

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

INFLUÊNCIA DAS CERAS ORGÂNICAS
NAS PROPRIEDADES DE FILMES TUBULARES DE PEBD

Silvio Hendez Euzébio Junior

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2017

Silvio Hendez Euzébio Junior
Bacharel em Design Gráfico

INFLUÊNCIA DAS CERAS ORGÂNICAS
NAS PROPRIEDADES DE FILMES TUBULARES DE PEBD

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre
2017

SILVIO HENDEZ EUZÉBIO JÚNIOR

INFLUÊNCIA DAS CERAS ORGÂNICAS
NAS PROPRIEDADES DE FILMES TUBULARES DE PEBD

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^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. André Luis Catto - UNIVATES _____

Prof^a Dr^a. Lizandra Stechman Quintana Kunzler – Uniritter _____

Prof. Dr. Roberto Luiz Rodriguez Ferreira – IFSUL Rio-Grandense _____

DEDICATÓRIA

À força do universo que une as pessoas boas e faz com que elas criem o impossível. À minha família pelo apoio incondicional e aos grandes amigos que cultivei nesta nova caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, por toda orientação, dedicação e por seu enorme coração que me recebeu quando cheguei ao Lapol, abrindo as portas desta grande família.

À minha esposa Angélica pela amizade, amor incondicional, dedicação infinita, incentivo diário, confiança e compreensão. Você é minha fonte de energia e inspiração para fazer sempre o melhor.

Aos meus pais, Silvio e Ilsa minha Irmã Tatiane e filhos Lucas, Felipe e Bernardo, todo respeito, admiração e carinho sempre prontos a apoiar e incentivar.

A todos amigos que cultivei nesta grande família do Lapol todos colegas da sala 117, em especial à todas as pessoas que me ajudaram de forma direta e indireta na realização desta pesquisa: Luana, Andréia, Adriana, Carlos, Bruno, Cássio, Fernando (Braskem) e aos ICs Mariana, Arthur e Samara. Um aprendizado constante e muito respeito pela luta e sucesso de todos!

Aos amigos que vivenciaram esta etapa, que torceram 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.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã. ”

Leonardo da Vinci

TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS

EUZÉBIO Jr., S.H.; SANTANA, R.M.C; Influência do Teor de Cera na Produção de Filmes Tubulares de PEBD; **14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2017, Águas de Lindóia - SP**

EUZÉBIO Jr., S.H.; SANTANA, R.M.C; Influência do Tipo de Cera em Blendas Poliolefínicas para Fabricação de Sacolas Plásticas; **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 22º CBECiMat, 2016, Natal – RN**

EUZÉBIO Jr., S.H.; SANTANA, R.M.C; Estudo do Teor de Cera na Produção de Filmes Tubulares de PEBD; **Revista Plástico Industrial: São Paulo – SP – Brasil; nº 226; Jul 2017.**

EUZÉBIO Jr., S.H.; SANTANA, R.M.C; Estudo de Influência do Tipo de Cera em Blendas Poliolefínicas para Fabricação de Sacolas Plásticas; **Revista Plástico Moderno: São Paulo – SP – Brasil; nº 503; out 2016.**

RESUMO

As poliolefinas, em especial os polietilenos (PE) são materiais poliméricos muito utilizados para a produção de filmes tubulares, sendo um dos materiais mais amplamente empregado na indústria de embalagens flexíveis. Dentre os diversos PE industriais, o polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta propriedades reológicas únicas em comparação aos PE lineares e os de alta densidade. A alta viscosidade e as numerosas ramificações longas encontradas neste polímero influenciam na redução da produtividade quando processados. Aditivos das mais variadas composições são adicionados ao polietileno durante o processo de extrusão tubular a fim de melhorar suas propriedades. Um dos aditivos mais empregados para facilitar o fluxo do fundido para processamento de filmes são as ceras sintéticas, sendo a mais usada a de polietileno oxidado (CP). Na procura de alternativas de cera de fonte orgânica e/ou de fonte natural, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tipo e teor de cera na processabilidade e propriedades finais de filmes tubulares de PEBD. Foram usados 3 tipos de ceras: CP (cera de polietileno), a carnaúba (CC) e o monoestearato de glicerol (CM), sendo processadas 4 formulações de PEBD/cera nas proporções mássicas de 99,5/0,5; 99/1; 98/2 e 96/4 m/m com os três tipos de cera e comparados com o PEBD sem cera. Os filmes foram caracterizados através de ensaios físicos, ópticos, químicos, térmicos, reológicos e mecânicos. Propriedades ópticas como o brilho e opacidade foram alteradas pela adição das ceras pois um aumento na concentração das ceras aumenta o grau de cristalinidade dos filmes. A cera de carnaúba apresentou amarelamento nos filmes produzidos com maiores concentrações. Resultados deste estudo mostraram que o uso da cera sintética, CP e da natural de carnaúba, aumentam a produtividade do filme tubular de PEBD, sendo o teor ótimo de 1% de cera, sem ter influência significativa na espessura e largura do filme tubular. O uso de agentes de fluxo alternativos de natureza orgânica é viável pois obtiveram resultados similares e superiores ao padrão nos filmes testados.

