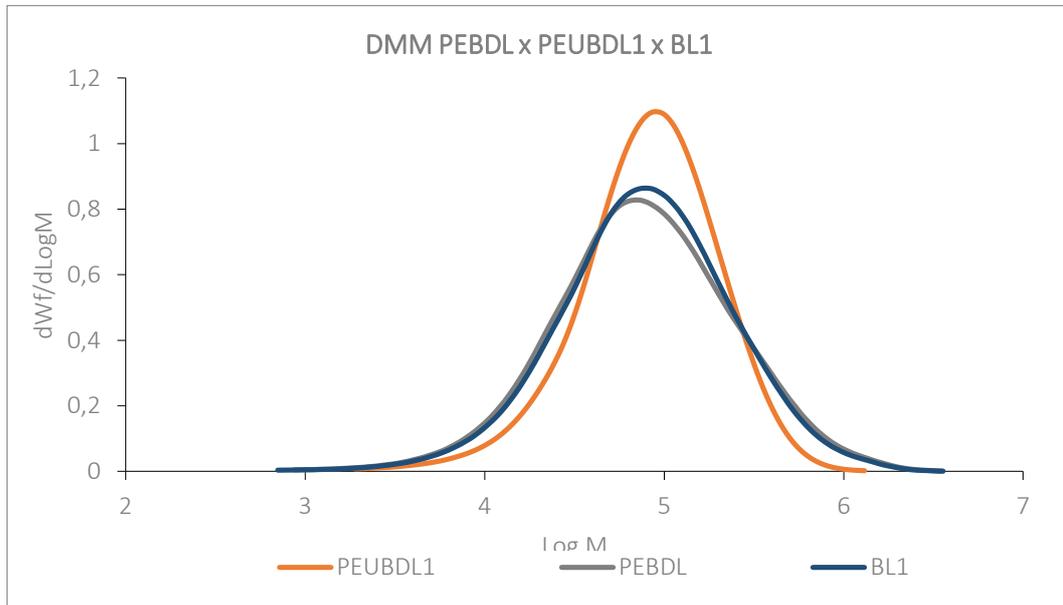
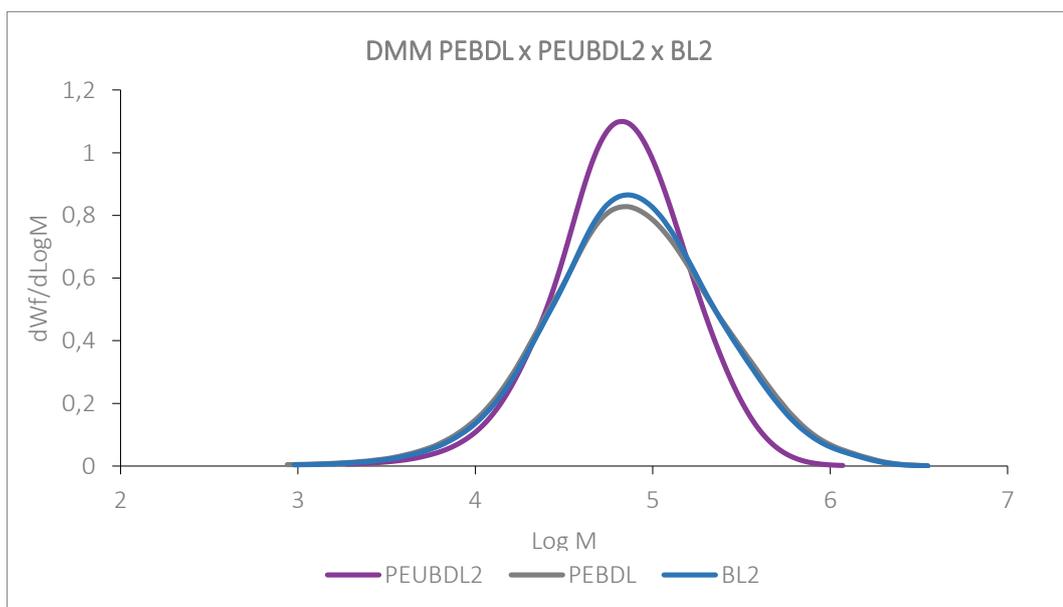
Para explicar o comportamento do PEBDL e das blendas PEBDL/PEUBDL em termos de soldabilidade, propriedades mecânicas e propriedades óticas, é necessário conhecer suas características microestruturais.

### 5.2.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A Tabela 10 apresenta os resultados das massas molares médias e as Figuras 59, 60, 61 e 62 mostram as sobreposições das curvas de DMM do PEBDL x BLs x PEBDLs.

Tabela 10: Massas molares médias PEBDL, PEUBDLs e BLs

Materiais	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^3$	PI ( $M_w/M_n$ )
	g/mol	g/mol	g/mol	
PEBDL	37	147	464	3,9
PEUBDL <sub>1</sub>	51	117	214	2,3
PEUBDL <sub>2</sub>	42	94	180	2,2
PEUBDL <sub>3</sub>	49	118	217	2,4
BL <sub>1</sub>	39	142	424	3,7
BL <sub>2</sub>	39	142	423	3,6
BL <sub>3</sub>	39	144	430	3,7

Figura 59: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUBDL<sub>1</sub> e BL<sub>1</sub>Figura 60: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUBDL<sub>2</sub> e BL<sub>2</sub>

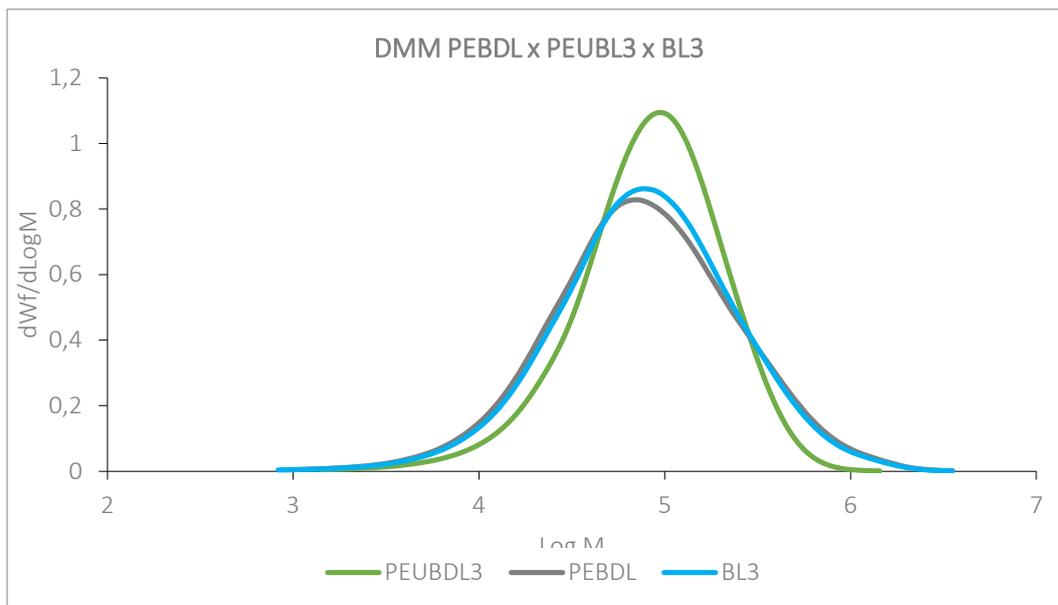


Figura 61: Sobreposição das DMMs do PEBDL, PEUDBL<sub>3</sub> e BL<sub>3</sub>

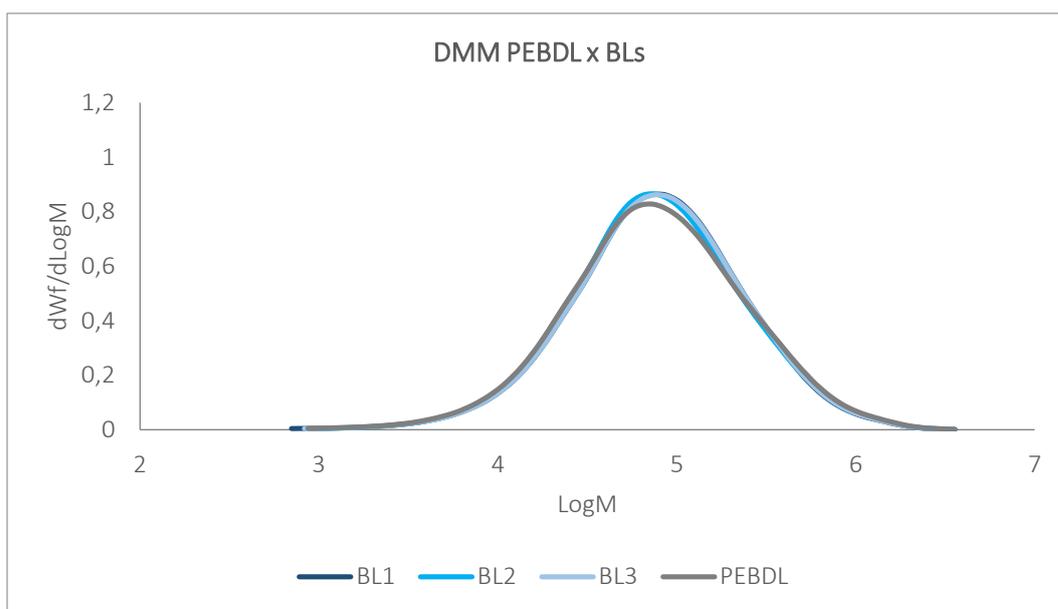


Figura 62: Sobreposição das DMMs do PEBDL e das Blendas (BLs)

Através da avaliação das curvas de DMM e dos valores de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e índice de polidispersividade (PI), pode-se afirmar que:

- Os PEUDBLs apresentam DMMs mais estreitas que o PEBDL. Este comportamento era esperado devido ao fato de os PEUDBLs terem sido obtidos com catalisador metallocênico e o PEBDL ter sido obtido com catalisador Ziegler-Natta;
- Para todas as blendas, a adição de 15% de PEUDBL ao PEBDL não provocou mudanças significativas nas suas DMMs, em comparação à curva de DMM do PEBDL. As

diferenças numéricas observadas para os resultados de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e PI, do PEBDL e das blendas estão dentro da incerteza deste método (~27%).

- Os PEUBDLs apresentam DMMs mais estreitas que suas respectivas blendas. Como o PEBDL é componente majoritário na formulação das blendas, estas apresentaram microestrutura mais semelhante ao PEBDL;

### 5.2.2 CRYSTAF

A técnica de Crystaf é amplamente utilizada para avaliar a distribuição de SCBs (DSCB) ao longo da cadeia polimérica, através da quantificação de frações de cadeias que cristalizam a diferentes temperaturas devido às diferenças de teor de comonômero entre elas: à medida que o teor de comonômero incorporado aumenta, o processo de cristalização destas cadeias é desfavorecido e a temperatura de cristalização destas frações diminui. O aumento do teor de comonômero também provoca um alargamento na curva de Crystaf. (Anantawaraskul et al., 2003)

A Figura 63 apresenta a sobreposição das curvas de Crystaf das amostras em avaliação neste estudo. Observa-se um perfil heterogêneo de DSCB devido às múltiplas modas apresentadas nas curvas de Crystaf. Este comportamento é típico de PEBDLs obtidos com catalisador Ziegler-Natta, que por possuir múltiplos sítios ativos proporciona uma incorporação de comonômero heterogênea ao longo da cadeia do polietileno. Sendo assim, observa-se a existência de 3 regiões distintas nas curvas: frações altamente modificadas que permanecem solúveis a 25 – 30°C, frações com quantidade intermediária de comonômero incorporado ao longo da cadeia, que cristalizam na faixa de 50 – 70°C, e frações com baixo teor de comonômero incorporado e maior grau de cristalinidade, que cristalizam a temperaturas mais elevadas (75 – 85°C).

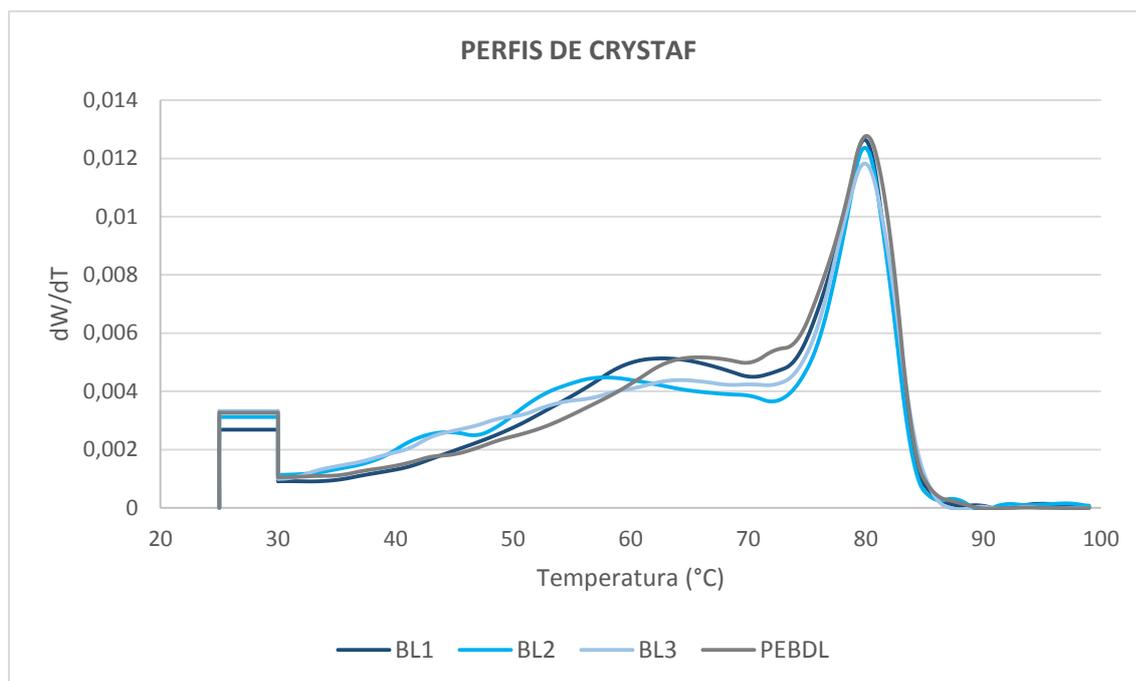


Figura 63: Sobreposição das curvas de Crystaf

Comparando os perfis das blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> com o perfil do PEBDL, observa-se que os formatos das curvas são semelhantes, mesmo com a inclusão dos PEUBDLs metalocênicos, dos quais se espera um comportamento homogêneo em relação a DSCB. Este efeito pode ser explicado pela composição das blendas, cujo componente majoritário é o PEBDL (85% em massa). Desta forma, como a maioria das moléculas presentes na blenda possuem incorporação heterogênea de comonômero, o perfil de DSCB também será heterogêneo. Porém, fica evidente que a incorporação de 15% de PEUBDL aumenta a quantidade de frações que cristalizam a menores temperaturas, podendo ser explicado pelo aumento na quantidade de moléculas com maior teor de comonômero na composição final das blendas.

Segundo Moreira et al. (2016), os picos de temperatura da curva de Crystaf estão relacionados à distribuição de comonômeros ao longo das cadeias, a quantidade de modas/picos presentes na curva está relacionada à homogeneidade de incorporação do comonômero e a largura dos picos está relacionada à quantidade de comonômero incorporado em cada fração (Moreira, Dartora, & Santos, 2016). Anantawaraskul et al. (2003) também estudaram o efeito do teor de comonômero na curva de Crystaf e evidenciaram que o aumento do teor de comonômero diminui os picos de temperatura, bem como alarga as modas da curva de Crystaf, devido ao aumento na distribuição de tamanho dos cristais. A Figura 64 ilustra o efeito descrito. (Anantawaraskul, Soares, Wood-Adams, & Monrabal, 2003)

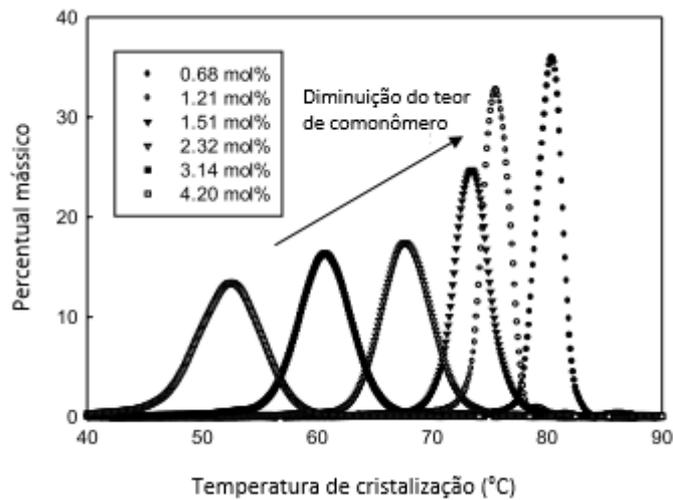


Figura 64: Efeito do teor de comonômero no perfil de Crystaf

Fonte: Adaptado de (Anantawaraskul, Soares, Wood-Adams, & Monrabal, 2003)

A Figura 65 apresenta os perfis de DSCB das amostras, onde são observados os percentuais mássicos de frações que cristalizam nas faixas de temperatura indicadas no eixo das abscissas. Através da avaliação dos perfis de DSCB pode-se observar que: (i) as blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> não apresentam diferenças significativas entre si; (ii) BL<sub>1</sub> é a blenda que possui perfil de DSCB mais semelhante ao PEBDL. Dentre os PEUBDLs, o PEUBDL<sub>1</sub> é o que apresenta menor teor de comonômero incorporado, conforme mostrado na Tabela 7, possuindo menor quantidade de cadeias que cristalizam a menor temperatura. Mesmo assim, a incorporação de 15% deste polietileno proporcionou um aumento na quantidade de cadeias que cristalizam entre 60 – 70°C (FR7 e FR8) em comparação ao PEBDL e (iii) BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>, por possuírem PEUBDLs com elevados teores de comonômero, proporcionaram um aumento na quantidade de cadeias que cristalizam na faixa de 45 – 65°C (FR4 a FR7) e conseqüente redução no percentual de cadeias que cristalizam a temperaturas na faixa de 75 – 99°C (FR10 a FR14). Espera-se que estas blendas apresentem um melhor desempenho na propriedade de selagem em relação aos demais materiais em avaliação neste estudo (PEBDL e BL<sub>1</sub>).

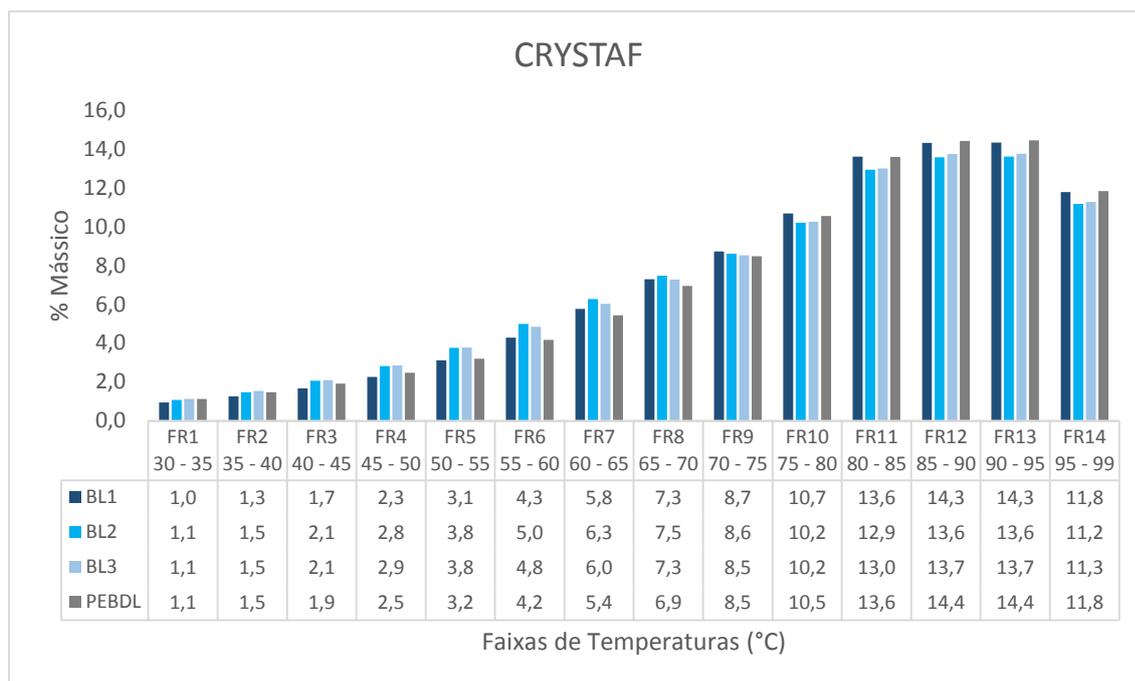


Figura 65: Frações Mássicas x Faixas de Temperatura de Cristalização

Silva (2010) e Moreira et al. (2016) avaliaram PEBDLs obtidos com diferentes catalisadores e evidenciaram que de maneira geral catalisadores metalocênicos produzem PEBDLs com DSCB homogênea, apresentando apenas uma moda na curva de Crystaf, catalisadores Ziegler-Natta produzem PEBDLs com DSCB heterogênea, apresentando múltiplas modas na curva de Crystaf. Simanke et al. (2013) observaram um comportamento heterogêneo de DSCB para PEBDLs metalocênicos, ressaltando que as condições de polimerização e tipos de tecnologias desempenham um papel muito importante nas características estruturais das resinas. (Silva R. B., 2010; Moreira, Dartora, & Santos, 2016; Simanke, Lemos, & Pires, 2013)

### 5.2.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica tem sido amplamente utilizada para investigação da topografia e morfologia da superfície dos mais diversos tipos de materiais. (Raposo, Ferreira, & Ribeiro, 2007)

As Figuras 66 - 73 mostram a morfologia superficial dos filmes obtidos na etapa de extrusão e a Tabela 11 apresenta os resultados de rugosidade dos filmes.

Tabela 11: Rugosidade média dos filmes

<b>Materiais</b>	<b>Rugosidade Média (<math>R_a</math>)</b>
PEBDL	16,8
BL <sub>1</sub>	15,8
BL <sub>2</sub>	13,9
BL <sub>3</sub>	14,6

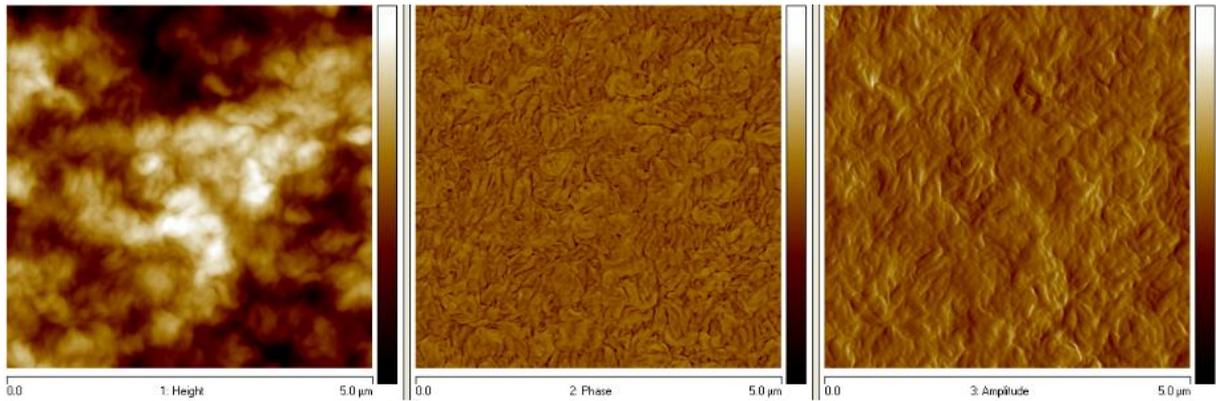
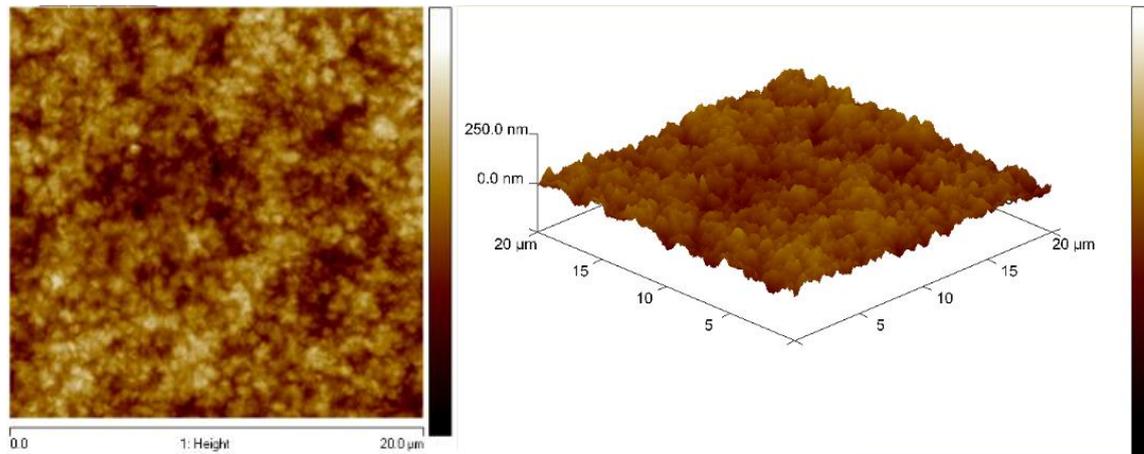


Figura 66: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme de PEBDL

Figura 67: Imagens de varredura total 400  $\mu\text{m}^2$  da superfície do filme de PEBDL, 2D (esquerda) e 3D (direita)

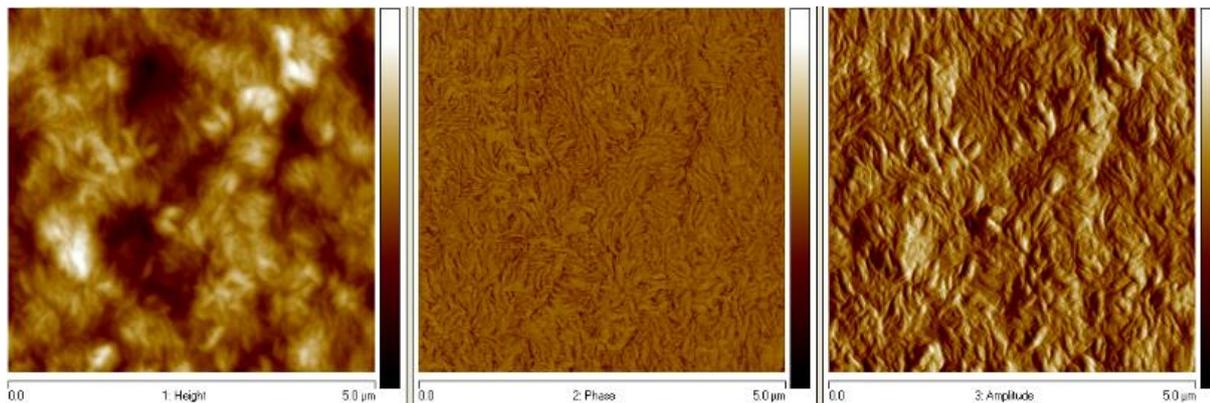


Figura 68: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL<sub>1</sub>

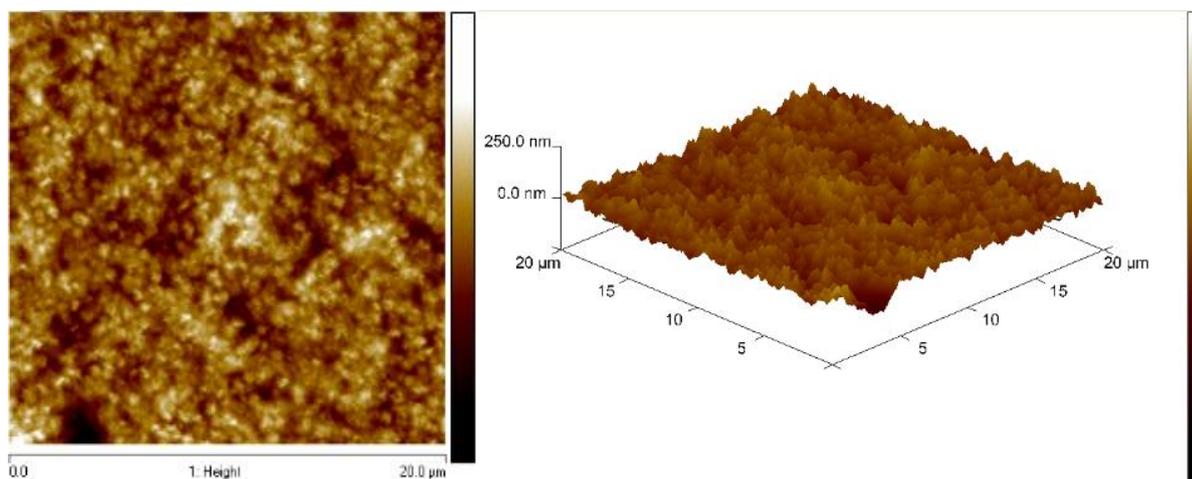


Figura 69: Imagens de varredura total  $400 \mu\text{m}^2$  da superfície do filme de BL<sub>1</sub>, 2D (esquerda) e 3D (direita)

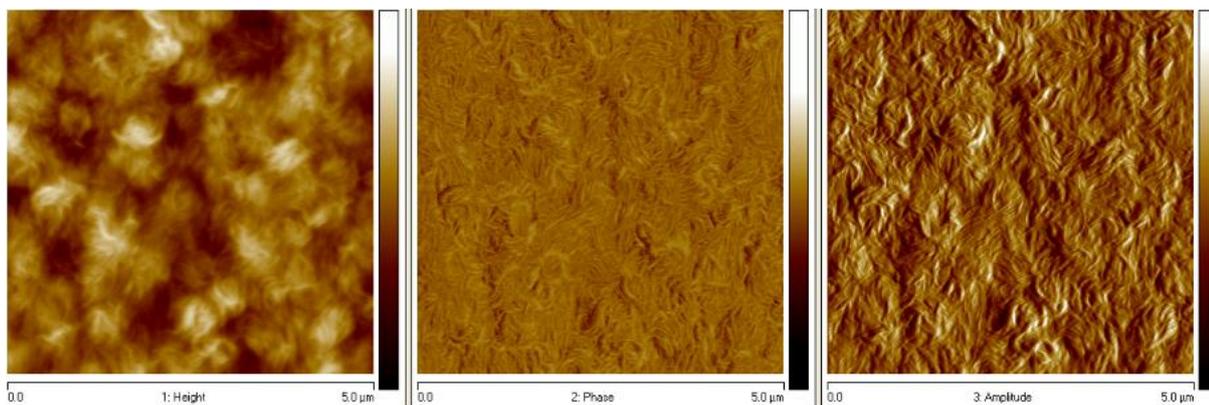


Figura 70: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL<sub>2</sub>

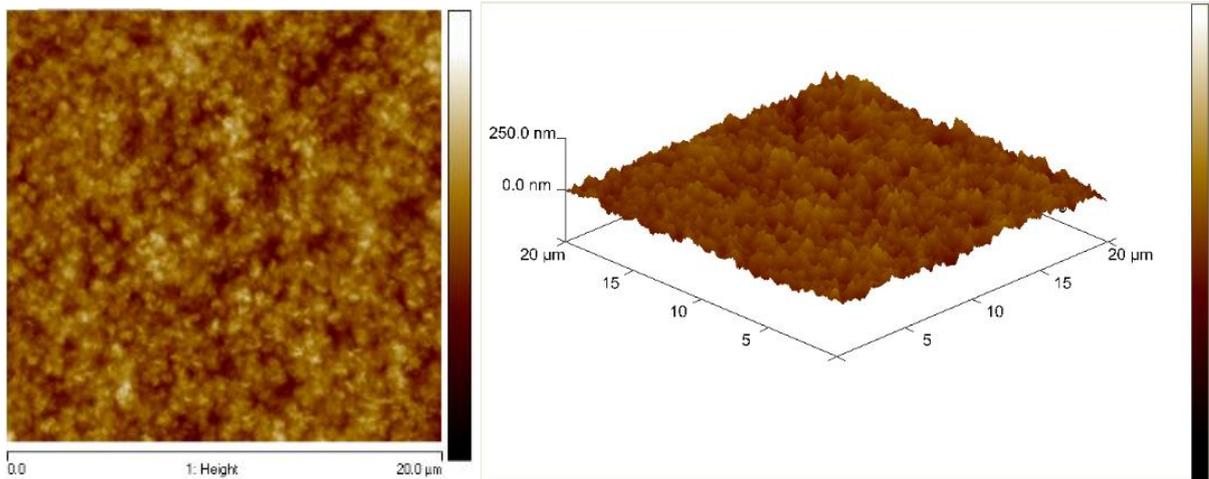


Figura 71: Imagens de varredura total  $400 \mu\text{m}^2$  da superfície do filme de BL<sub>2</sub>, 2D (esquerda) e 3D (direita)

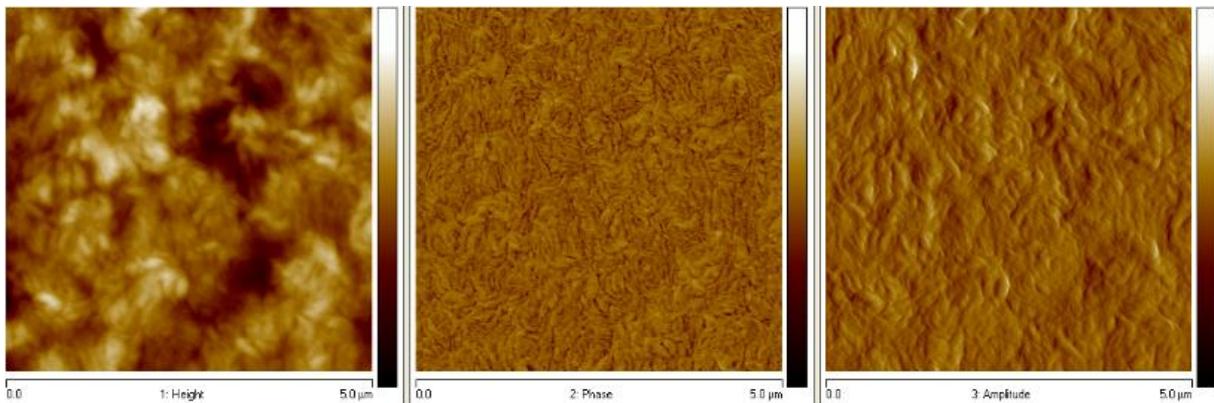


Figura 72: Imagens de topografia (esquerda), fases (meio) e amplitude (direita) da superfície do filme da BL<sub>3</sub>

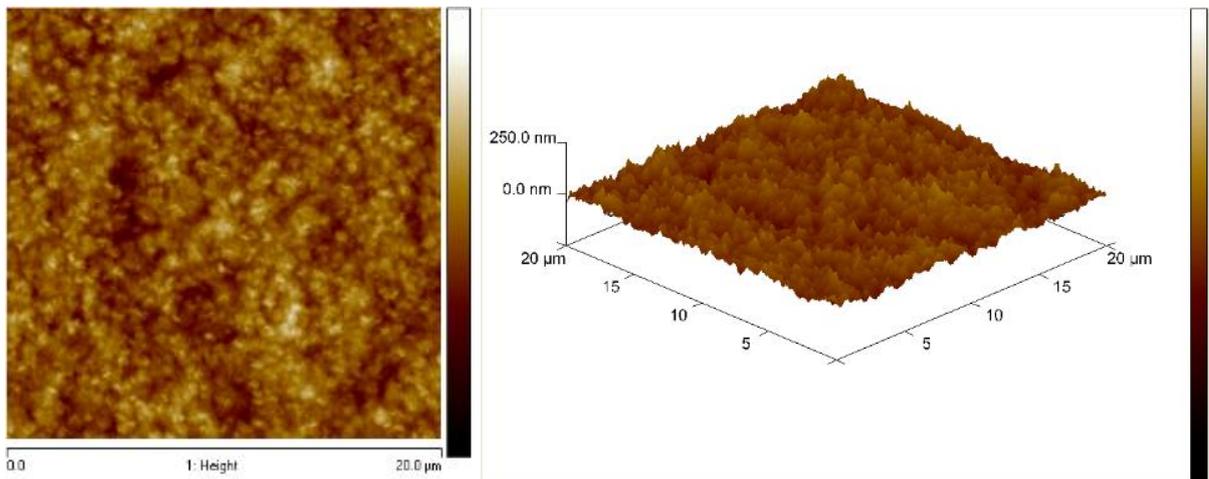


Figura 73: Imagens de varredura total  $400 \mu\text{m}^2$  da superfície do filme de BL<sub>3</sub>, 2D (esquerda) e 3D (direita)

Avaliando as imagens de fases das Figuras 68, 70 e 72 não é observada a formação de diferentes fases na morfologia de superfície dos filmes das blendas, sendo um indicativo de miscibilidade entre seus componentes. Observa-se, ainda, que a espessura das lamelas das

blendas é menor que a espessura das lamelas do PEBDL, com destaque para a BL<sub>2</sub> que apresentou morfologia com lamelas mais finas que das demais blendas, provavelmente por possuir um PEUBDL obtido em processo solução e comonômero C<sub>8</sub>.

Avaliando os resultados de rugosidade ( $R_a$ ) apresentados na Tabela 11 e as imagens de varredura total em 3D, apresentadas nas Figuras 69, 71 e 73, observa-se que a adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL ocasiona uma ligeira redução de rugosidade superficial dos filmes obtidos com as blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> em comparação à rugosidade do filme obtido com PEBDL. Desta forma, espera-se que a opacidade dos filmes obtidos com as blendas seja menor que a opacidade do filme de PEBDL e que o brilho dos filmes obtidos com as blendas seja maior que o brilho do filme de PEBDL, uma vez que opacidade e brilho são funções da rugosidade superficial dos filmes. (Peacock, 2000)

### 5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Polímeros semicristalinos, como o polietileno, apresentam uma faixa de fusão ao invés de um ponto de fusão. Esta faixa de fusão é uma consequência da distribuição de frações com diferentes espessuras de lamelas, que requerem diferentes quantidades de calor para fundirem: lamelas mais espessas requerem maior quantidade de calor para passarem para o estado fundido, resultando em temperaturas de fusão mais elevadas. A espessura das lamelas está relacionada ao grau de perfeição e regularidade estrutural da cadeia, sendo influenciada pelo comprimento da cadeia polimérica, pelo teor e distribuição das ramificações ao longo das cadeias e pelo grau de entrelaçamento entre elas. A Tabela 12 mostra, qualitativamente, o efeito de algumas variáveis na temperatura de fusão do polietileno. (Peacock, 2000; Qental, Hanamoto, & Felisberti, 2005; Tokumoto, 2003)

Tabela 12: Efeito de algumas variáveis na temperatura de fusão

<b>Variável</b>	<b>Efeito na temperatura de fusão</b>
Aumento no teor de ramificações	Diminui
Diminuição de densidade/cristalinidade	Diminui
Aumento na taxa de cristalização	Diminui
Aumento na orientação	Aumenta

Fonte: Adaptado de (Peacock, 2000)

As propriedades térmicas estão relacionadas à morfologia do polietileno e afetam diretamente as propriedades mecânicas, óticas e de selagem dos materiais.

## 5.3.1 DSC

A Tabela 13 apresenta as temperaturas de fusão e cristalização e os percentuais de cristalinidade das blendas e respectivos polietilenos utilizados para produzi-las.

Tabela 13: Propriedades térmicas dos polietilenos e respectivas blendas

<b>Materiais</b>	<b>T<sub>c</sub></b> <b>°C</b>	<b>T<sub>m</sub></b> <b>°C</b>	<b>ΔH<sub>f</sub></b> <b>J/g</b>	<b>X<sub>c</sub></b> <b>%</b>
PEBDL	62 e 108	108 e 122	124	43
PEUBDL <sub>1</sub>	60, 89 e 100	101 e 114	111	39
PEUBDL <sub>2</sub>	51 e 82	87 e 100	88	31
PEUBDL <sub>3</sub>	54, 80 e 93	92 e 108	91	32
BL <sub>1</sub>	62, 95 e 108	105 e 121	111	39
BL <sub>2</sub>	61, 91 e 108	104 e 121	122	42
BL <sub>3</sub>	60, 91 e 107	103 e 122	112	39

Por apresentar menor teor de comonômero incorporado ao longo da cadeia, conforme mostrado na Tabela 7, o PEBDL é a amostra com maior percentual de cristalinidade (X<sub>c</sub>) dentre os materiais puros (PEBDL, PEUBDL<sub>1</sub>, PEUBDL<sub>2</sub> e PEUBDL<sub>3</sub>).

Como as propriedades térmicas sofrem influência do teor de comonômero e da maneira como ele está distribuído ao longo da cadeia polimérica, observa-se que os PEUBDLs 2 e 3 apresentam menor percentual de cristalinidade quando comparados ao PEUBDL<sub>1</sub>, pois conforme mostrado na Tabela 7, possuem maior teor de comonômero incorporado ao longo da cadeia polimérica. Porém, apesar de apresentarem percentuais de cristalinidade semelhantes, os PEUBDLs 2 e 3 apresentam diferenças em seus termogramas de fusão e cristalização: o PEUBDL<sub>2</sub> apresentou picos de fusão em temperaturas inferiores ao PEUBDL<sub>3</sub> e o PEUBDL<sub>3</sub> apresentou um pico adicional na curva de cristalização em comparação ao PEUBDL<sub>2</sub>. Estas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes tipos de processo e catalisadores utilizados para obtenção destes materiais.

A incorporação de 15% de PEUBDL ao PEBDL não proporcionou mudanças significativas no percentual de cristalinidade das blendas. Com relação aos termogramas de cristalização das blendas em comparação ao do PEBDL, observa-se um pico adicional e com relação aos termogramas de fusão, observa-se a redução da temperatura do primeiro pico (para PEBDL: 108°C, para as blendas varia entre 103 – 105°C). Estes efeitos são atribuídos à inclusão de cadeias de menor cristalinidade (cadeias com maior teor de comonômero e maior dificuldade de empacotamento).

Qental et al. (2005) estudou o comportamento térmico de alguns PEBDLs e observou que o percentual de cristalinidade sofre maior influência do teor de comonômero que da massa molar dos materiais e que a microestrutura dos PEBDLs sofre influência de outros fatores, como tipo de catalisador, afetando o comportamento térmico destes materiais. (Qental, Hanamoto, & Felisberti, 2005)

As Figuras 74, 75 e 76 apresentam as sobreposições das curvas endotérmicas de fusão dos polietilenos puros e suas respectivas blendas e as Figuras 77, 78 e 79 apresentam as sobreposições das curvas exotérmicas de cristalização dos polietilenos puros e suas respectivas blendas. No APÊNDICE A deste trabalho são apresentados os termogramas de fusão e os termogramas de cristalização de cada material.

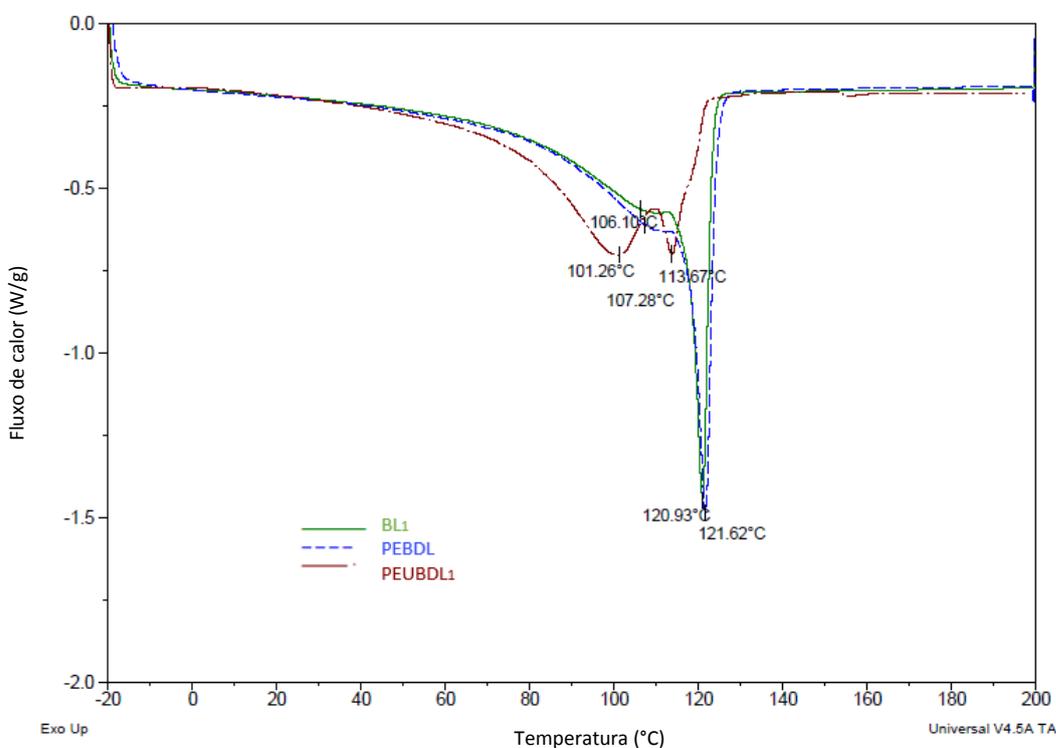


Figura 74: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL<sub>1</sub> e BL<sub>1</sub>

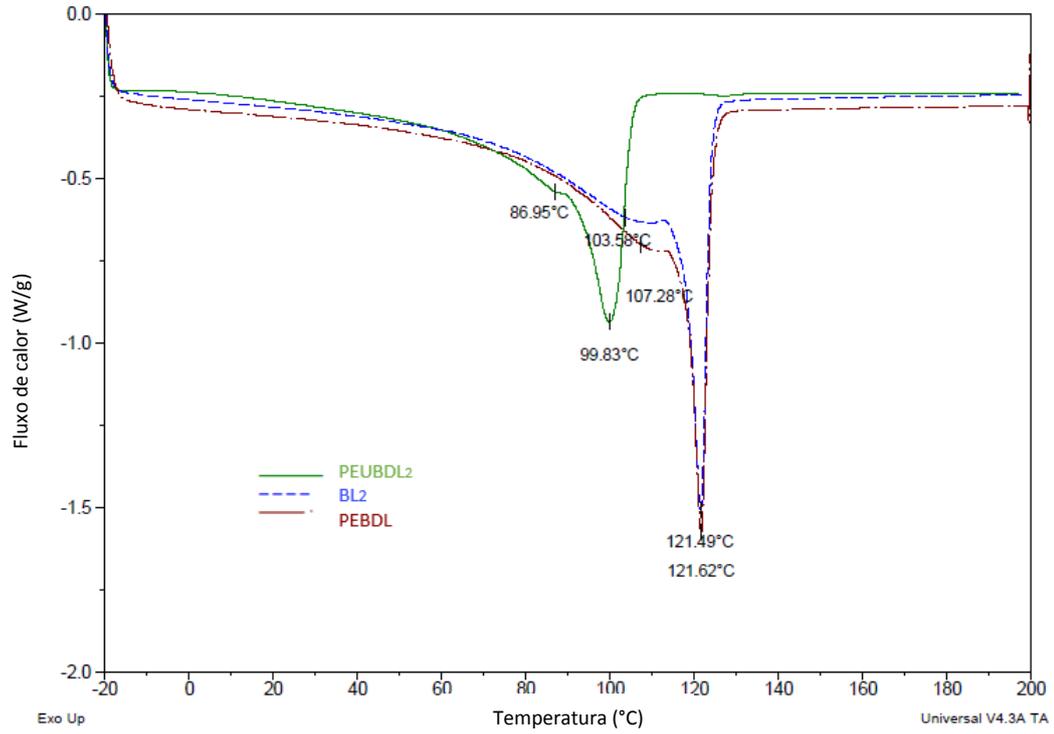


Figura 75: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL<sub>2</sub> e BL<sub>2</sub>

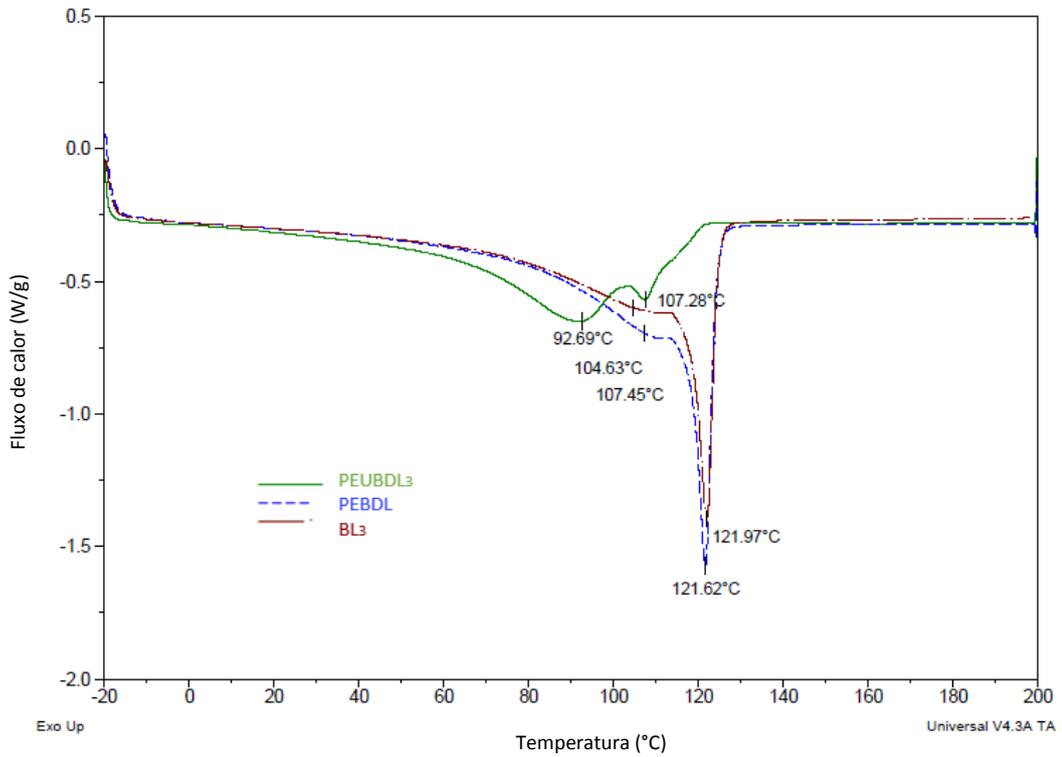


Figura 76: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão – PEBDL, PEUBDL<sub>3</sub> e BL<sub>3</sub>

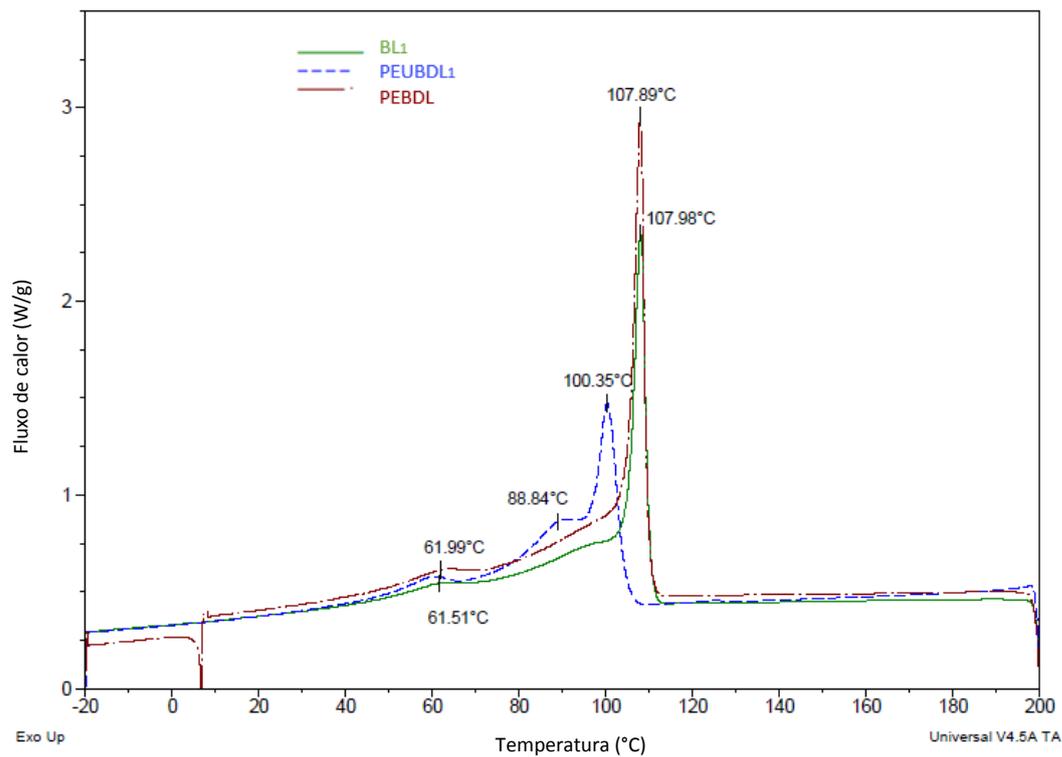


Figura 77: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL<sub>1</sub> e BL<sub>1</sub>

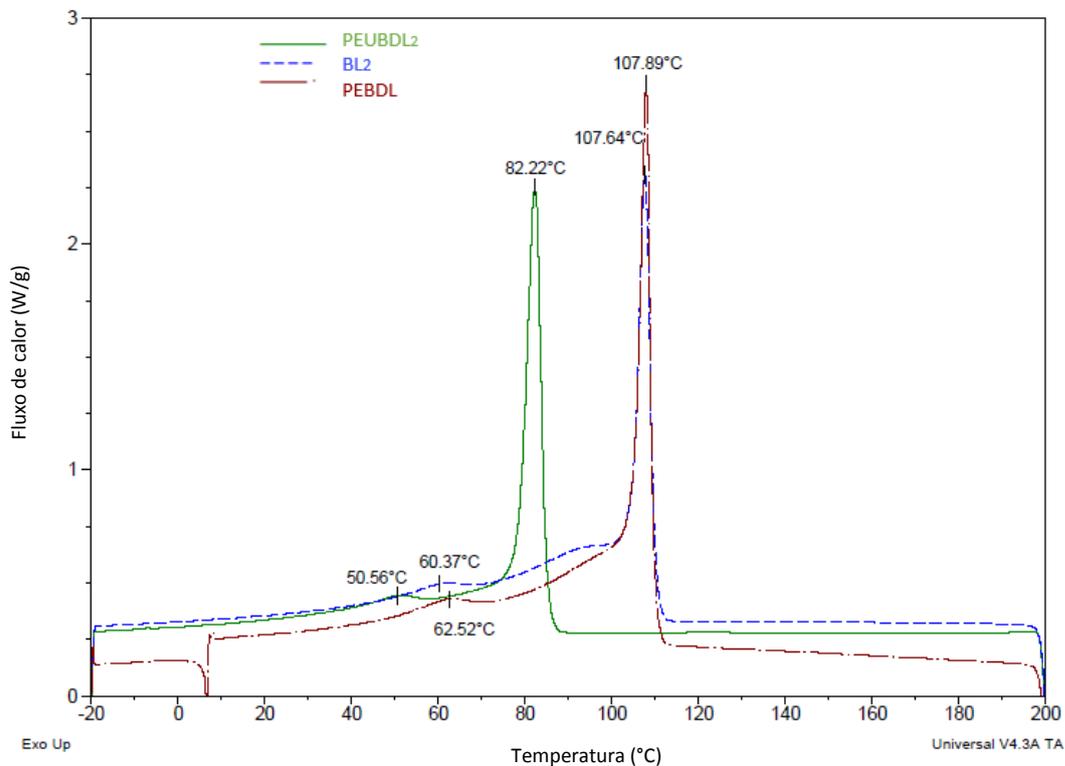


Figura 78: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL<sub>2</sub> e BL<sub>2</sub>

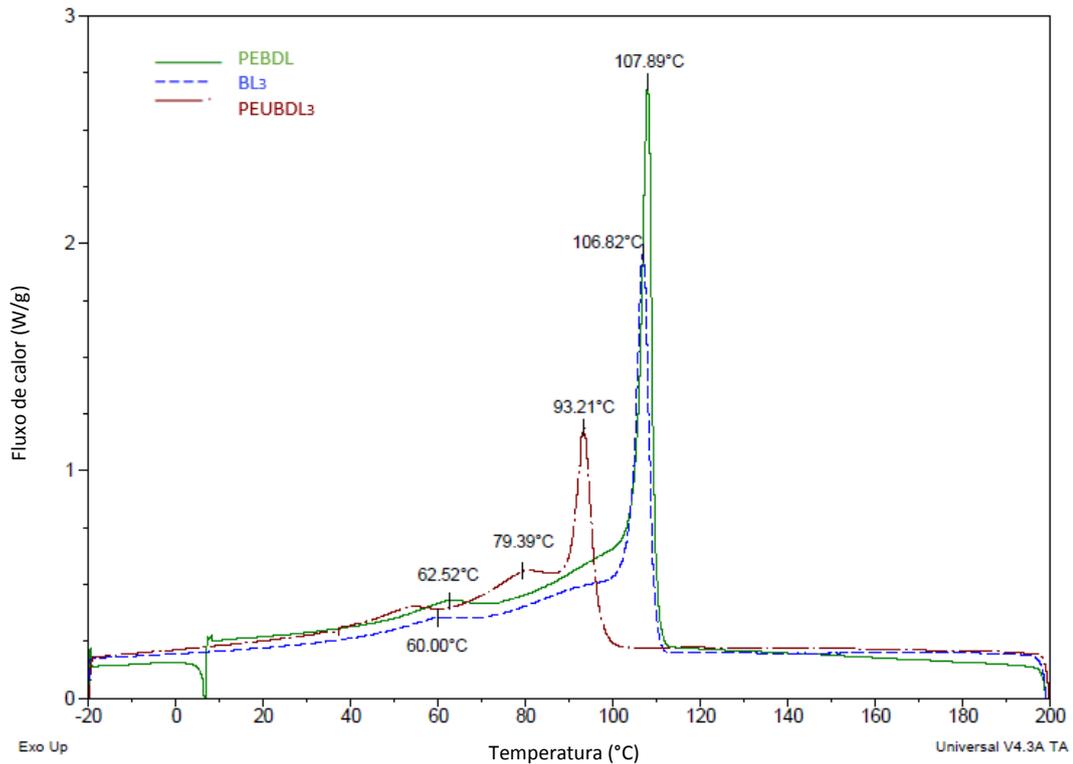


Figura 79: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização – PEBDL, PEUBDL<sub>3</sub> e BL<sub>3</sub>

### 5.3.2 TERMOFRACIONAMENTO POR SSA

A técnica de termofracionamento é amplamente utilizada para apoiar na avaliação das heterogeneidades das cadeias de polímeros semicristalinos, através do estudo dos processos de cristalização e fusão do material. Baseia-se na separação de frações de cadeia polimérica por diferença de cristalinidade. Os resultados obtidos nas análises de Crystaf e termofracionamento devem ser interpretados juntos, pois são métodos complementares de avaliação das frações cristalinas do polímero. Na análise de termofracionamento, não ocorre separação entre as frações como ocorre na análise de Crystaf, então os defeitos intramoleculares e intermoleculares influenciam o resultado final, sendo essa uma das principais diferenças entre estas técnicas. (Müller & Arnal, 2005; Quental, Hanamoto, & Felisberti, 2005; Müller et al., 2015)

O termofracionamento também tem sido bastante utilizado para avaliar miscibilidade entre blendas. Arnal et al. (2001) estudaram diferentes blendas de PE por DSC e concluíram que se o comportamento térmico da blenda apresenta um único pico de cristalização/fusão e o processo ocorre em temperaturas intermediárias às dos componentes puros, pode-se considerar que a mistura é miscível. (Arnal, Sánchez, & Müller, 2001; Elias, 2011)

As Figuras 80, 81, 82 e 83 mostram as curvas de termofracionamento das amostras PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>, respectivamente, obtidas por DSC.

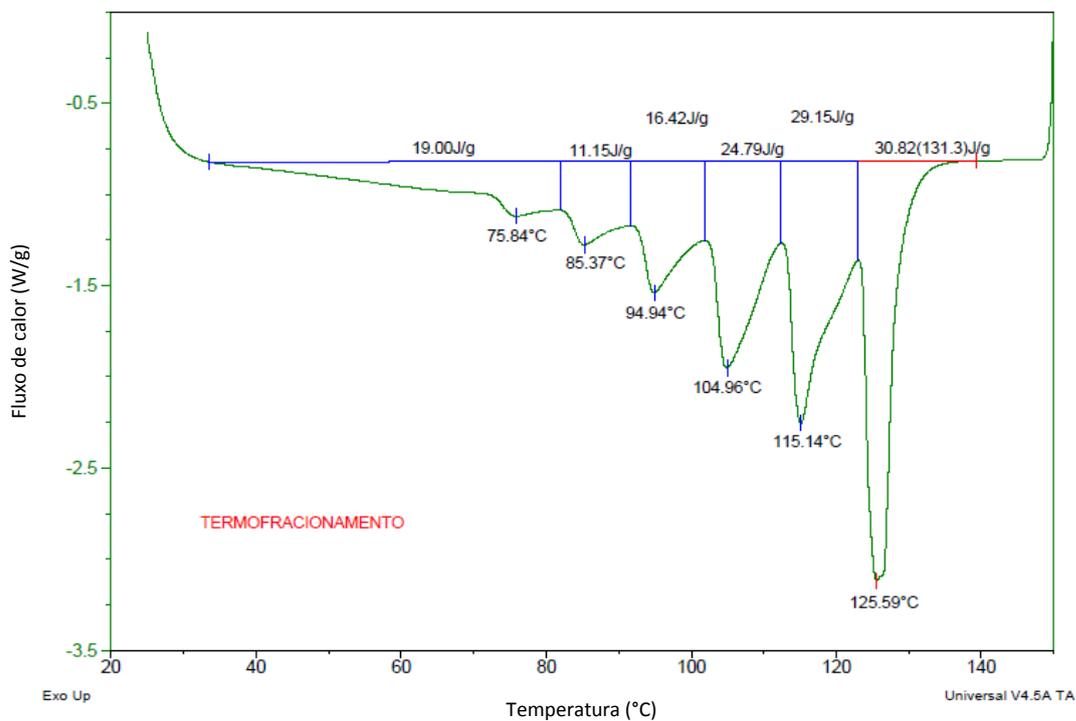


Figura 80: Curva de termofracionamento do PEBDL

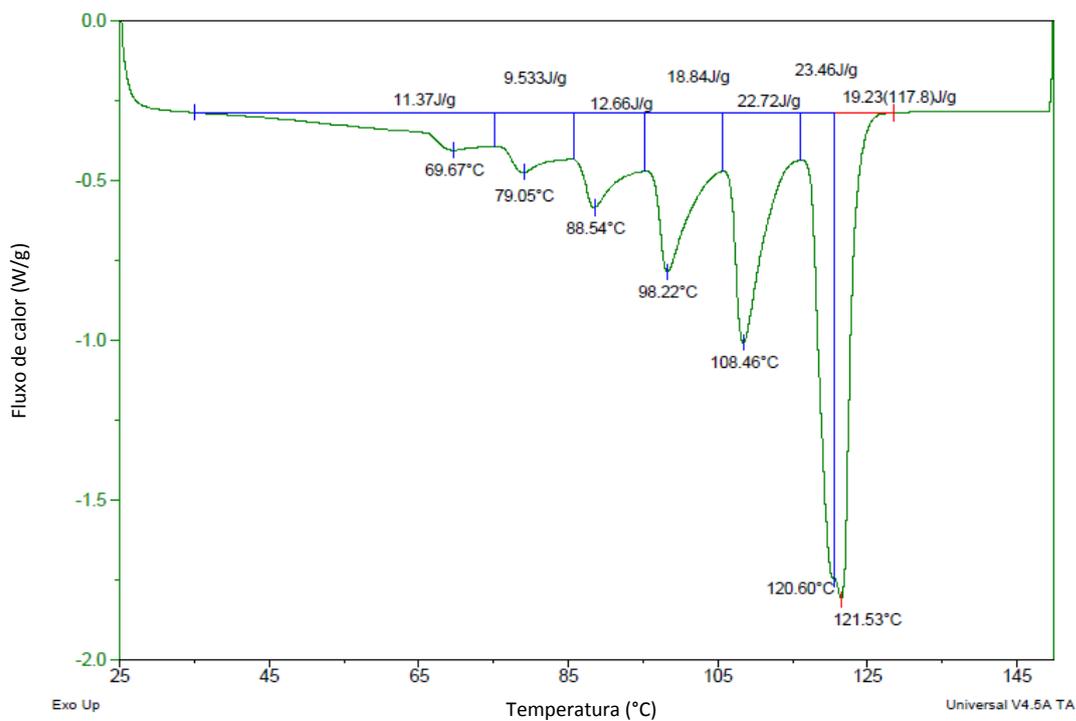


Figura 81: Curva de termofracionamento da BL<sub>1</sub>

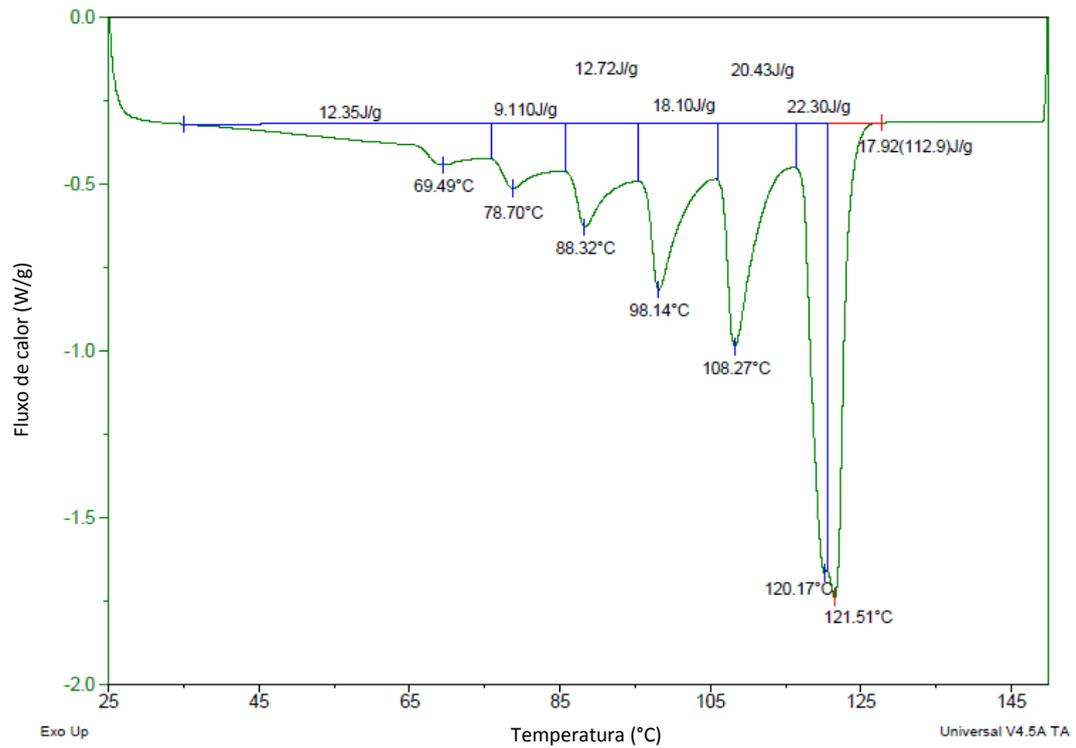


Figura 82: Curva de termofracionamento da BL<sub>2</sub>

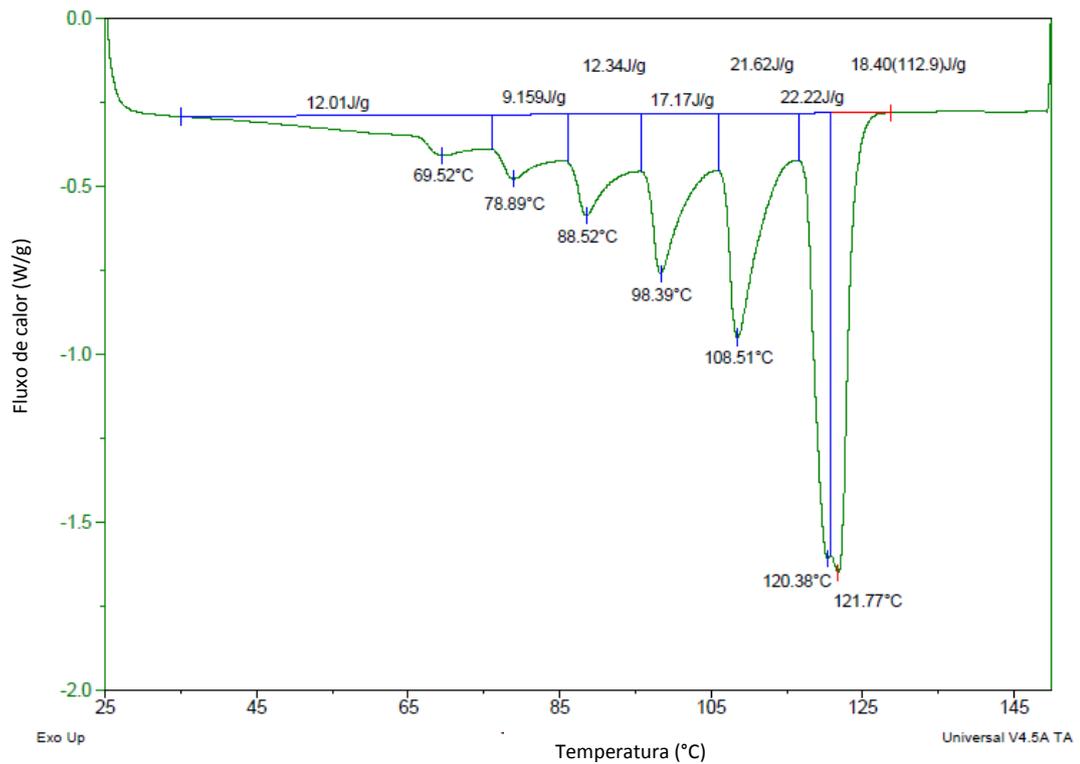


Figura 83: Curva de termofracionamento da BL<sub>3</sub>

A curva de termofracionamento do PEBDL apresentou 6 picos distintos de cristalização (conforme Figura 80), entre 75 e 126°C, devido à presença de diversas frações com diferentes

teores de SCB. Esse perfil de cristalização indica que o PEBDL apresenta uma ampla distribuição de composição química.

A adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL, além de reduzir para 69 – 121°C o range de temperaturas em que o processo de cristalização das diferentes frações ocorre (ver Figuras 81 – 83), também causou a modificação do formato do último pico de cristalização das curvas de termofracionamento, gerando um ombro a 120°C. Este comportamento foi observado em todas as blendas e esta modificação pode ser explicada pela ocorrência do processo de co-cristalização entre os componentes. A redução do range de temperatura de cristalização das frações favorece o processo de selagem. Shanks et al. (2000) estudaram o processo de cristalização entre blendas de PEBDL/PEUBDL, PEBD/PEUBDL e PEUBDL/PEUBDL e observaram o mesmo efeito de modificação do perfil de cristalização das blendas devido ao processo de co-cristalização entre as frações dos componentes. (Shanks & Amarasinghe, 2000; Chen, Shanks, & Amarasinghe, 2001; Simanke, Lemos, & Pires, 2013)

As Figuras 84, 85, 86 e 87 apresentam as sobreposições das curvas de termofracionamento do PEBDL e das blendas em avaliação neste estudo e, conforme pode ser visto na Figura 83, as blendas não apresentam diferenças significativas entre si.

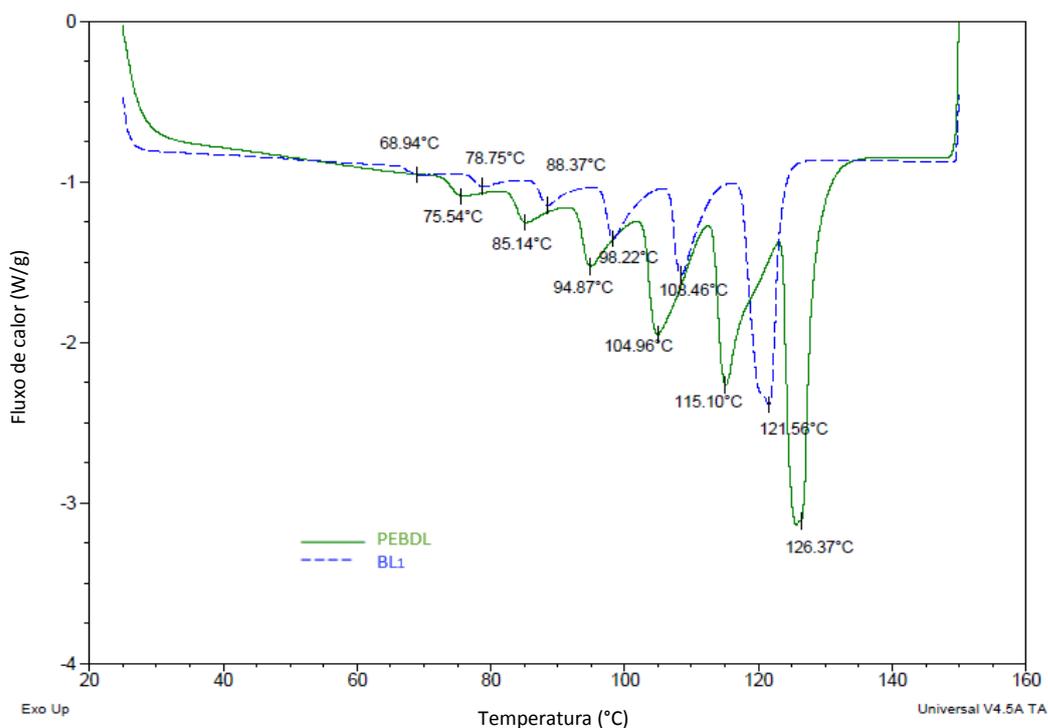


Figura 84: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL<sub>1</sub>

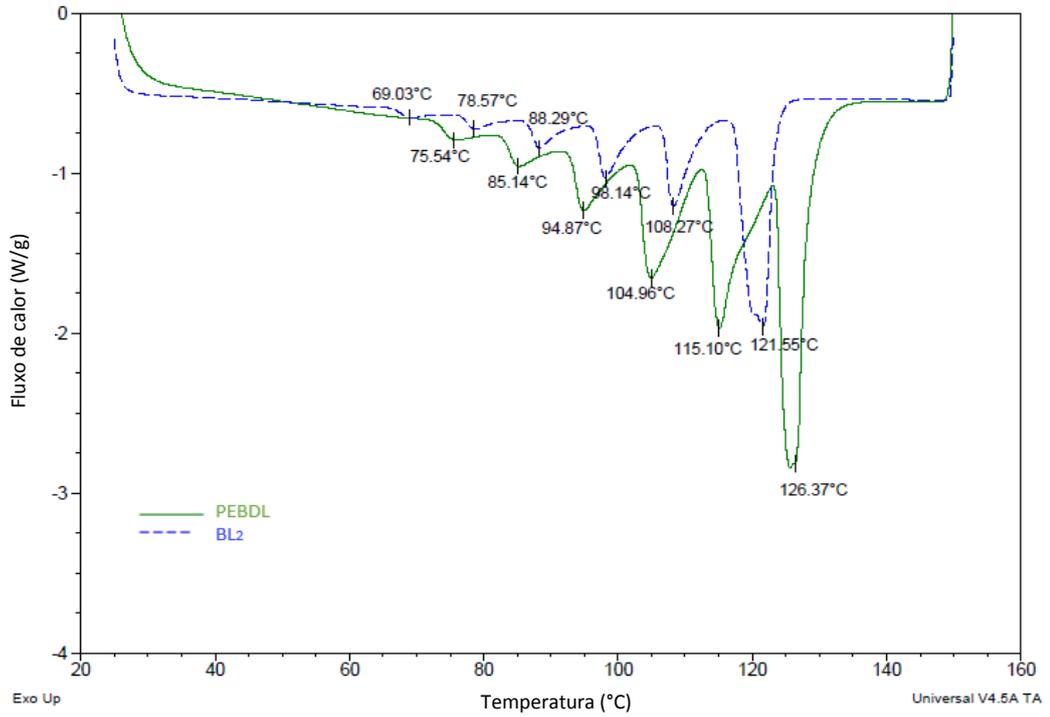


Figura 85: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL<sub>2</sub>

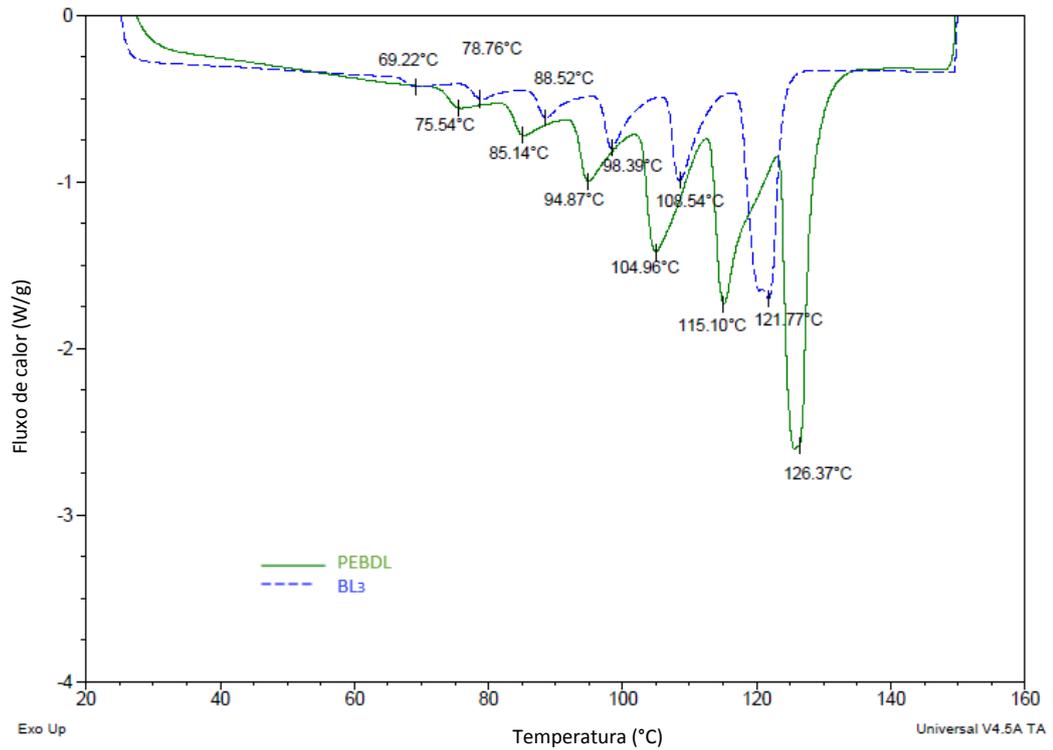


Figura 86: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BL<sub>3</sub>

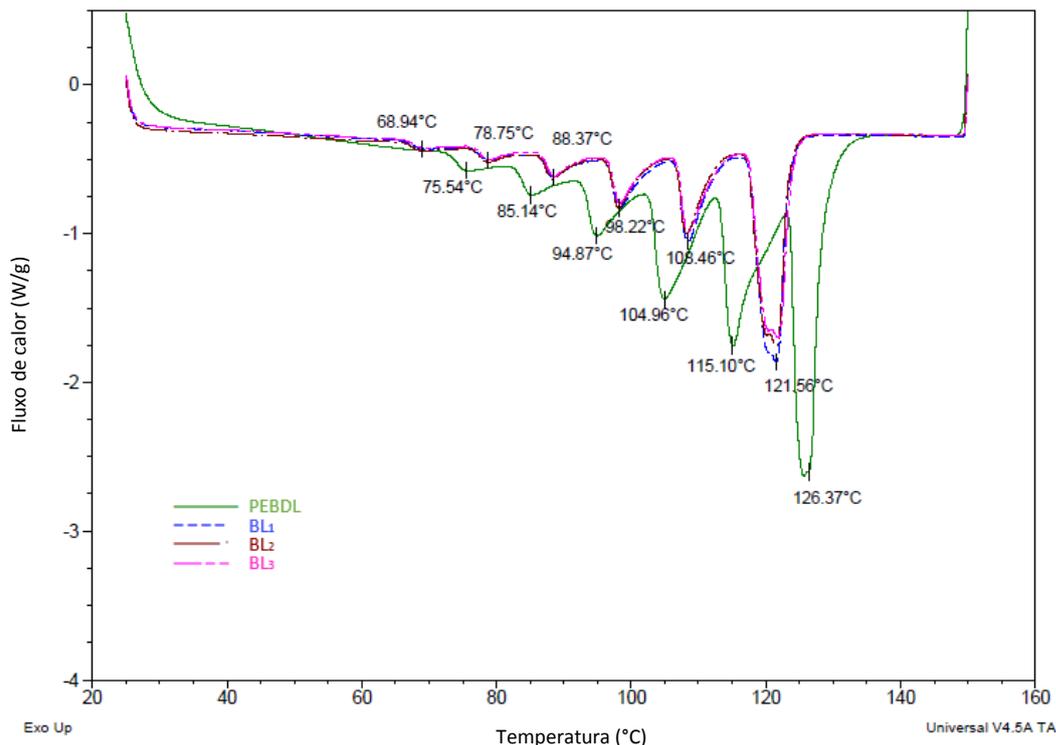


Figura 87: Sobreposição das curvas de termofracionamento – PEBDL e BLs

#### 5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

A técnica de reometria rotacional com varredura de frequência é amplamente utilizada para avaliar a resposta viscoelástica do material fundido a uma deformação aplicada. Estes resultados são correlacionados à estrutura do polímero, uma vez que a viscosidade é influenciada diretamente pela massa molar e pela distribuição de massa molar do polímero. A massa molar afeta a região de baixas frequências (início da curva, conhecida como Platô Newtoniano) e a distribuição de massa molar e quantidade de ramificações influenciam a região de frequências mais elevadas (final da curva). (Bretas & D'Ávila, 2000)

A Figura 88 apresenta um comparativo entre as curvas de viscosidade em função da frequência angular ( $\omega$ ), e a Tabela 14 apresenta os resultados de viscosidade zero,  $\eta_0$ , do PEBDL e das blendas, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>.

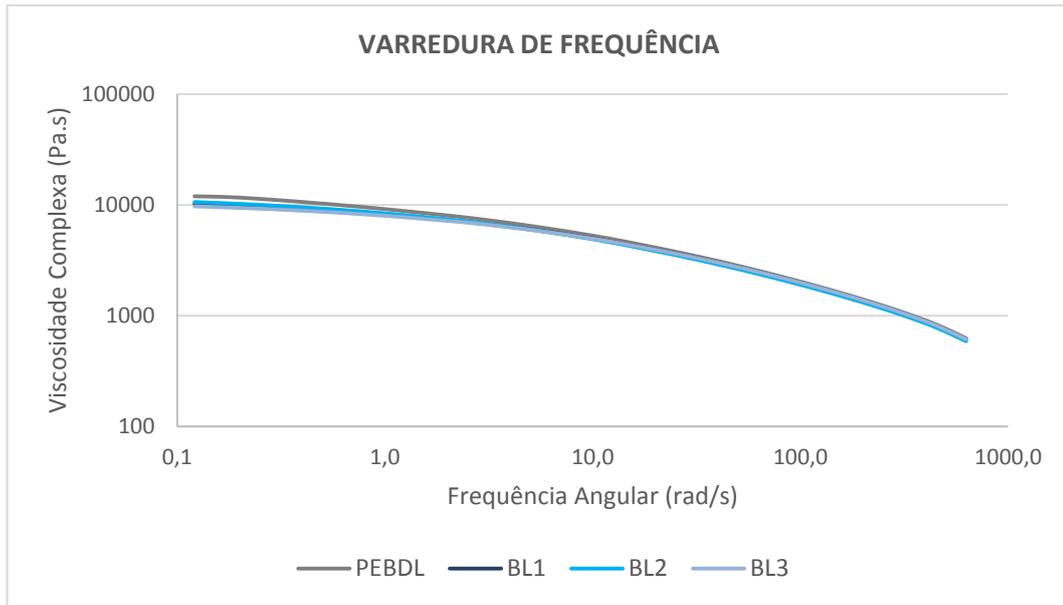


Figura 88: Sobreposição das curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento do PEBDL e das blendas

Tabela 14: Viscosidade zero do PEBDL e das blendas

Materiais	Viscosidade Zero
	Pa.s
PEBDL	19.312
BL <sub>1</sub>	10.992
BL <sub>2</sub>	11.558
BL <sub>3</sub>	10.326

Como a viscosidade sofre influência da estrutura molecular dos polímeros e blendas, pode-se correlacionar o comportamento reológico com os resultados obtidos na análise de GPC. Enquanto a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) influencia diretamente a região de baixas taxas de cisalhamento, a DMM e a quantidade de ramificações afetam a região de altas taxas de cisalhamento. Além disso, quanto maior a inclinação da curva  $\eta(\omega)$ , maior a polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) do polímero, ou seja, mais larga é sua distribuição de massa molar. A viscosidade zero é função de alguns parâmetros intrínsecos do polímero:  $M_w$ , onde há uma relação direta entre elas, grau e tipo de ramificações. (Bretas & D'Ávila, 2000; Ogata, 2015; Yau & Gillespie, 2001; Peacock, 2000)

O PEBDL apresentou comportamento ligeiramente mais viscoso que as blendas a baixas taxas de cisalhamento (ou a baixas frequências). A diferença é sutil, mas o comportamento é confirmado através do resultado de viscosidade zero. A Figura 89 mostra a região de baixas taxas de cisalhamento, evidenciando a diferença observada. A altas taxas de cisalhamento, todas as amostras apresentam a mesma resistência ao fluxo, conforme pode ser visto na

Figura 90. Por esta diferença ser sutil, não são esperadas diferenças significativas em termos de processabilidade entre estes materiais (PEBDL e blendas). Não observou-se diferença entre as blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> em relação a comportamento reológico, confirmando a semelhança estrutural entre elas.

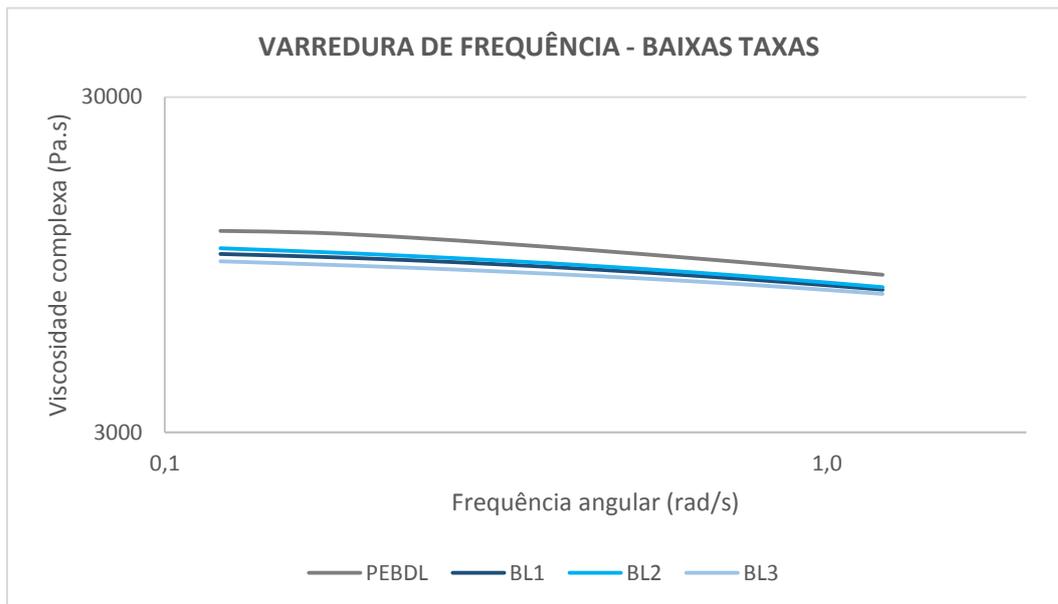


Figura 89: Sobreposição das curvas de viscosidade a baixas taxas do PEBDL e das blendas

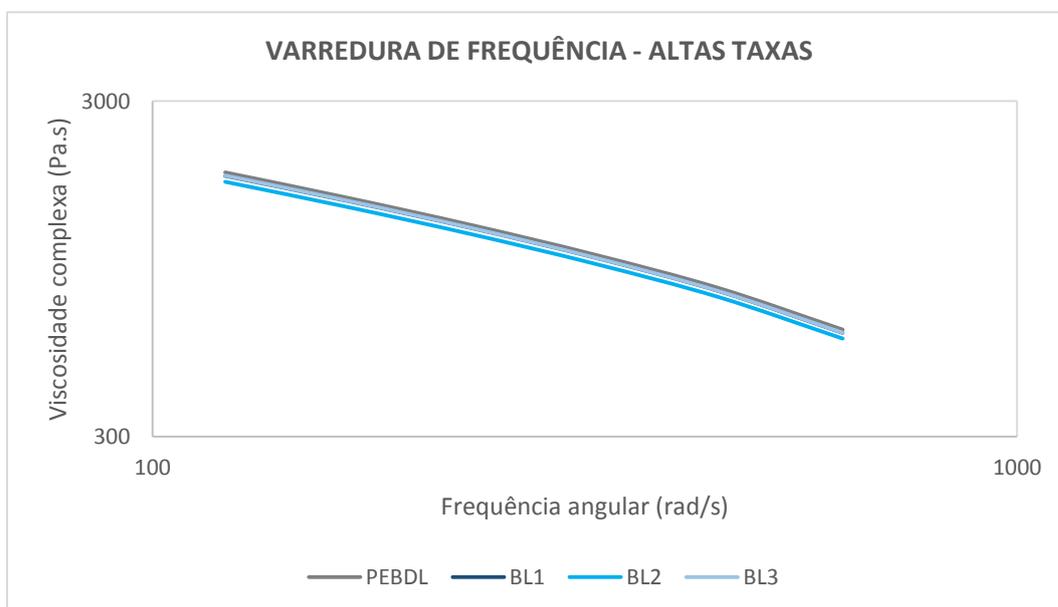


Figura 90: Sobreposição das curvas de viscosidade a altas taxas do PEBDL e das blendas

## 5.5 PROPRIEDADES DE SELAGEM

Conforme mencionado anteriormente, a propriedade de selagem pode ser avaliada por duas técnicas: *hot tack* e *ultimate strength*. A análise de *hot tack* está associada à resistência

da solda em aplicações de empacotamento automático, onde a etapa de envase é praticamente simultânea à etapa de selagem (conforme esquema da Figura 91) e a região da solda deve ser resistente o suficiente para não romper, mesmo em temperaturas elevadas. Já a análise de *ultimate strength* está associada à resistência da solda a temperatura ambiente. Esta propriedade é tão importante quanto a propriedade de *hot tack* pois a região selada deve ser resistente o suficiente para manter-se intacta durante o envase de produtos onde esta etapa não é simultânea à etapa de selagem, como no processo de empacotamento automático e durante o transporte, armazenagem e manuseio das embalagens, antes de chegarem ao consumidor final. É importante ressaltar que a força de selagem obtida na análise de *hot tack* é inferior à força obtida na análise de *ultimate strength*, pois esta é obtida após resfriamento e recristalização do material. (Silva R. B., 2010; Najarzadeh, 2014)

É de fundamental importância que a temperatura inicial do processo de selagem seja a mais baixa possível, proporcionando os seguintes ganhos: alargamento da janela de selagem, maior produtividade na etapa de empacotamento e menor consumo de energia para atingir a temperatura na qual duas faces de filme são soldadas. (Estados Unidos Patente Nº 5.358.792, 1994)

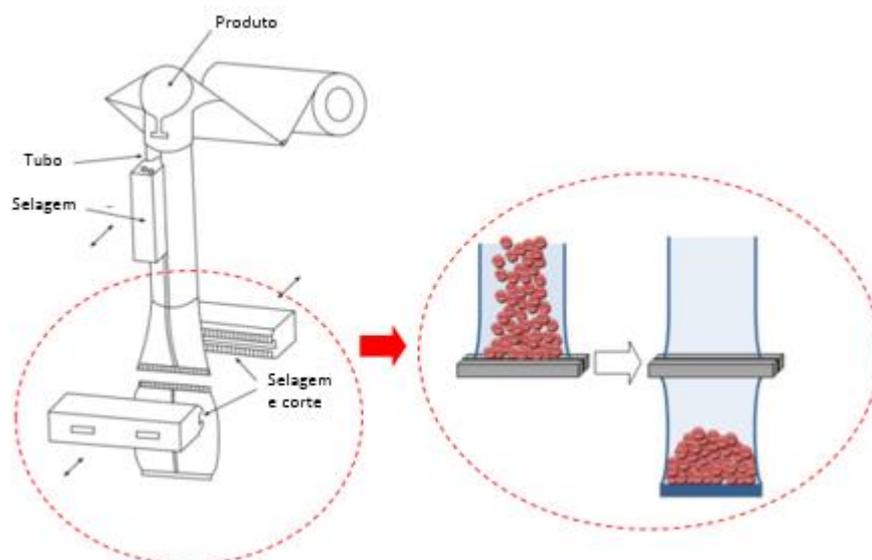


Figura 91: Representação esquemática do processo de empacotamento automático  
 Fonte: Adaptado de (Najarzadeh, 2014)

## 5.5.1 HOT TACK

A Figura 92 mostra a sobreposição das curvas de *hot tack* e a Tabela 15 apresenta os resultados de temperatura, força e janela de selagem das amostras. Para uma melhor visualização dos resultados da selagem, as Figuras 93 e 94 mostram imagens dos filmes obtidos durante a análise de *hot tack* nas temperaturas de 115°C e 120°C, respectivamente.

A janela de selagem foi obtida através da diferença entre as temperaturas onde a força mínima de 2 N/25 mm é atingida, conforme citado por Moreira et al. (2016). (Moreira, Dartora, & Santos, 2016)

Tabela 15: Temperatura, força e janela de selagem do PEBDL e das blendas

Materiais	Temperatura de selagem	Força de selagem	Janela de selagem
	°C	N	°C
PEBDL	120	1,7	10 (109 a 119)
BL <sub>1</sub>	120	2,2	16 (107 a 123)
BL <sub>2</sub>	120	2,1	16 (105 a 121)
BL <sub>3</sub>	120	2,0	16 (104 a 120)

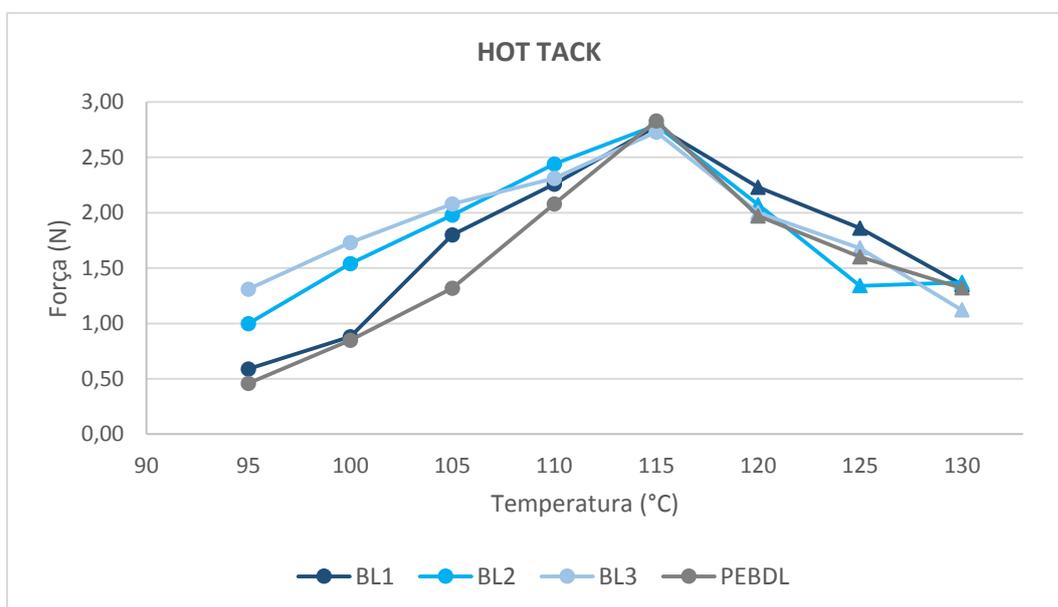


Figura 92: Sobreposição das curvas de hot tack do PEBDL e das blendas

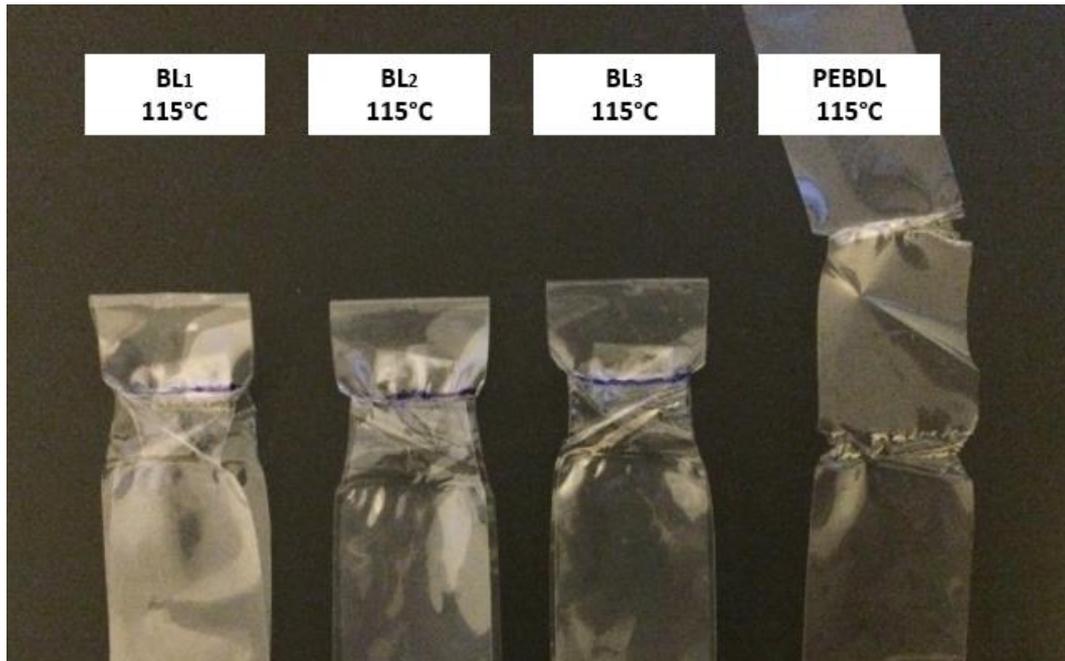


Figura 93: Imagem dos filmes durante análise de hot tack na temperatura de 115°C

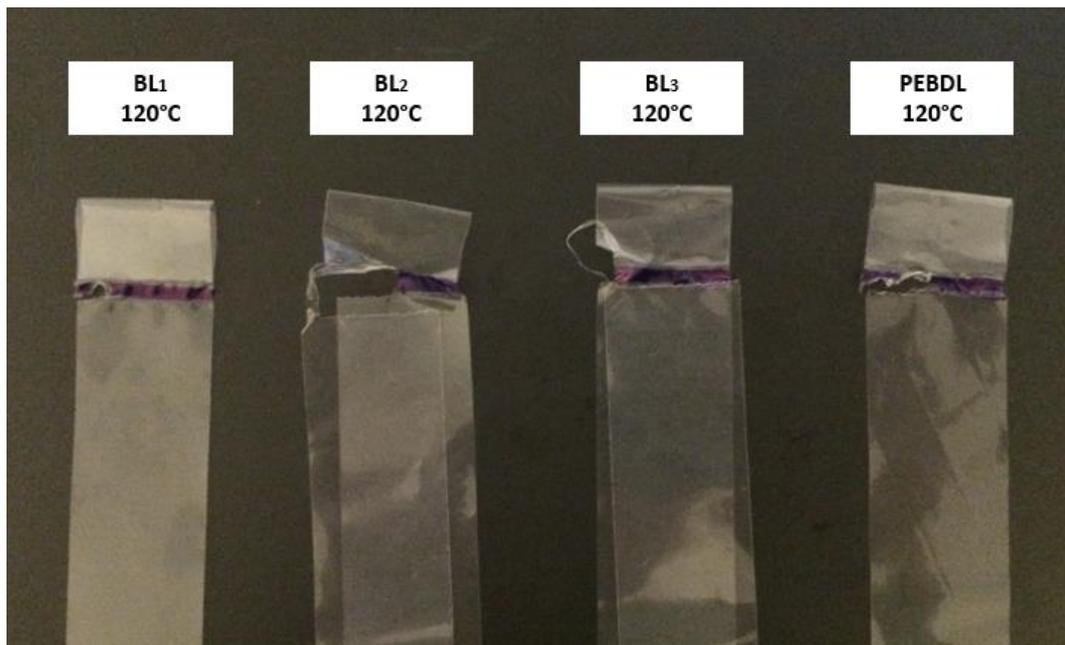


Figura 94: Imagem dos filmes durante análise de *hot tack* na temperatura de 120°C

Avaliando os resultados obtidos na Figura 92 e na Tabela 15, observa-se que a adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL não alterou a temperatura inicial de selagem a quente em comparação ao PEBDL, porém proporcionou um aumento de 6°C na janela de selagem. Entretanto, através da avaliação das Figuras 93 e 94 observa-se que na temperatura de 115°C os filmes obtidos com as blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> mantiveram-se selados após a etapa de estiramento, enquanto o filme obtido com a amostra de PEBDL não manteve-se selado.

Segundo Meka & Stehling, o filme obtido com PEBDL apresenta falha tipo “*peeling*” enquanto os filmes obtidos com as blendas apresentaram falha do tipo “*peeling and tearing*” (ver Figura 95).

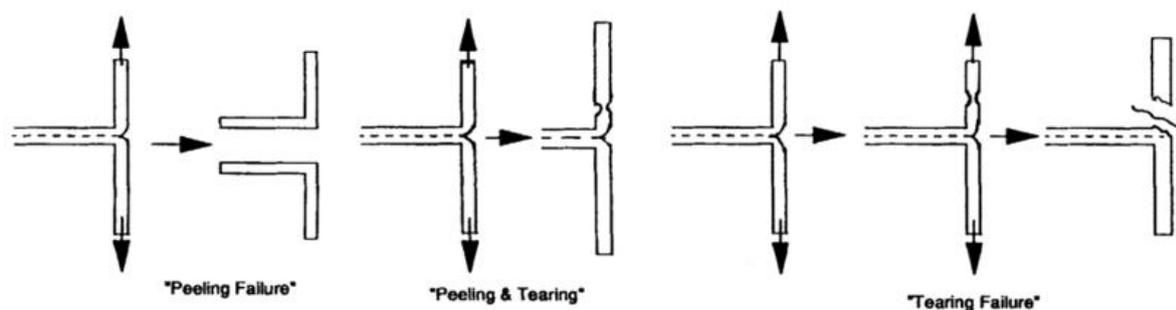


Figura 95: Tipos de falhas possíveis de acontecer na análise de selagem  
Fonte: (Meka & Stehling, 1994)

Apesar de manterem-se unidos após estiramento, a região de solda dos filmes obtidos com as blendas é muito fina e a temperatura de 115°C não pode ser considerada como temperatura inicial de selagem. Os filmes não foram avaliados em temperaturas intermediárias (entre 115 e 120°C). Porém, através da avaliação qualitativa dos filmes obtidos a 115 e 120°C, espera-se que a temperatura de selagem das blendas esteja entre estes dois valores. Conforme esperado, esse comportamento pode ser justificado pelo aumento na quantidade de cadeias com maior quantidade de ramificações, favorecendo o processo de interdifusão e entrelaçamento das moléculas a temperaturas mais baixas que do PEBDL.

A resistência da solda (força de selagem) está relacionada ao grau de entrelaçamento das moléculas de interface dos filmes que estão sendo selados. Este processo ocorre abaixo da temperatura de fusão dos materiais e é decorrente da difusão dos segmentos de cadeia livres, presentes na região amorfa do material. A ampliação da janela de selagem das blendas está associada ao aumento da resistência da solda a temperaturas mais baixas e à manutenção dessa resistência a temperaturas mais elevadas, em comparação ao PEBDL. Essa melhoria observada nas blendas pode ser atribuída ao aumento da quantidade de cadeias mais ramificadas, conforme evidenciado nas análises de microestrutura, favorecendo o processo de entrelaçamento das moléculas de interface a temperaturas mais baixas. (Werlang, 2007)

Observa-se, ainda, que as blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> apresentam maiores forças a temperaturas mais baixas em relação às demais curvas de solda. Este comportamento pode ser associado à diferenciada DSCB destas blendas, conforme mostrado nas Figuras 63 e 65, onde observou-se

maior quantidade de cadeias que cristalizam na faixa de 45 – 70°C associada à presença de cadeias com maior quantidade de SCBs em função da adição dos PEUBDLs com maior teor de comonômero incorporado (PEUBDL<sub>2</sub> e PEUBDL<sub>3</sub>, respectivamente).

Simanke et al. (2013) estudaram o comportamento de quatro PEBDLs, dois produzidos com catalisador ZN e dois produzidos com catalisador metalocênico, e concluíram que o perfil de DSCB está diretamente associado ao desempenho dos materiais em termos de selagem: PEBDLs com DSCB homogênea tendem a apresentar melhor performance em soldabilidade (maior força e menor temperatura). Comparando PEBDLs produzidos com catalisador ZN, aquele que apresenta maior quantidade de frações que cristalizam em temperaturas intermediárias tendem a apresentar melhor desempenho na propriedade de selagem. Adicionalmente, um equilíbrio entre a quantidade de frações nas diferentes temperaturas é desejável, favorecendo a ampliação da janela de selagem. (Simanke, Lemos, & Pires, 2013)

As linhas de empacotamento automático de embalagens possuem uma etapa onde ocorre o processo de selagem dos filmes. Nesta etapa (quase simultânea à etapa de envase do produto, conforme mostrado na Figura 91), há uma grande variação de temperatura das barras de selagem e dificuldade de controle deste parâmetro, o que faz necessária a utilização de uma resina robusta, com ampla janela de selagem, para produção de um filme que absorva essas variações sem que haja prejuízo na qualidade da solda e na velocidade de empacotamento. Considerando isto, a melhoria obtida pela adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL para produção das blendas tem um efeito importante na aplicação final do produto. (Najarzadeh, 2014; DOW, 2013; Moreira, Dartora, & Santos, 2016)

### 5.5.2 *ULTIMATE STRENGTH*

A Figura 96 mostra a sobreposição das curvas de *ultimate strength*, a Tabela 16 apresenta os resultados de temperatura de selagem e força máxima de solda das amostras e a Figura 97 mostra a imagem dos filmes obtidos durante a análise de *ultimate strength* em suas respectivas temperaturas de selagem.

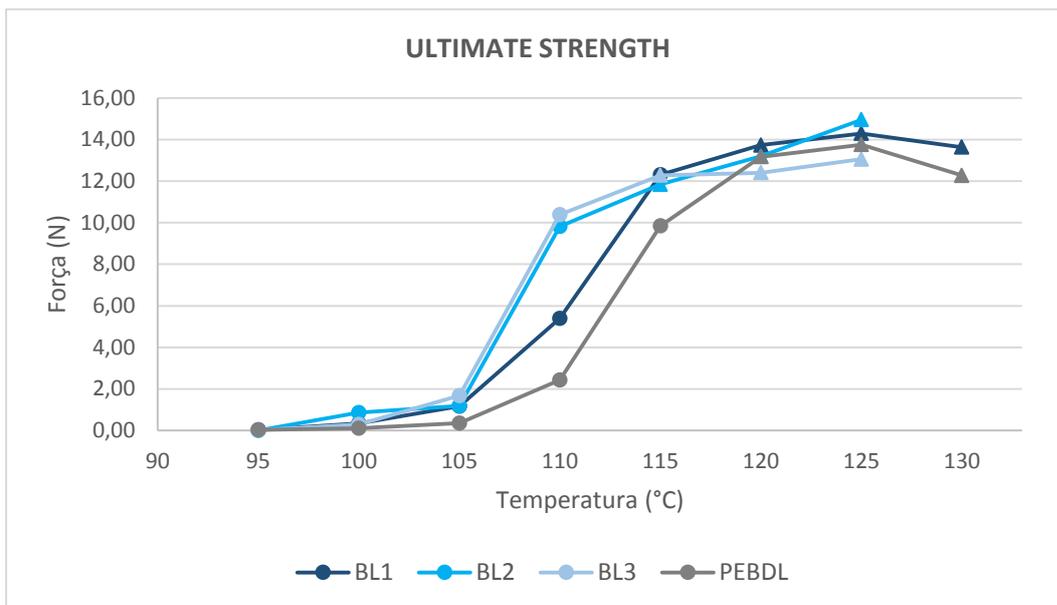


Figura 96: Sobreposição das curvas de *ultimate strength* do PEBDL e das blendas

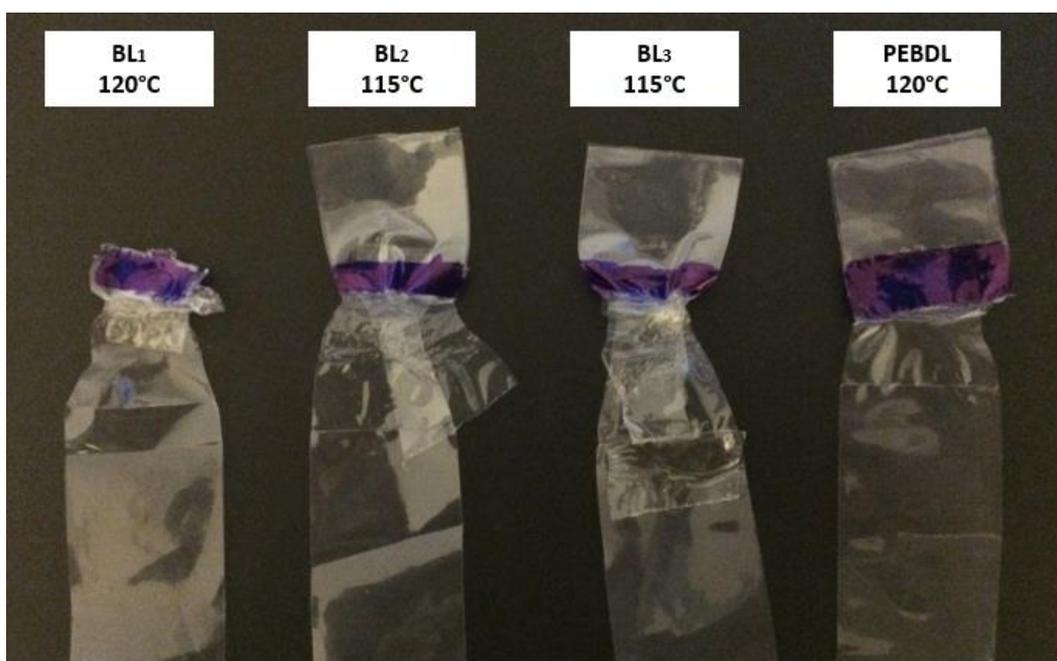


Figura 97: Imagem dos filmes durante análise de *ultimate strength* em suas respectivas temperaturas de selagem

Tabela 16: Temperatura de selagem e força máxima de solda do PEBDL e das blendas

Materiais	Temperatura de selagem	Força máxima de solda
	°C	N
PEBDL	120	13,2
BL <sub>1</sub>	120	13,7
BL <sub>2</sub>	115	11,9
BL <sub>3</sub>	115	12,3

Avaliando os resultados obtidos, observa-se que as blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> apresentaram uma menor temperatura de selagem em comparação à blenda BL<sub>1</sub> e ao PEBDL. Como os PEUBDLs utilizados para produção das blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> (PEUBDL<sub>2</sub> e PEUBDL<sub>3</sub>, respectivamente) possuem maior teor de comonômero incorporado ao longo da cadeia (Tabela 7) e, conseqüentemente, menor densidade, as blendas obtidas com a adição de 15% destes materiais apresentaram um perfil diferente de DSCB em relação aos demais materiais avaliados (ver Figuras 63 e 65), com maior número de moléculas em frações que cristalizam a temperaturas baixas (45 – 70°C), favorecendo o processo de solda, pois estas cadeias iniciam o processo de fusão em patamares inferiores de temperatura, iniciando o processo de interdifusão e emaranhamento.

Os diferentes comportamentos observados entre as análises de *hot tack* e *ultimate strength* (temperaturas de selagem iguais para todas as amostras na análise de *hot tack* e menor temperatura de selagem para as amostras BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> na análise de *ultimate strength*) podem ser explicados pelas diferenças de tempo entre a etapa de selagem e estiramento do filme. Na técnica de *ultimate* há mais tempo para que o processo de recristalização das moléculas ocorra antes do estiramento. Esta diferença também foi observada por Simanke et al. (2013). (Simanke, Lemos, & Pires, 2013)

## 5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas do polietileno podem ser definidas como o rearranjo físico das moléculas ou distorção em relação à morfologia inicial, como resposta a uma força aplicada. Estas propriedades são fortemente influenciadas não só pelas características estruturais e morfológicas do polietileno, mas também pelas condições de processamento e resfriamento, uma vez que estes parâmetros afetam diretamente o grau de orientação e cristalinidade do produto final. (Peacock, 2000)

Além do efeito nas propriedades de selagem, propriedades mecânicas das blendas foram avaliadas em comparação ao PEBDL, para avaliar o balanço de propriedades resultante da adição de 15% dos PEUBDLs ao PEBDL.

### 5.6.1 RASGO ELMENDORF

A Figura 98 apresenta os resultados de resistência ao rasgo Elmendorf (resistência à propagação do rasgo) nas direções transversal e de máquina para os quatro filmes em avaliação.

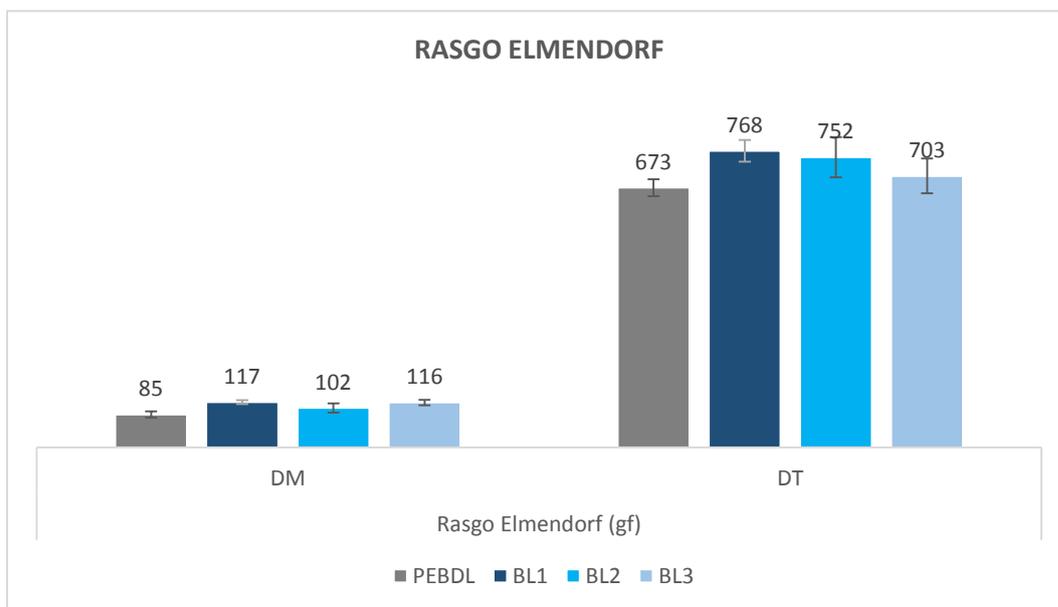


Figura 98: Resultados da análise de resistência ao rasgo Elmendorf dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

A resistência ao rasgo Elmendorf está diretamente relacionado ao teor de comonômero incorporado ao longo da cadeia polimérica e, conseqüentemente, à quantidade de ramificações presentes no PEBDL. Observa-se que tanto na direção de máquina quanto na direção transversal, a adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL proporcionou um ligeiro aumento na resistência à propagação do rasgo. Este efeito pode ser explicado pelo aumento do emaranhamento entre as moléculas devido ao aumento na quantidade de cadeias mais ramificadas – e cadeias com DSCB homogênea (catalisador metaloceno) – aumentando o impedimento à propagação do rasgo nos filmes. Este incremento na quantidade de cadeias mais ramificadas fica evidente através das análises estruturais, como Crystaf e termofracionamento. Não observa-se diferença significativa entre as blendas. A resistência à propagação do rasgo na DT geralmente é maior que na DM devido à orientação preferencial no sentido de máquina. (Gupta, et al., 2005; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Forte, Miranda, & Dupont, 1998; Kim & Park, 1996)

### 5.6.2 RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE DARDO

A Figura 99 mostra os resultados de resistência ao impacto de dardo dos filmes obtidos com PEBDL e com as blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>.

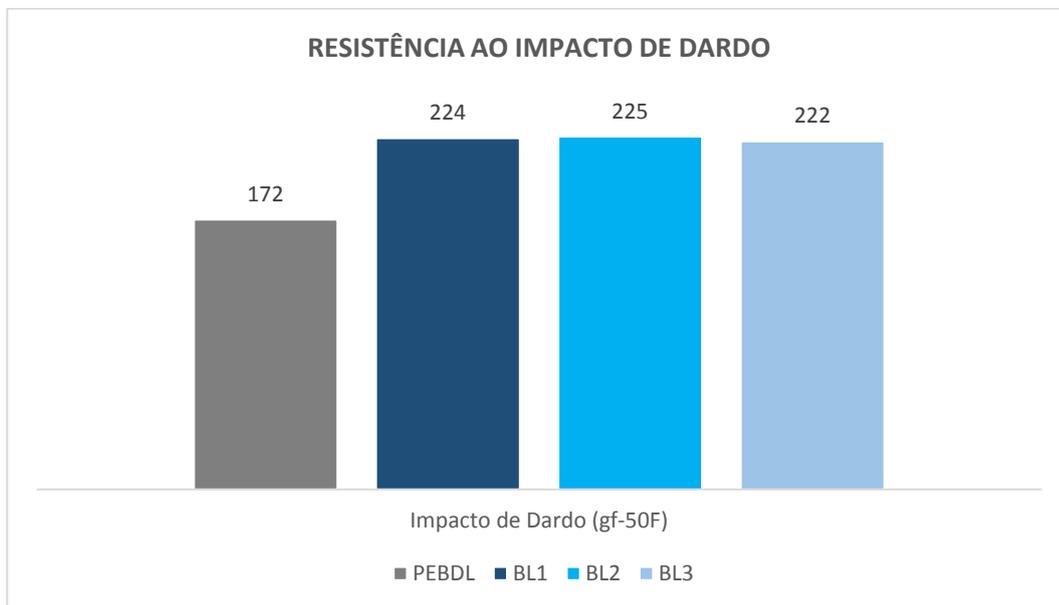


Figura 99: Resultados da análise de resistência ao impacto de dardo dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

Assim como a resistência ao rasgo Elmendorf, a resistência ao impacto de dardo é diretamente influenciada pelo aumento no teor de ramificações, principalmente ramificações de maior comprimento (produzidas por comonômeros de cadeias maiores como 1-hexeno e 1-octeno). Estas ramificações não participam da formação do cristalito, atuando como moléculas de amarração (*tie molecules*), aumentando a resistência mecânica dos filmes. Conforme observado nas análises de Crystaf e termofracionamento, a adição de 15% de PEUBDL ao PEBDL para produção das blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> proporcionou um aumento na quantidade de cadeias com maior quantidade de ramificações em comparação ao PEBDL, acarretando um aumento na resistência ao impacto de dardo. Não observa-se diferença entre os resultados obtidos para as blendas, sugerindo que a adição de 15% de PEUBDL com maior teor de comonômero (PEUBDL<sub>2</sub> e PEUBDL<sub>3</sub>) não é suficiente para aumentar a resistência do PEBDL em comparação à blenda com 15% de PEUBDL<sub>1</sub>, que apresenta menor teor de comonômero dentre os três PEUBDLs utilizados no estudo. (Gupta, et al., 2005; Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Forte, Miranda, & Dupont, 1998; Kim & Park, 1996)

Kim & Park (1996) observaram que filmes com lamelas menos espessas e de distribuição homogênea, geradas a partir de polietilenos com DSCB estreita, apresentam maior resistência

ao impacto. Gupta et al. (2005) observaram que o aumento no teor e comprimento das SCB proporcionam um aumento das propriedades mecânicas relacionadas à deformação plástica, como resistência ao impacto de dardo, resistência ao rasgo e à perfuração e atribuem essa melhoria ao possível aumento da quantidade de cadeias de amarração (*tie molecules*). (Gupta, et al., 2005; Kim & Park, 1996)

### 5.6.3 PERFURAÇÃO

A Figura 100 mostra os resultados de carga e alongamento na ruptura obtidos pela análise de perfuração.

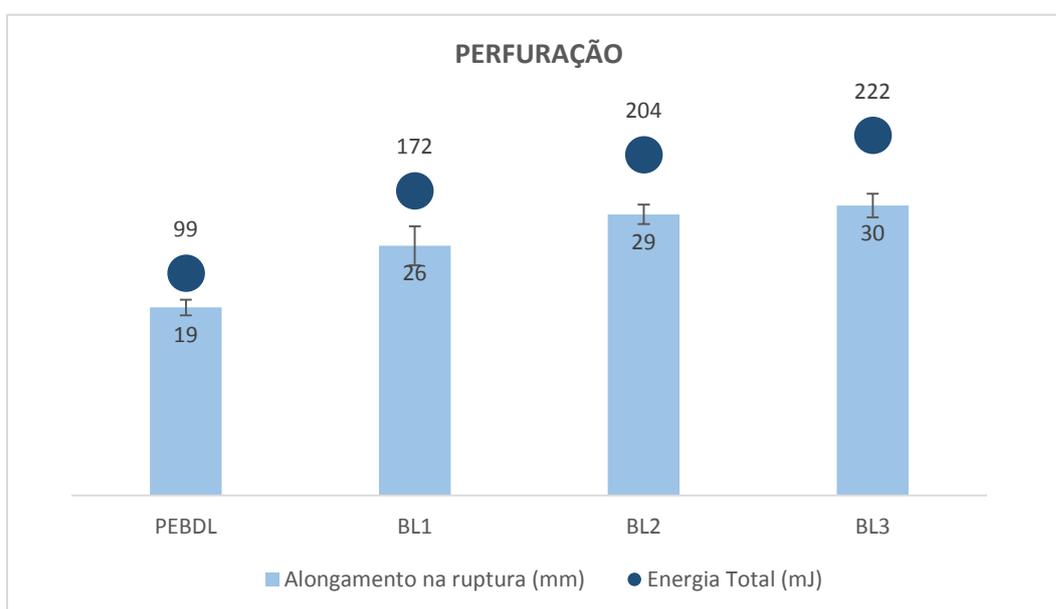


Figura 100: Resultados da análise de perfuração dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

Através da análise dos resultados obtidos, observa-se que a adição de 15% de PEUDDL ao PEBDL para produção das blendas proporcionou uma melhoria na resistência à perfuração em comparação ao PEBDL, tanto em energia quanto em alongamento. Este comportamento era esperado pelo mesmo motivo do aumento das resistências ao impacto de dardo e resistência ao rasgo Elmendorf: aumento na quantidade de cadeias mais ramificadas pela adição PEUDDLs obtidos com catalisador metallocênico e comonômeros de maior comprimento em comparação ao PEBDL, favorecendo o emaranhamento entre as moléculas e, conseqüentemente, aumentando resistência mecânica dos filmes. (Coutinho, Mello, & Santa Maria, 2003; Gupta, et al., 2005; Rocha, 2013)

#### 5.6.4 TRAÇÃO EM FILME

As Figuras 101, 102, 103 e 104 apresentam os resultados obtidos na análise de tração dos filmes, nas direções de máquina (DM) e transversal (DT).

Avaliando os resultados numéricos obtidos nesta análise, mostrados nas Figuras 101 e 103, e as curvas de Tensão x Deformação, mostradas nas Figuras 102 e 104, pode-se concluir que as propriedades de tração nas direções de máquina e transversal das blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub>, BL<sub>3</sub> e do PEBDL não apresentaram diferenças significativas entre si.

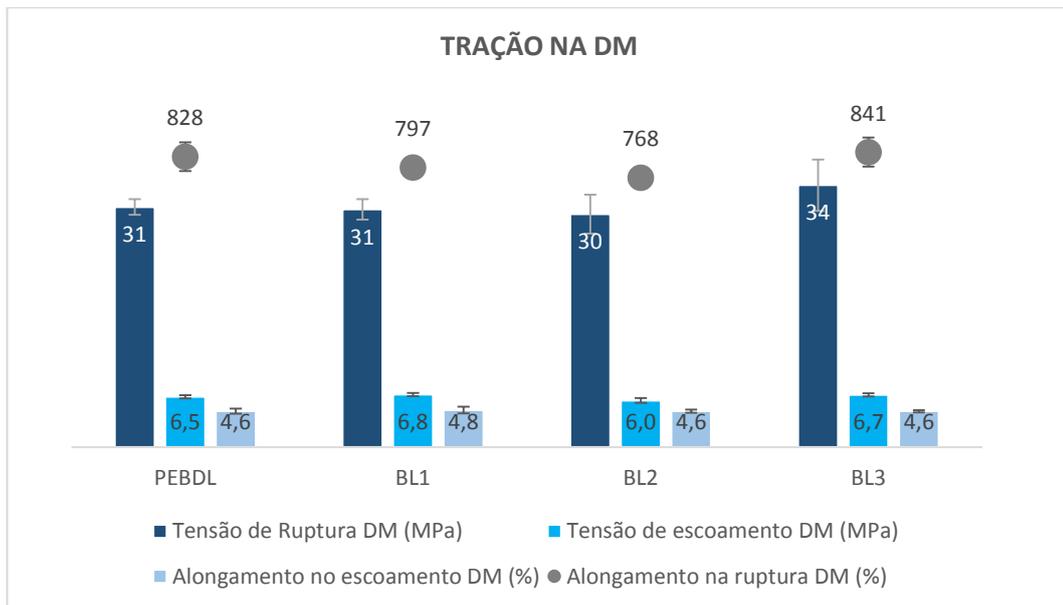


Figura 101: Resultados da análise de tração na DM dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

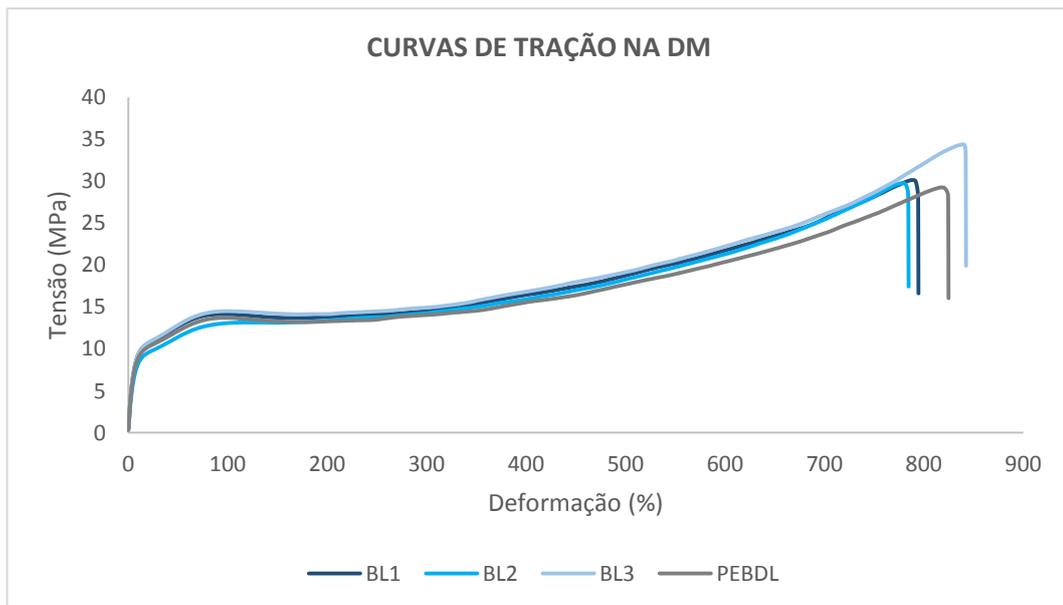


Figura 102: Curvas de tração na DM dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

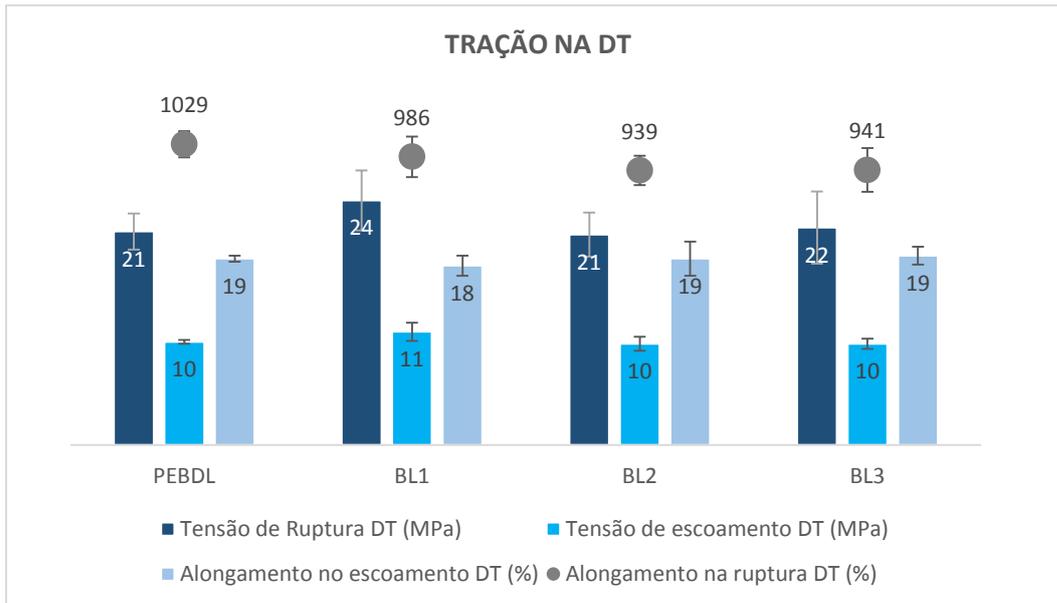


Figura 103: Resultados da análise de tração na DT dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

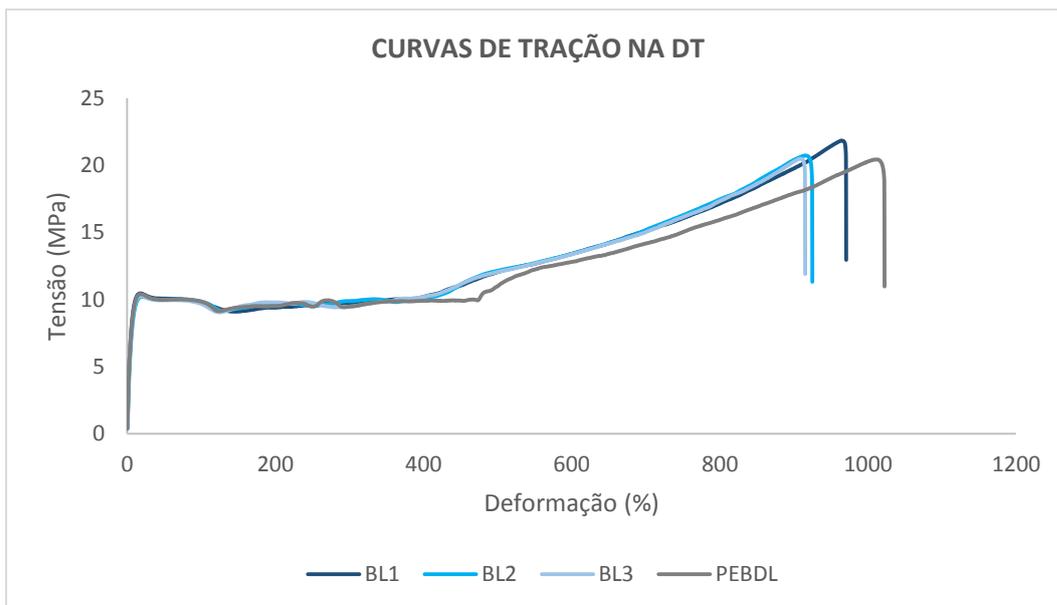


Figura 104: Curvas de tração na DT dos filmes obtidos com PEBDL, BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>

Krishnaswamy et al. (2008) observaram que as propriedades de escoamento estão diretamente relacionadas à cristalinidade do material e independem de sua DSCB. Já as propriedades de ruptura estão associadas à massa molar e densidade da resina. Conforme observado na análise de GPC, as amostras apresentam similaridade em relação a massa molar, justificando o comportamento semelhante das amostras nas propriedades de ruptura. (Krishnaswamy, Yang, Fernandez-Ballester, & Kornfield, 2008)

## 5.7 PROPRIEDADES ÓTICAS

As propriedades óticas têm um papel fundamental no setor de embalagens, especialmente no setor alimentício. Uma embalagem transparente permite com que o usuário visualize o conteúdo embalado e consiga avaliar a qualidade do produto sem que seja necessário abrir a embalagem para fazer esta avaliação. (Ling & Zhao, 2008)

A Figura 105 apresenta os resultados obtidos nas análises de opacidade e brilho 45°, realizadas nos filmes obtidos com as amostras em avaliação neste estudo. Estas propriedades sofrem grande influência dos parâmetros de processamento dos filmes e com o objetivo de isolar este efeito, todos os filmes foram obtidos nas mesmas condições de extrusão.

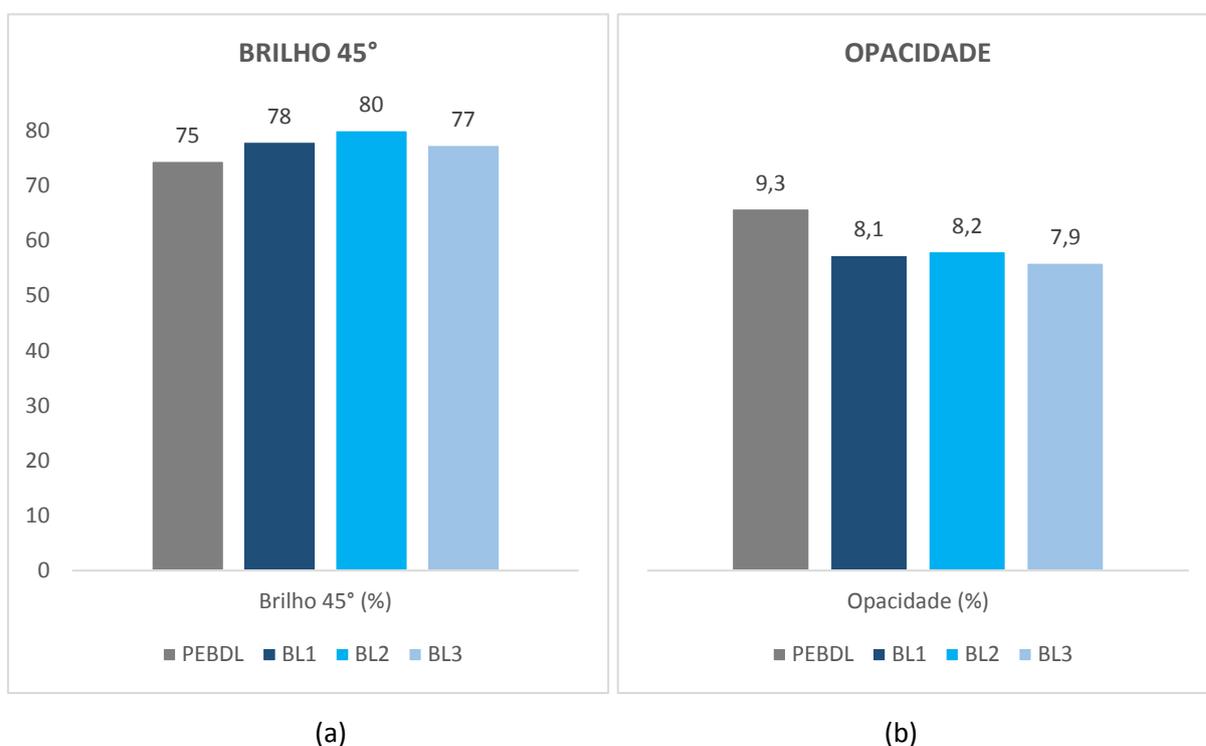


Figura 105: Propriedades óticas (a) Brilho 45° e (b) Opacidade

A opacidade está diretamente relacionada à rugosidade superficial e grau de cristalinidade. Como opacidade e brilho estão correlacionados, os fatores que afetam a opacidade são os mesmos que afetam a propriedade de brilho. (Peacock, 2000)

Conforme esperado, o filme de PEBDL apresentou a maior opacidade e o menor brilho dentre as amostras avaliadas, pois dentre elas é a que apresentou maior rugosidade superficial, obtida via análise de AFM (ver Tabela 11). Comparando as blendas, todas apresentam desempenho semelhante em relação à opacidade e ao brilho.

Johnson et al. (2000) avaliaram oito PEBDLs produzidos com catalisadores ZN e metalloceno e evidenciaram que a opacidade superficial é a parcela que tem maior participação na opacidade total do material e, por sua vez, depende da rugosidade superficial do filme. (Johnson, Wilkes, Sukhadia, & Rohlfing, 2000)

### 5.8 RADARES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓTICAS

As Figuras 106 e 107 apresentam os gráficos radares das propriedades mecânicas e óticas. O PEBDL foi utilizado como referência e os resultados obtidos nas análises das blendas são apresentados na forma de percentual em relação aos resultados obtidos nas análises do PEBDL, mostrando o incremento positivo ou negativo de desempenho em cada propriedade em relação ao referencial.

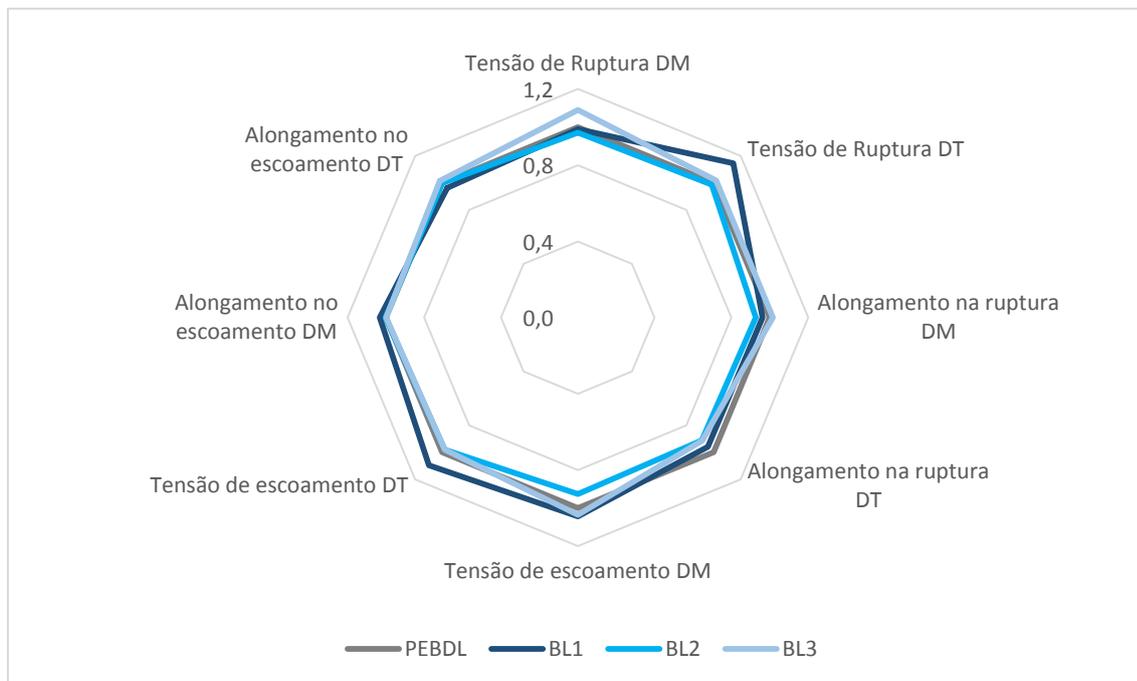


Figura 106: Gráfico radar das propriedades obtidas pelo ensaio de tração na DM e na DT

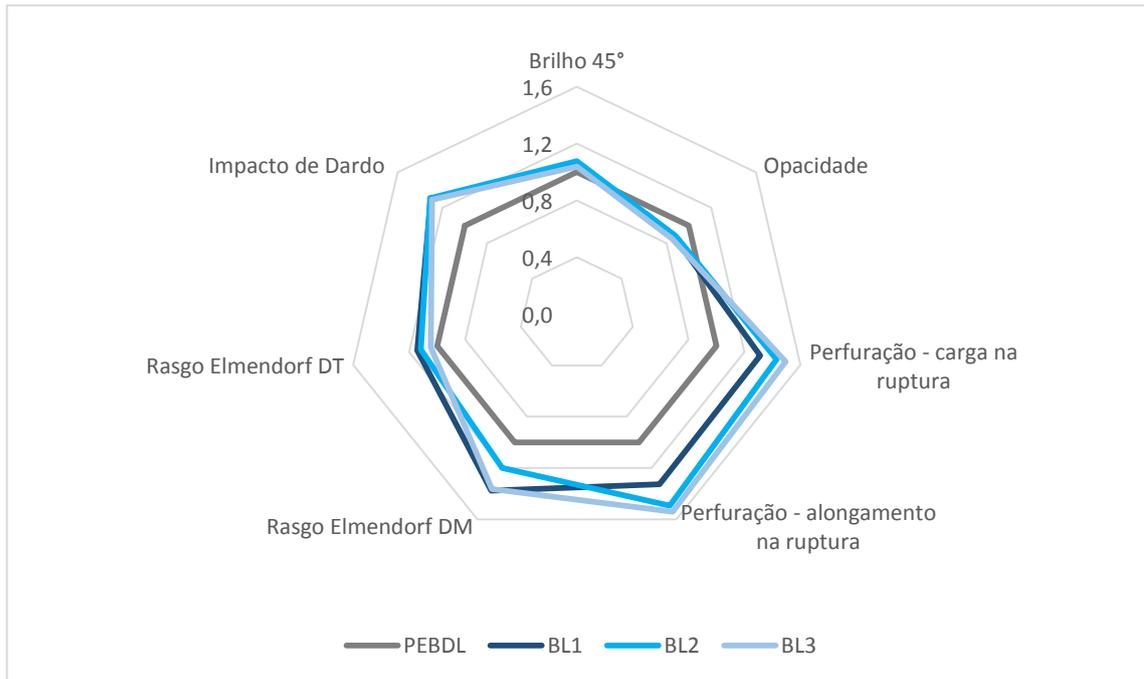


Figura 107: Gráfico radar das propriedades óticas, resistência ao impacto de dardo, à perfuração e à propagação do rasgo.

Os gráficos radares consolidam os dados discutidos nos itens 5.6 e 5.7 deste trabalho, mostrando que a adição de 15% de PEUDBL ao PEBDL para produção das blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> proporcionam uma melhoria de propriedades mecânicas e óticas em comparação ao PEBDL. Não observam-se diferenças significativas entre as blendas em termos de propriedades mecânicas e óticas, sugerindo que a quantidade de PEUDBL adicionado na blenda não é suficiente para destacar as diferenças de teor de comonômero entre eles.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nas análises realizadas, foi observado que as blendas entre PEUBDL/PEBDL (15/85) apresentam melhores propriedades de selagem que o PEBDL, com destaque para as blendas produzidas com PEUBDLs contendo maiores teores de comonômero (BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>), que, por apresentarem maior quantidade de frações de cadeia que cristalizam em temperaturas mais baixas (45 – 65°C) em comparação ao PEBDL e à BL<sub>1</sub>, destacaram-se pela menor temperatura de selagem na análise de *ultimate strength* e maiores forças a temperaturas mais baixas na análise de *hot tack*. A presença de cadeias com maior quantidade de ramificações favorece o início do processo de fusão e interdifusão das moléculas em temperaturas inferiores. A maior quantidade de SCBs também favorece o processo de amarração entre as moléculas da interface, aumentando a força de selagem.

Com exceção da propriedade de selagem, as blendas BL<sub>1</sub>, BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> apresentaram comportamentos semelhantes e superior em relação ao PEBDL em termos de propriedades mecânicas e óticas. A avaliação da microestrutura destes materiais justifica os desempenhos observados, onde verificou-se similaridade estrutural entre as blendas, com ligeira diferença no perfil de DSCB, justificando o desempenho superior das blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub>.

As blendas BL<sub>2</sub> e BL<sub>3</sub> apresentaram comportamentos semelhantes em todas as análises, mesmo sendo produzidas com PEUBDLs obtidos com diferentes comonômeros e em diferentes tecnologias. Desta forma, o teor de 15% destes PEs na blenda não é suficiente para identificar suas diferenças a fim de eleger um deles como o PEUBDL que proporciona o melhor balanço de propriedades para produção de embalagens flexíveis.

## REFERÊNCIAS

- Abdel-Bary, E. M. (2003). *Handbook of Plastic Films*. Rapra Technology Limited.
- ABIEF. (s.d.). *A embalagem plástica flexível*. Fonte: [http://www.abief.com.br/associado\\_areas.php](http://www.abief.com.br/associado_areas.php)
- ABIPLAST. (2014). *Perfil 2014: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Fonte: <http://abiplast.org.br/site/publicacoes/perfil-2014>
- ABRE. (2015). *Estudo Macroeconômico da Embalagem ABRE/FGV*. Fonte: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>
- Almeida, R. (2014). Um novo discurso para o setor de embalagens flexíveis. *Pack*, 42-47.
- Anantawaraskul, S., Soares, J. B., Wood-Adams, P. M., & Monrabal, B. (2003). Effect of molecular weight and average comonomer content on the crystallization analysis fractionation (Crystaf) of ethylene alfa-olefin copolymers. *Polymer*, 44, pp. 2393-2401.
- Arnal, M. L., Sánchez, J. J., & Müller, A. J. (2001). Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. *Polymer* 42, pp. 6877-6890.
- Basso, G. M., Paulin-Filho, P., Bretas, R. E., & Bernardi, A. (2006). Correlação entre Propriedades Reológicas e Ópticas de Filmes Tubulares de Polietileno Linear de Baixa Densidade com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 2, pp. 149-157.
- Becker, M. (2002). Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS*.
- Blitz, J. P., & McFaddin, D. C. (1994). The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, pp. 13-20.
- BRASKEM. (2008). Extrusão de Filme: Polietileno e Polipropileno. *Catálogo Técnico da Braskem*.
- BRASKEM. (2016). *Braskem - Catálogo de Produtos*. Fonte: Braskem: <http://www.braskem.com/catalogo2016mai16/>
- Bretas, R. E., & D'Ávila, A. M. (2000). *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos: Editora da UFSCar.
- Cady, L. (1987). *Plastics Eng.*, pp. 25-27.
- Canevarolo Jr., S. V. (2006). *Ciência dos Polímeros* (2ª ed.). São Paulo: Artliber Editora.
- Cantor, K. (2006). *Blown Film Extrusion - An Introduction*. Hanser Publishers.
- Chen, F., Shanks, R. A., & Amarasinghe, G. (2001). Crystallisation of single-site polyethylene blends investigated by thermal fractionation techniques. *Polymer* 42, pp. 4579-4587.
- Civiero, E. (2006). Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Recicladas. *Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Materiais - UFSC*. Florianópolis.

- Coutinho, F. M., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, 1-13.
- DOW. (2013). *Os benefícios de um filme técnico de alta qualidade no processo de empacotamento automático*. Fonte: [http://www.dowplasticos.com/wp-content/uploads/2013/05/3\\_Empacotamento\\_Automatgico\\_24\\_06\\_13\\_Print.pdf](http://www.dowplasticos.com/wp-content/uploads/2013/05/3_Empacotamento_Automatgico_24_06_13_Print.pdf)
- DOW. (2016). *Produtos - Dow Brasil*. Fonte: <http://www.dow.com/brasil/produtos/>
- Elias, M. B. (2011). Desempenho de Filmes Soprados Multicamada de Blendas de Polipropileno e Copolímeros de Etileno. *Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais - UFSCar*. São Carlos.
- Filho, F., Netto, M., & Hemais, C. (Jul/Set de 1997). A Introdução de Catalisadores Metalocênicos como Estratégia Competitiva da Indústria de Termoplásticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 53-62.
- Forte, M. C., Miranda, M. S., & Dupont, J. (1998). Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 26-40.
- Forte, M. d., Becker, R. M., & Neto, R. B. (2002). Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, 85-95.
- FPE: FLEXIBLE PACKAGING EUROPE. (s.d.). *The Perfect Fit*. Fonte: <http://www.flexpack-europe.org/the-perfect-fit.html>
- Ghosh, D. (2011). *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites, Third Edition*. McGraw-Hill Education.
- Giles Jr., H. F., Wagner Jr., J. R., & Mount III, E. M. (2005). *Extrusion - The Definitive Processing Guide and Handbook*. Willian Andrew.
- Groeninckx, G., Harrats, C., Vanneste, M., & Everaert, V. (2014). Crystallization, Micro- and Nano-structure, and Melting Behavior of Polymer Blends. *Polymer Blends Handbook, Second Edition*, pp. 290-446.
- Guerrini, L. M., Paulin-Filho, P., Bretas, R. E., & Bernardi, A. (2004). Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, pp. 38-45.
- Gupta, P., Wilkes, G. L., Sukhadia, A. M., Krishnaswamy, R. K., Lamborn, M. J., Wharry, S. M., . . . Beyer, F. L. (2005). Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metall. (E. S. Ltd., Ed.) *Polymer*, 46, pp. 8819-8837.
- Hamielect, A. E., & Soares, J. B. (1995). Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. *Polymer*, Vol. 36, pp. 2257-2263.
- Hanamoto, L. S., & Felisberti, M. (2000). Caracterização de PELBD e de suas Frações: Influência do Catalisador nos Diferentes Tipos de Microestruturas. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 14, (pp. 48001-48010). São Pedro/SP.
- Harper, C. A. (2002). *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition*. McGraw-Hill.

- Ho, K., Kale, L., & Montgomery, S. (2002). Melt Strength of Linear Low-Density Polyethylene/Low-Density Polyethylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science Vol. 85*, pp. 1408-1418.
- Islabão, G. I. (2005). Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - UFRGS*.
- Izquierdo, J., & Feldman, P. (Setembro de 2015). *FOOD PACKAGING Trends & Advances 2016*. Fonte: PMMI: <http://www.pmmi.org/index.cfm>
- Johnson, M. B., Wilkes, G. L., Sukhadia, A. M., & Rohlfing, D. C. (2000). Optical Properties of Blown and Cast Polyethylene Filmes: Surface Versus Bulk Structural Considerations. *Journal of Applied Polymer Science, vol. 77*, pp. 2845-2864.
- Kaminsky, W., & Sinn, H. (2013). Methylaluminoxane: Key Component for New Polymerization Catalysts. *Advances in Polymer Science, 258*, pp. 1-28.
- Kim, Y.-M., & Park, J.-K. (1996). Effect of Short Chain Branching on the Blown Film Properties of Linear Low Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science, vol. 61*, pp. 2315-2324.
- Knuuttila, H., Lehtinen, A., & Nummila-Pakarinen, A. (2004). Advanced Polyethylene Technologies - Controlled Material Properties. *Advances in Polymer Science, 169*, pp. 13-27.
- Krishnaswamy, R. K., Yang, Q., Fernandez-Ballester, L., & Kornfield, J. A. (2008). Effect of the Distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene. *Macromolecules 41*, pp. 1693-1704.
- Lamnawar, K., Vion-Loisel, F., & Maazouz, A. (2010). Rheological, Morphological, and Heat Seal Properties of Linear Low Density Polyethylene and Cyclo Olefine Copolymer (LLDPE/COC) Blends. *Journal of Applied Polymer Science, vol. 116*, pp. 2015-2022.
- Ling, Q., & Zhao, Y. (2008). Packaging and Storage of Dried Foods. *Food Drying - Science and Technology - Microbiology, Chemistry, Applications*, pp. 339-359.
- Long, J., Tzoganakis, C., & Chen, P. (2004). Surface Characteristics of Hydrosilylated Polypropylenes: Effect of Co-Catalyst and Reaction Temperature. *Polymer Engineering and Science, vol. 44, n° 1*, p. 56.
- Manias, E., & Utracki, L. A. (2014). Thermodynamics of Polymer Blends. *Polymer Blends Handbook, Second Edition*, pp. 171-289.
- McDaniel, M. P. (2010). A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization. Em A. Haynes, L. Kiwi-Minsker, M. P. McDaniel, & A. Renken, *Advances in Catalysis, Volume 53* (pp. 123-606).
- Mehta, A. K., & Chen, M. C. (1994). *Estados Unidos Patente Nº 5.358.792*.
- Meka, P., & Stehling, F. C. (1994). Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. I. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties. *Journal of Applied Polymer Science, vol. 51*, pp. 89-103.
- Mirabella, F. M., & Crist, B. (2004). Melting Behavior of Polyethylene/alfa-Olefin Copolymers: Narrow Composition Distribution Copolymers and Fractions from Ziegler-Natta and Single-Site

Catalyst Products. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 42, pp. 3416-3427.

- Moreira, A. F., Dartora, P., & Santos, F. (2016). Polyethylenes in Blown Films: Effect of Molecular Structure on Sealability and Crystallization Kinetics. *Polymer Engineering and Science*.
- Müller, A. J., & Arnal, M. (2005). Thermal fractionation of polymers. *Progress in Polymer Science* 30, pp. 559-603.
- Müller, A., Michell, R., Pérez, R., & Lorenzo, A. (2015). Successive Self-nucleation Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications. *European Polymer Journal* 65, pp. 132-154.
- Murano, M. (2007). Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. *Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais - UFPR*. Curitiba.
- Najarzadeh, Z. (2014). Control and Optmization of Sealing Layer in Films. *Tese de Doutorado em Engenharia Química na Universidade de Montreal*.
- NEXANT. (2008). *PolyOlefins Planning Service (POPS) Technology Review*. Nova York: Nexant.
- Ogata, P. Y. (2015). Estudo das Propriedades Reológicas de PEBDs de Diferentes Tecnologias Alta-Pressão. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS*. Porto Alegre.
- Olivo, A. R. (1989). *Estados Unidos Patente Nº 4.804.714*.
- Passador, F., Filho, A. C., & Pessan, L. (2012). Caracterização Estrutural de Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Obtidos por Diferentes Sequências de Mistura. *Polímeros*, 22, pp. 357-363.
- Peacock, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene - Structures, Properties and Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- QENOS. (2015). *Film Extrusion and Conversion - Technical Guide*. Fonte: Qenos: [http://www.qenos.com/internet/home.nsf/\(LUIImages\)/TG3Film/\\$File/TG3Film.pdf](http://www.qenos.com/internet/home.nsf/(LUIImages)/TG3Film/$File/TG3Film.pdf)
- Quental, A. C., Hanamoto, L. S., & Felisberti, M. I. (2005). Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade II. Fracionamento por Cristalização Isotérmica a Partir do Estado Fundido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 4, pp. 281-288.
- Quental, A., Carvalho, F., Tada, E., & Felisberti, M. (2010). Blendas de PHB e seus Copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade. *Química Nova*, 33, pp. 438-446.
- Raposo, M., Ferreira, Q., & Ribeiro, P. (2007). A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft-Condensed Matter. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, pp. 758-769.
- Rocha, P. M. (2013). Estudo das Propriedades do Filme Stretch Produzido com Polietileno Linear de Baixa Densidade. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS*. Porto Alegre.
- Scheirs, J. (2009). *A Guide to Polymeric Geomembranes: A Practical Approach*. John Wiley and Sons Ltd .

- Shamiri, A., Chakrabarti, M. H., Jahan, S., Hussai, M. A., Kaminsky, W., Aravind, P. V., & Yehye, W. A. (2014). The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials 2014*, 7, pp. 5069-5108.
- Shanks, R. A. (2008). Miscibility, Morphology, and Properties of Polyethylene Blends. *Polyolefin Blends*, pp. 59-83.
- Shanks, R. A., & Amarasinghe, G. (2000). Crystallisation of blends of LLDPE with branched VLDPE. *Polymer*, 41, pp. 4579-4587.
- Silva, C. M. (2014). Estudo da Formação de Ramificações de Cadeia Longa (LCB) em PEAD para Filmes Produzidos com Tecnologia Fase Gás. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS*. Porto Alegre.
- Silva, R. B. (2010). *Correlação estrutura/propriedade de polietileno linear de baixa densidade: influência na temperatura de selagem*. Porto Alegre.
- Silveira, F., Silva, M., Mendonça, B., & Moreira, A. (2013). Fracionamento Térmico de Polietileno Linear de Baixa Densidade: Estudo de Composição Química. *12º Congresso Brasileiro de Polímeros*.
- Simanke, A. G. (2001). Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalocênico. *Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais - UFRGS*. Porto Alegre.
- Simanke, A. G., Lemos, C., & Pires, M. (2013). Linear low density polyethylene: Microstructure and sealing properties correlation. *Polymer Testing* 32, pp. 279-290.
- Singh, Y., & Singh, R. (1983). Compatibility Studies on Solutions of Polymer Blends by Viscosimetric and Ultrasonic Techniques. *European Polymer Journal*, Vol. 19, pp. 535-541.
- Soares, J. B., Shan, C. L., & Penlidis, A. (2002). HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part I: mechanical properties. *Polymer*, 43, pp. 7345-7365.
- Stehling, F. C., & Meka, P. (1994). Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, pp. 105-119.
- Tokumoto, S. (2003). Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia. *Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais - UFRGS*. Porto Alegre.
- Utracki, L. A. (2014). Polyethylenes and Their Blends. *Polymer Blends Handbook, Second Edition*, pp. 1559-1732.
- Utracki, L. A., Mukhopadhyay, P., & Gupta, R. (2014). Polymer Blends: Introduction. *Polymer Blends Handbook, Second Edition*, pp. 3-170.
- Vasile, C., & Pascu, M. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited.
- VIVED-MANAGEMENT. (s.d.). *J&B HotTack Tester Model 4000*. Fonte: <http://www.vived-management.be/sites/default/files/download/J%26B%20HotTack%20Tester%20Model%204000%20rev%20E.pdf>

- Wallis, G., Well, D., & Madi, L. F. (2012). *Brasil Pack Trends 2020*. Fonte: ITAL:  
<http://www.brasilpacktrends.com.br/br/#6>
- Werlang, M. M. (2007). Misturas de Resinas Poliolefínicas: Efeito da Composição Sobre a Resistência da Solda a Quente (Hot Tack) de Filmes Poliolefínicos. *9º Congresso Brasileiro de Polímeros*.
- Wong, A. C.-Y. (1991). Study of the Relationships Between Melt Index, Density and Blend Ratio of Binary Polyethylene Blends. *Polymer Engineering and Science Vol. 31*, pp. 1549-1552.
- Work, W. J., Horie, K., Hess, M., & Stepto, R. F. (2004). Definitios of Terms Related to Polymer Blends, Composites, and Multiphase Polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure and Applied Chemistry, Vol. 76*, pp. 1985-2007.
- Yau, W. W., & Gillespie, D. (2001). New approaches using MW-sensitive detectors in GPC-TREF for polyolefin characterization. *Polymer 42*, pp. 8947-8958.

APÊNDICE A – Termogramas de fusão e cristalização

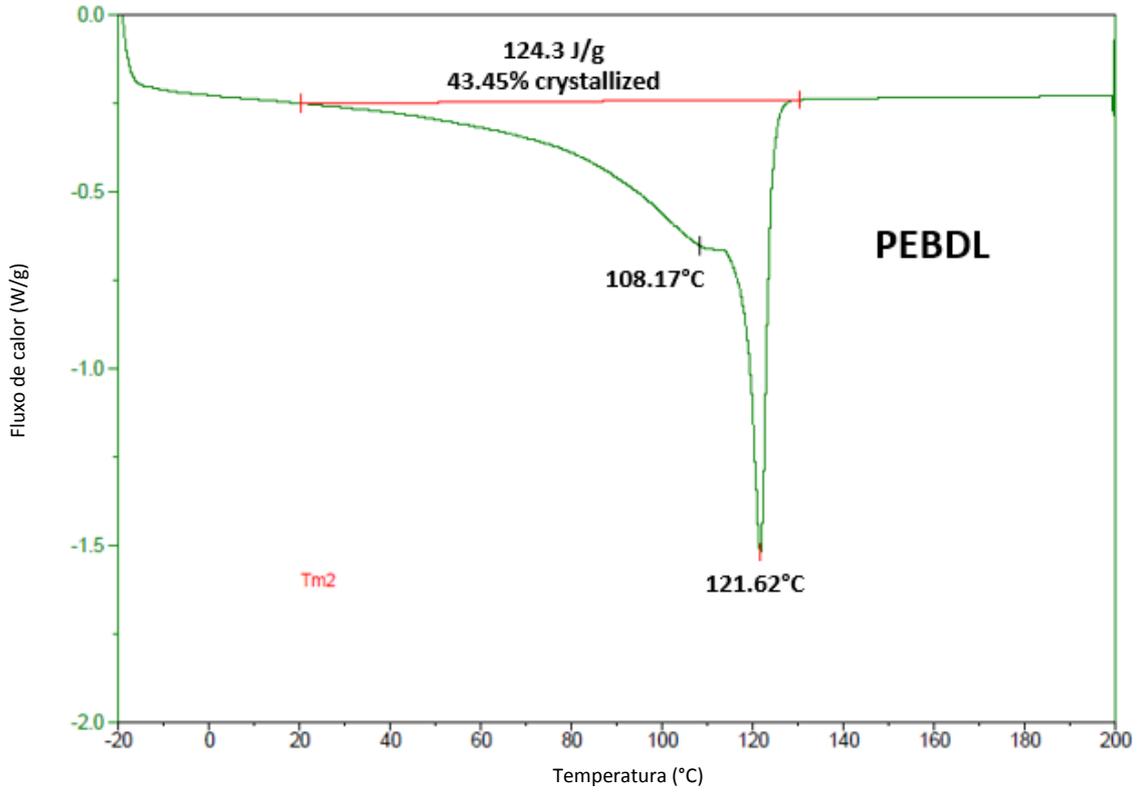


Figura 108: Termograma de fusão - PEBDL

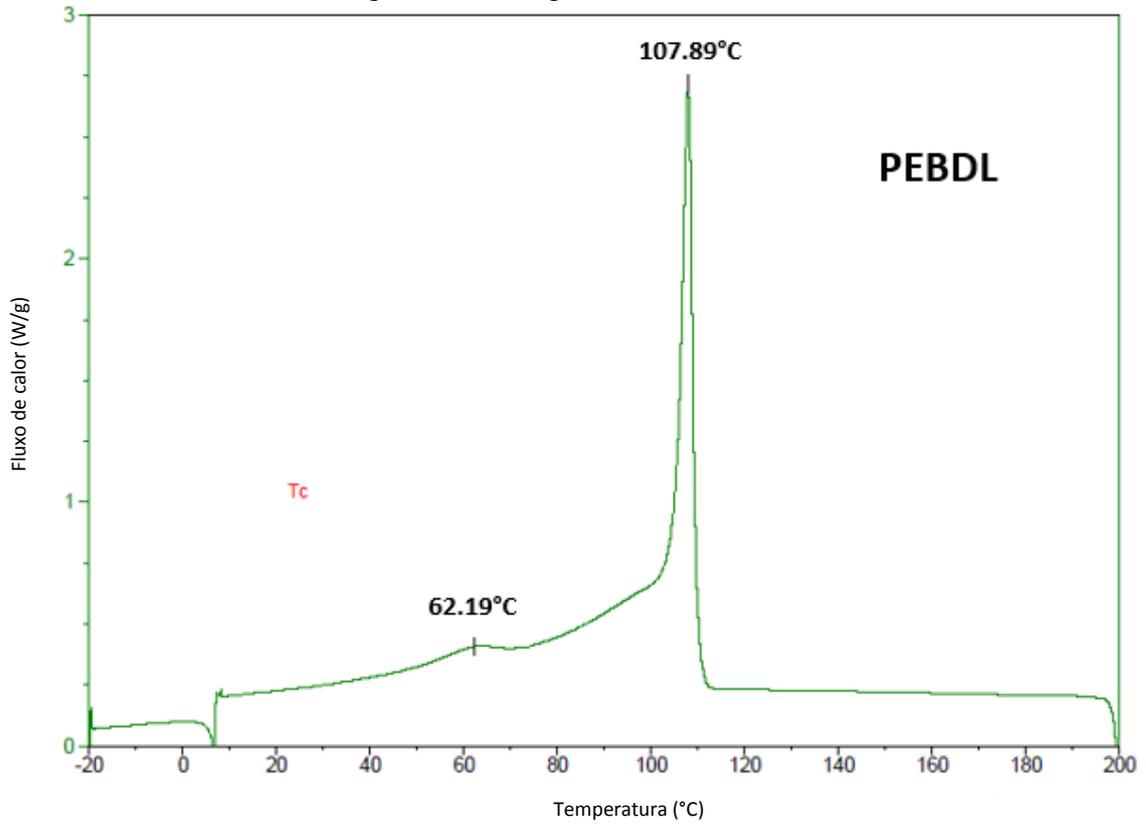
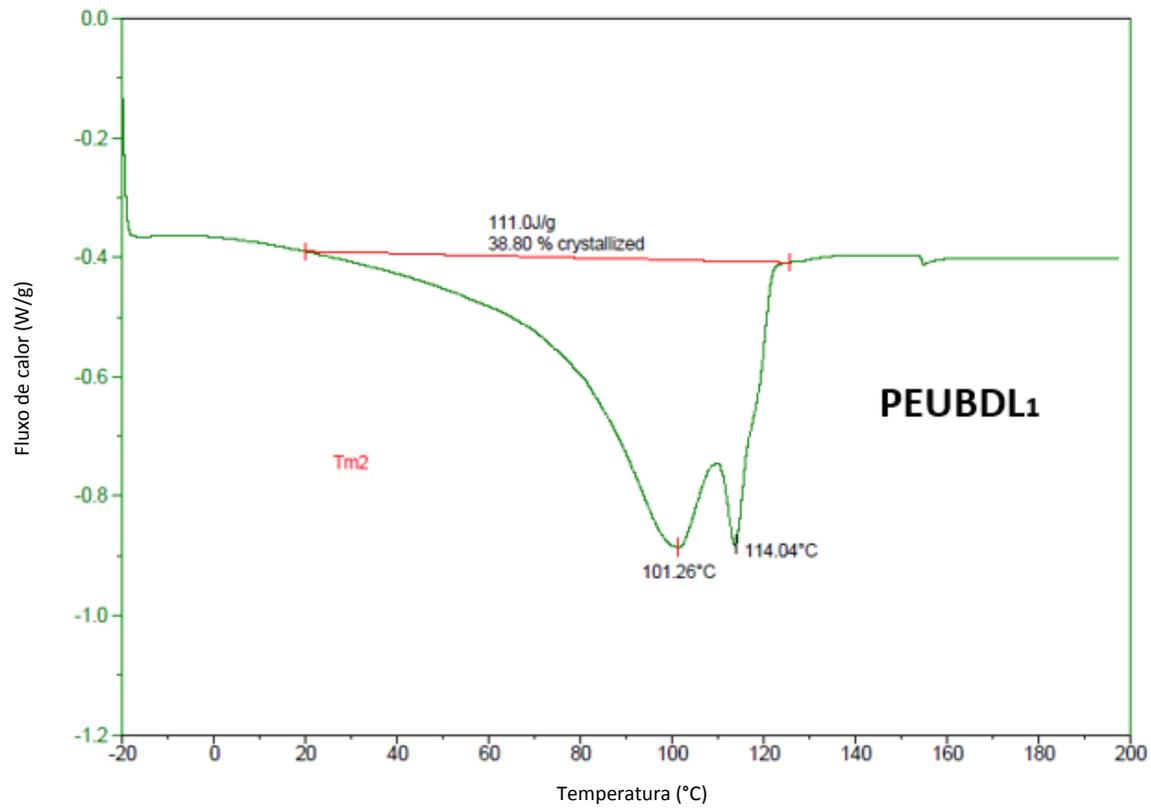
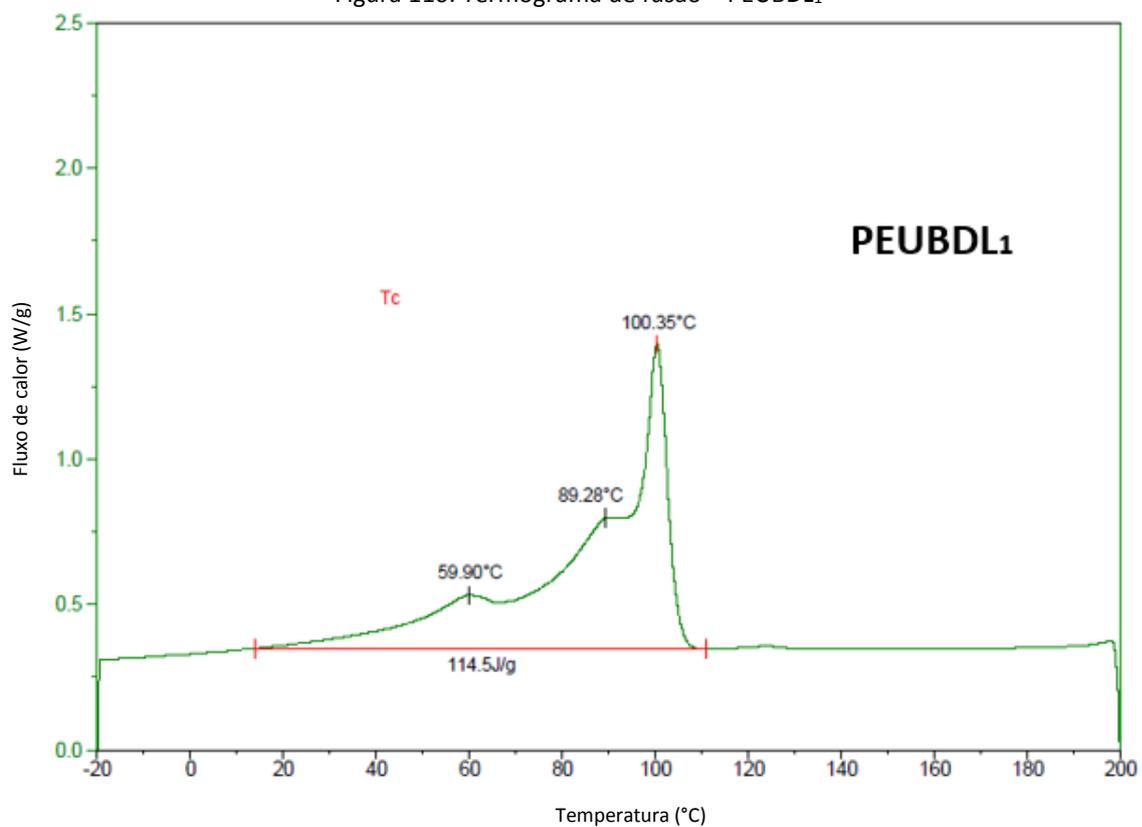


Figura 109: Termograma de cristalização - PEBDL

Figura 110: Termograma de fusão – PEUBDL<sub>1</sub>Figura 111: Termograma de cristalização – PEUBDL<sub>1</sub>

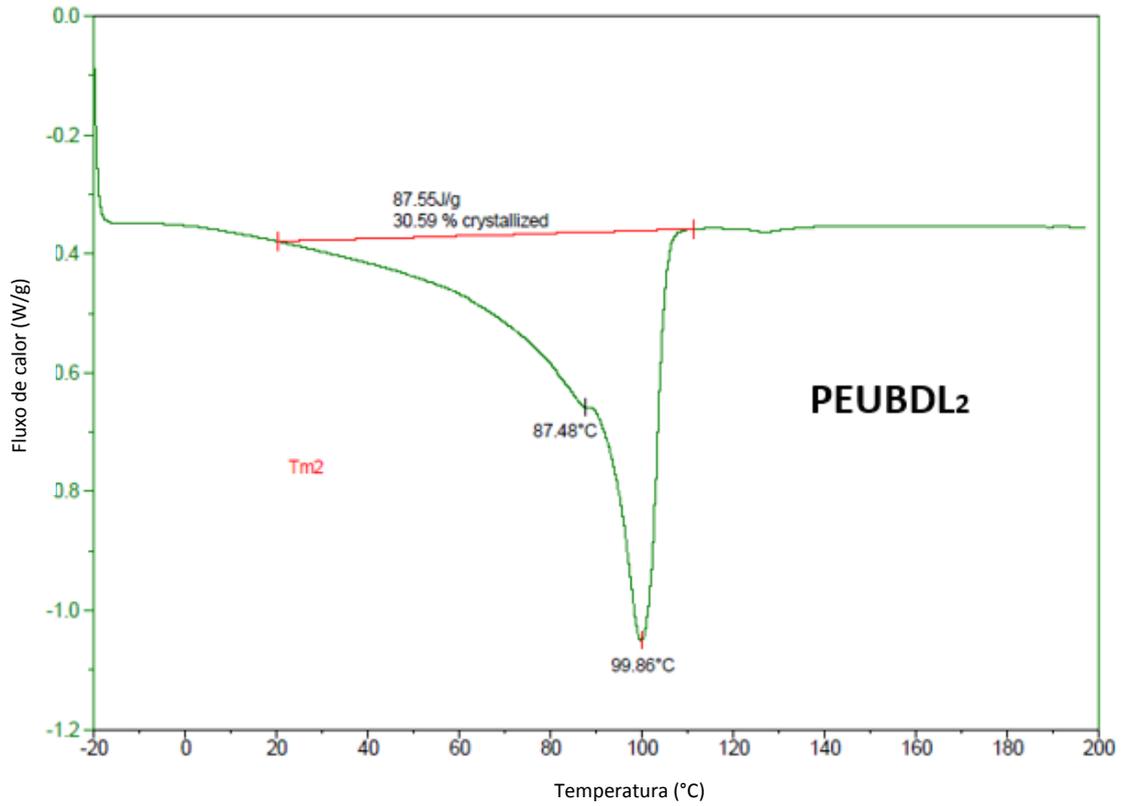


Figura 112: Termograma de fusão – PEUDDL<sub>2</sub>

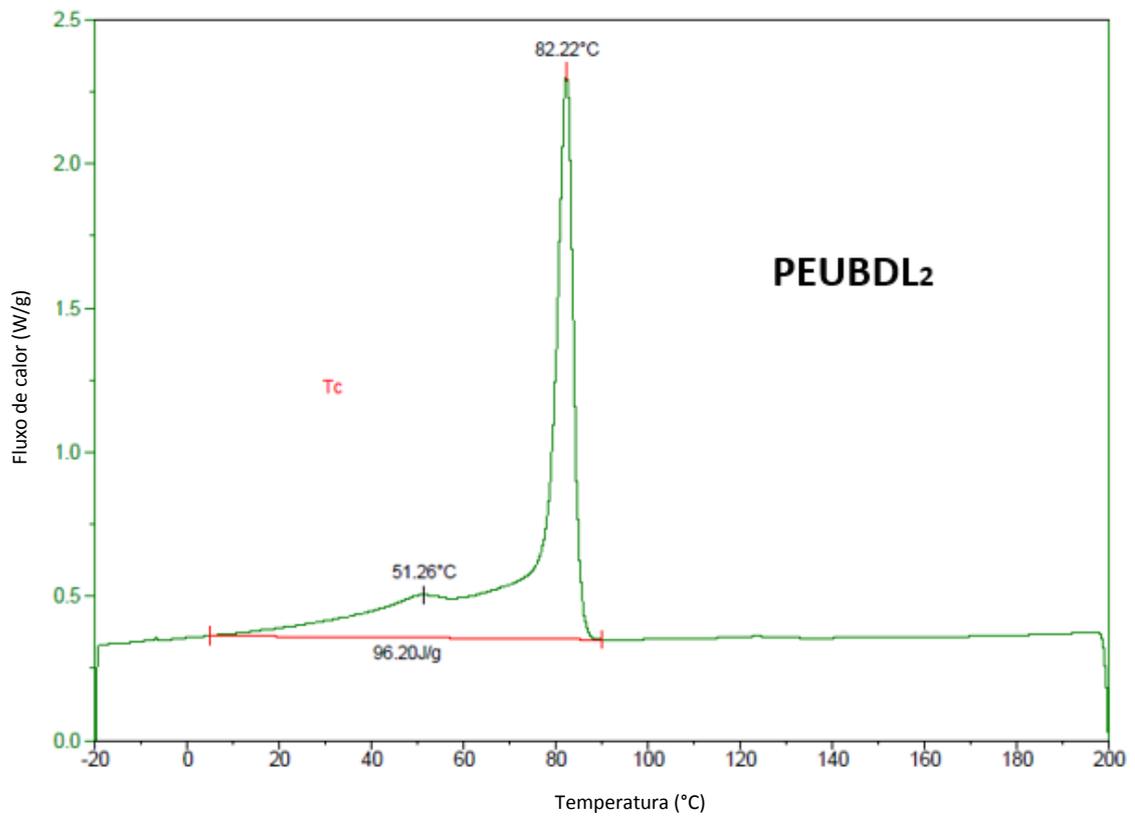


Figura 113: Termograma de cristalização – PEUDDL<sub>2</sub>

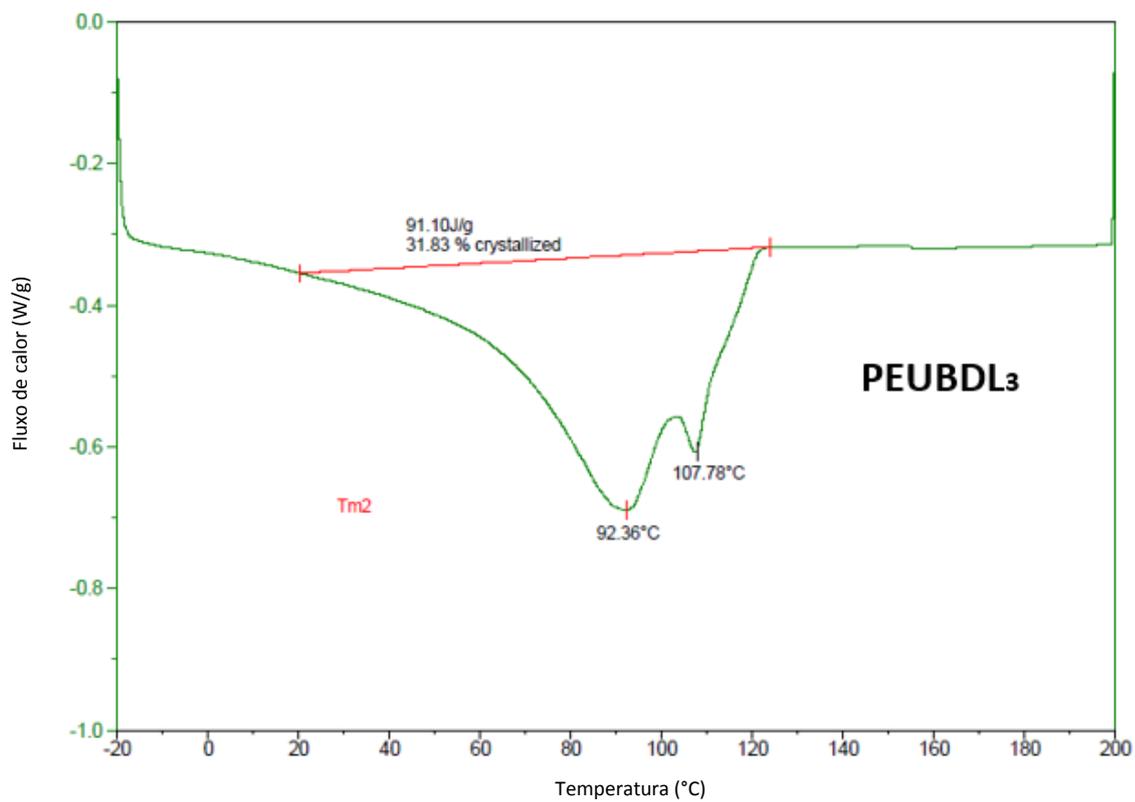


Figura 114: Termograma de fusão – PEUBDL<sub>3</sub>

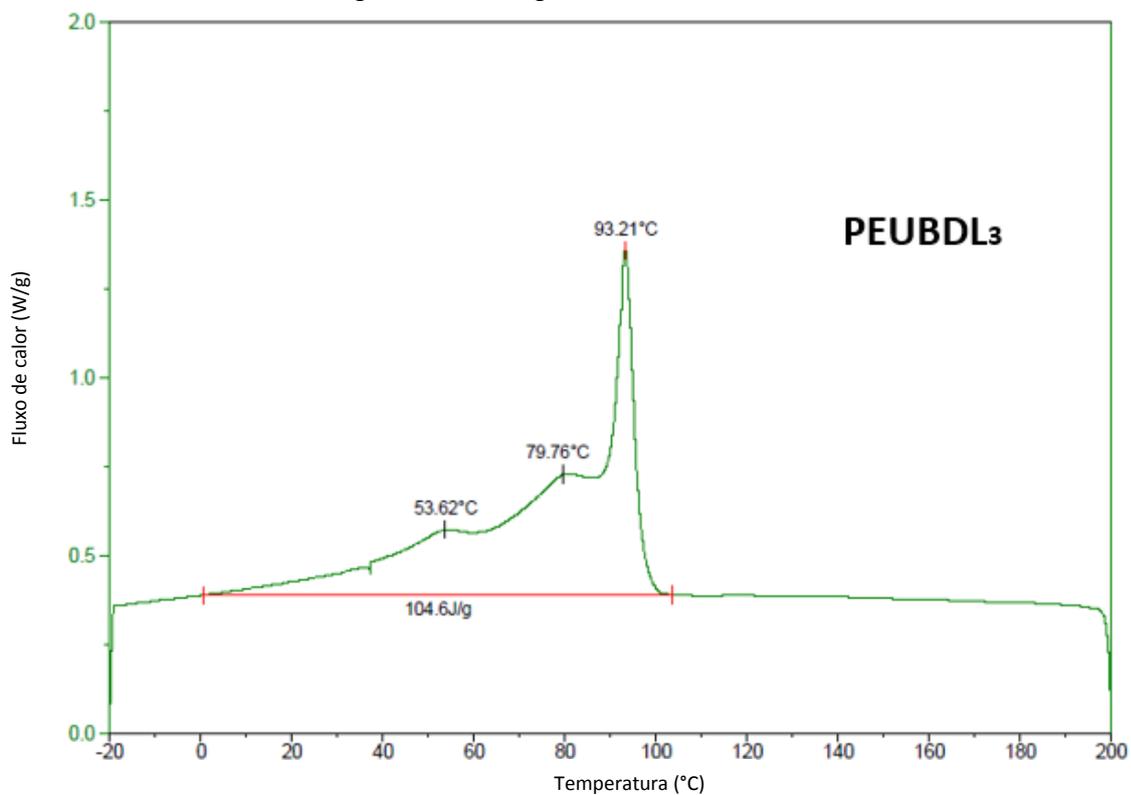


Figura 115: Termograma de cristalização – PEUBDL<sub>3</sub>

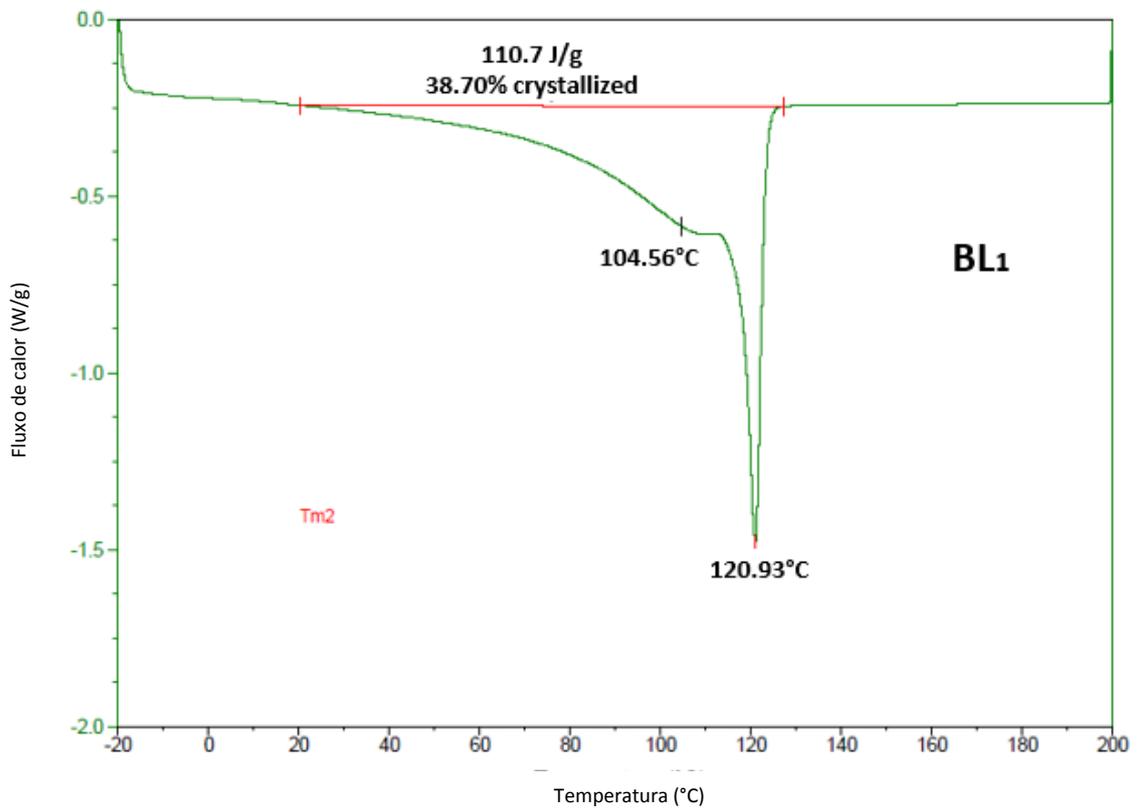


Figura 116: Termograma de fusão – BL<sub>1</sub>

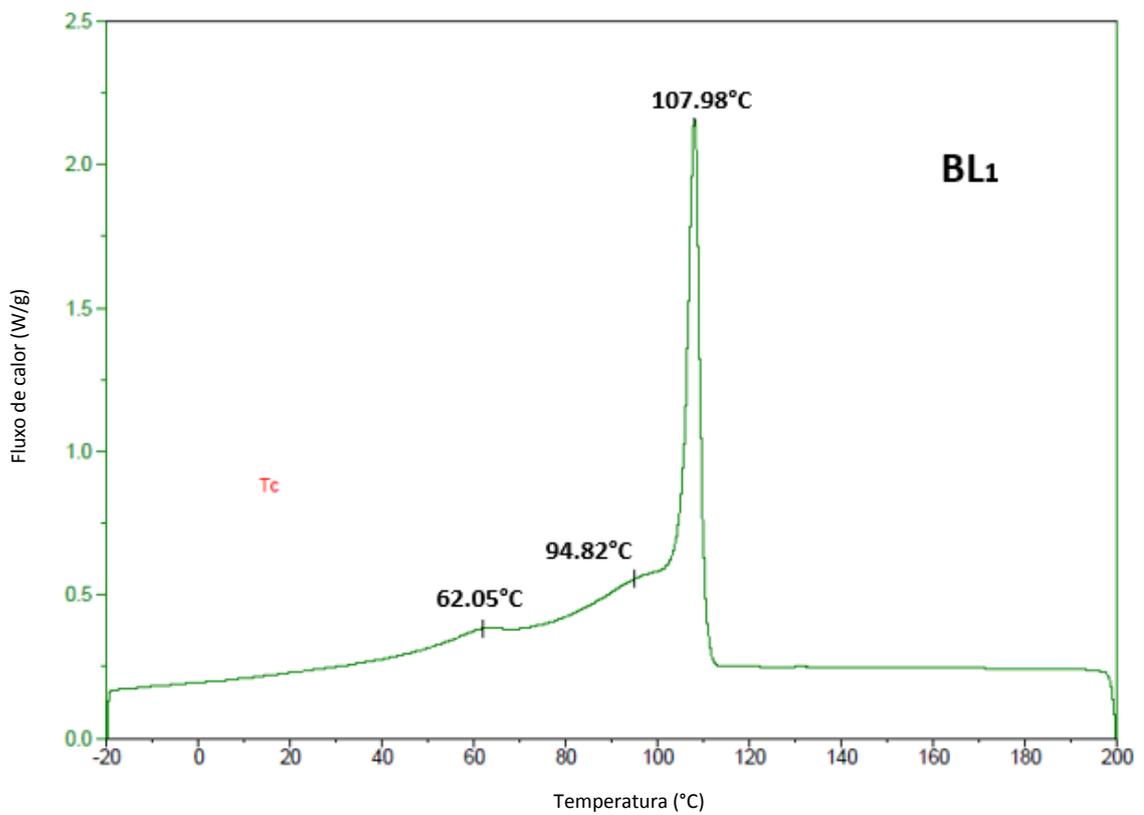
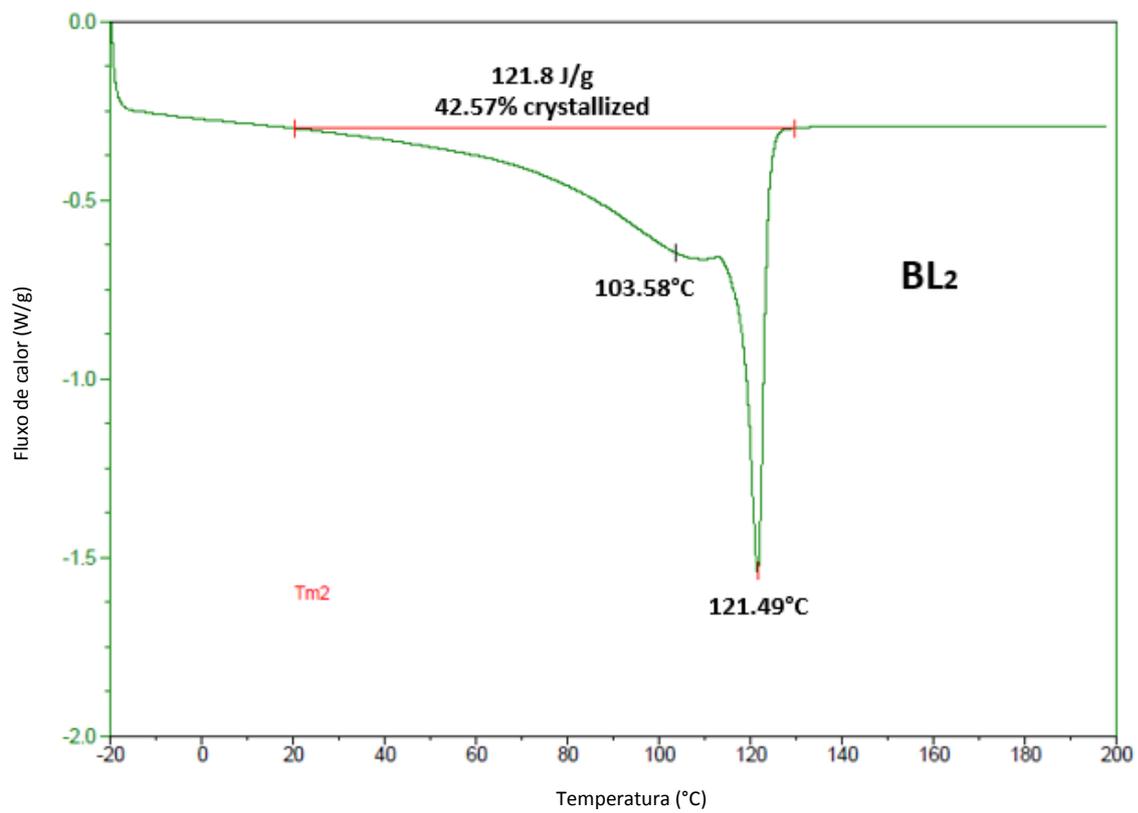
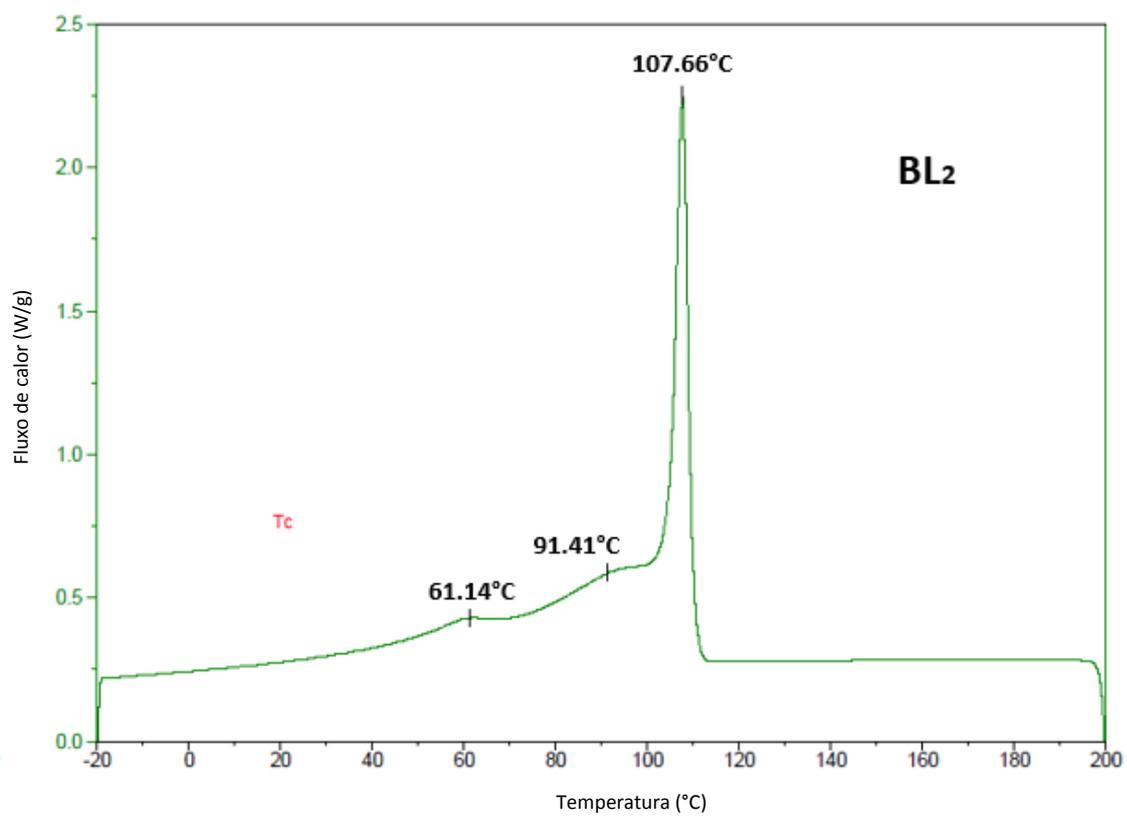


Figura 117: Termograma de cristalização – BL<sub>1</sub>

Figura 118: Termogramas de fusão – BL<sub>2</sub>Figura 119: Termogramas de cristalização – BL<sub>2</sub>

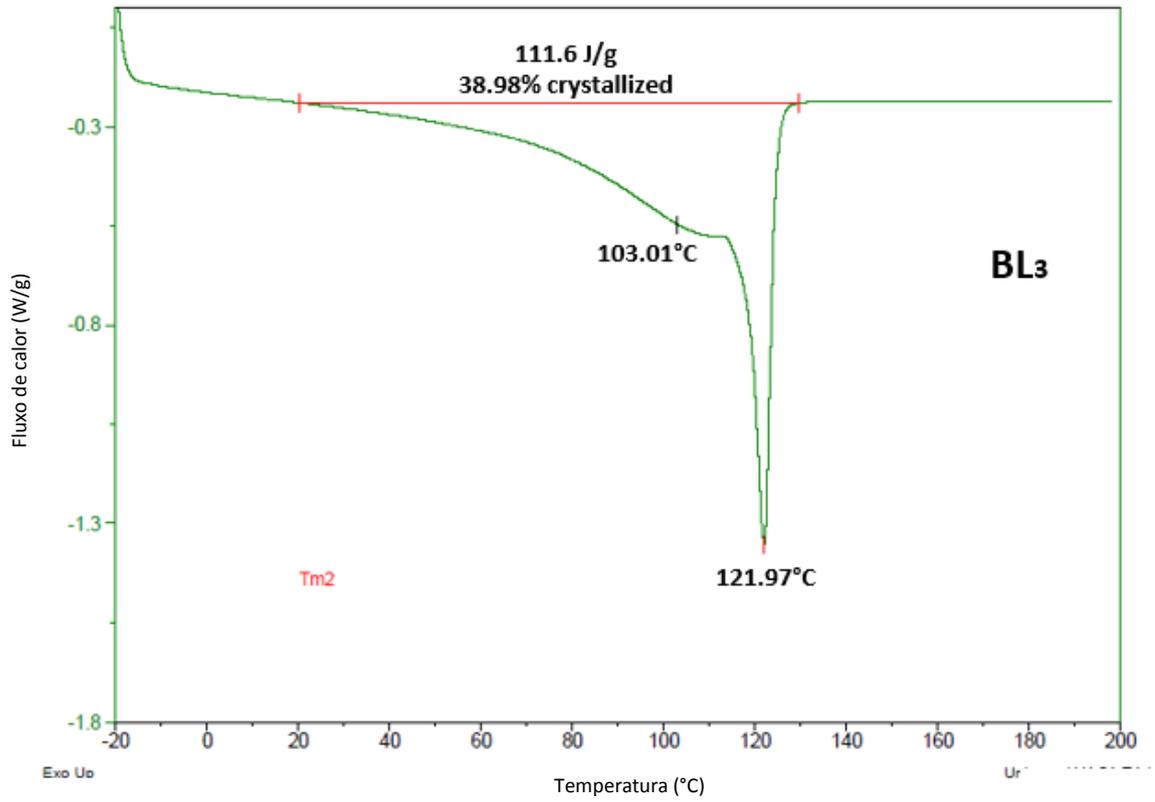


Figura 120: Termogramas de fusão – BL<sub>3</sub>

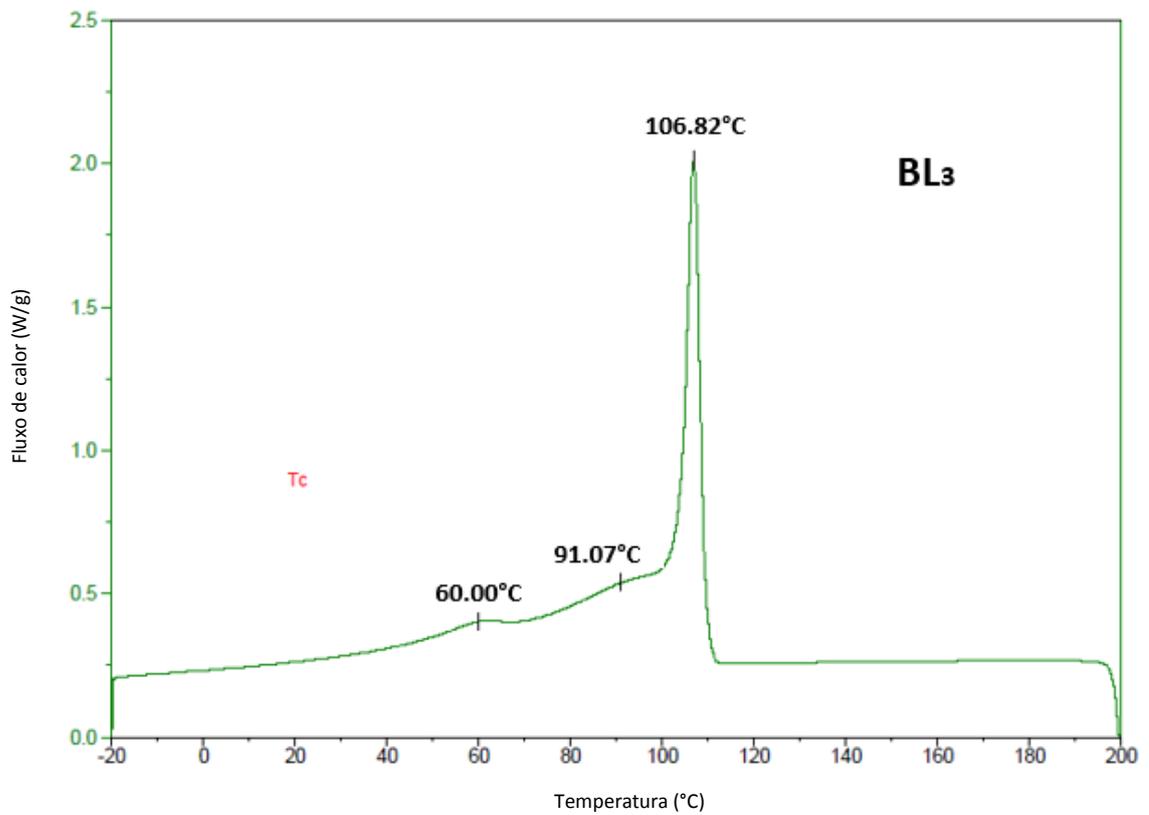


Figura 121: Termogramas de cristalização – BL<sub>3</sub>

## APÊNDICE B – Tabela de Propriedades

Tabela 17: Propriedades mecânicas

Materiais	Espessura Média μm	Perfuração			Rasgo Elmendorf		Impacto de Dardo gf-50F	Tensão de ruptura		Alongamento na ruptura		Tensão de escoamento		Alongamento no escoamento	
		Carga na ruptura N	Alongamento na ruptura Mm	Energia total mJ	DM	DT		DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
					gf	gf		MPa	MPa	%	%	MPa	MPa	%	%
PEBDL	40	9	19	99	85	673	172	31	21	828	1029	6,5	10	4,6	19
BL1	41	12	26	172	117	768	224	31	24	797	986	6,8	11	4,8	18
BL2	40	13	29	204	102	752	225	30	21	768	939	6,0	10	4,6	19
BL3	40	14	30	222	116	703	222	34	22	841	941	6,7	10	4,6	19

Tabela 18: Propriedades óticas

Materiais	Brilho 45°	Opacidade
	%	%
PEBDL	75	9,3
BL1	78	8,1
BL2	80	8,2
BL3	77	7,9

Tabela 19: Propriedades de selagem

Materiais	<i>Hot Tack</i>		<i>Ultimate Strength</i>	
	Força	Temperatura	Força	Temperatura
	N	°C	N	°C
PEBDL	1,7	120	13,2	120
BL1	2,2	120	13,7	120
BL2	2,1	120	11,9	115
BL3	2,0	120	12,3	115

### APÊNDICE C – Tabela com Parâmetros de Extrusão

1. Tabela 20: Parâmetros de extrusão dos filmes

Parâmetros		Unidade	PEBDL	BL1	BL2	BL3
Temperatura	Funil	°C	80	82	83	84
	1	°C	173	173	173	173
	2	°C	181	176	175	176
	3	°C	185	180	180	180
	4	°C	190	190	190	190
	Zona 5	°C	195	192	195	197
	6	°C	200	195	200	200
	7	°C	200	200	205	205
	8	°C	205	205	211	210
	9	°C	209	210	209	211
	Massa	°C	202	198	203	203
	Abertura da matriz	mm	1,8	1,8	1,8	1,8
	Diâmetro da matriz	mm	250	250	250	250
	Rosca	mm	75	75	75	75
	L/D		30	30	30	30
	Largura do filme	mm	864	864	864	864
	Espessura do filme	µm	40	40	40	40
	Razão de sopro		2,2:1	2,2:1	2,2:1	2,2:1
	Linha de névoa	mm	700	700	700	700
	Amperagem do motor	A	96,2	99,8	95,7	95,6
	Pressão de massa	bar	178,3	172,1	169,1	168,7
	Produtividade	kg/h	130	130	130	130