Palavras chave: Polietileno de baixa densidade, Filmes tubulares, Ceras orgânicas, Carnaúba.

ABSTRACT

Polyolefins, especially polyethylenes (PE) are widely used polymeric materials for the production of tubular films, being one of the most widely used materials in the flexible packaging industry. Among the various industrial PE, low density polyethylene (LDPE) has unique rheological properties compared to linear and high density PE. The high viscosity and the numerous long branches found in this polymer influence the reduction of productivity when processed. Additives of the most varied compositions are added to the polyethylene during the tubular extrusion process in order to improve their properties. One of the most used additives to facilitate the flux of melt for film processing is synthetic waxes, the most used being oxidized polyethylene (CP). In the search for organic and / or natural source wax alternatives, the objective of this work is to evaluate the influence of the type and content of wax on the processability and final properties of tubular films of LDPE. Three types of waxes were used: CP (polyethylene wax), carnauba (CC) and glycerol monostearate (CM), and 4 formulations of LDPE / wax were processed in mass proportions of 99.5 / 0.5; 99/1; 98/2 and 96/4 m / m with the three types of wax and compared with LDPE without wax. The films were characterized by physical, optical, chemical, thermal, rheological and mechanical tests. Optical properties such as brightness and opacity are altered by the addition of waxes as an increase in the concentration of the waxes increases the degree of crystallinity of the films. Carnauba wax shows a yellowing in the films produced with higher concentrations. Results of this study showed that the use of synthetic wax, CP and natural carnauba, increase the productivity of the tubular film of LDPE, being the optimal content of 1% of wax, without having a significant influence on the thickness and width of the tubular film. The use of alternative flow agents of organic nature is feasible because they obtained similar and superior results to the standard in the films tested.

Key words: Low density polyethylene, Tubular films, Organic waxes, Carnauba.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Consumo brasileiro de polímeros.....	22
Figura 2: Organograma da família do polietileno.....	23
Figura 3: Representação esquemática dos tipos de polietileno	24
Figura 4: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas ...	25
Figura 5: Representação esquemática do PEAD	26
Figura 6: Representação de ramificações do PEBD e PEBDL.....	27
Figura 7: Principais aplicações do PEAD, PEBD e PEBDL.....	28
Figura 8: Modelo de rosca convencional.....	30
Figura 9: Perfil do processamento de resinas termoplásticas no Brasil	31
Figura 10: Esquema do processo de extrusão de filmes planos	32
Figura 11: Esquema do processo de extrusão de filmes tubulares	33
Figura 12: Fatores relacionados ao processo de extrusão de filmes	35
Figura 13: Efeito do teor de lubrificante no MFI de compósitos de PC.....	39
Figura 14: Mecanismo de atuação dos lubrificantes	40
Figura 15: Interação dos lubrificantes e polímeros.....	41
Figura 16: Organograma geral das ceras.....	42
Figura 17: Estrutura molecular da cera de carnaúba	44
Figura 18: Estrutura molecular da cera de polietileno oxidada.....	45
Figura 19: Estrutura molecular do monoestearato de glicerol	47
Figura 20: Esquema da migração do monoestearato de glicerol	47
Figura 21: Aspectos físicos das ceras.....	49
Figura 22: Fluxograma do procedimento experimental	50
Figura 23: Imagens da extrusora usada na produção dos filmes tubulares .	51
Figura 24: Representação das cores CIELAB.....	53
Figura 25: Imagem do aglutinador e filme aglutinado.....	56
Figura 26: Equipamento EB Laboratory Heat Sealer da Theller	57
Figura 27: Imagens dos filmes com adição de 1% e 4% das ceras	59
Figura 28: Altura da altura da linha de névoa com adição das ceras	60
Figura 29: Distribuição de espessura do filme controle.....	61
Figura 30: Distribuição de espessura das amostras com CP	62
Figura 31: Distribuição de espessura das amostras com CM	63

Figura 32: Distribuição de espessura das amostras com CC.....	63
Figura 33: Distribuição das larguras com adição das ceras	64
Figura 34: Propriedades ópticas.....	66
Figura 35: Resultados do *b nas amostras	68
Figura 36: Aspecto dos filmes com diferentes ceras	68
Figura 37: FTIR com 1% das ceras em PEBD	69
Figura 38: FTIR com 4% das ceras em PEBD	69
Figura 39: Sobreposição das curvas endotérmicas com 1% de cera.....	71
Figura 40: Sobreposição das curvas endotérmicas com 4% de cera.....	71
Figura 41: Sobreposição das curvas exotérmicas com 1% de cera	72
Figura 42: Sobreposição das curvas exotérmicas com 4% de cera	73
Figura 43: Sobreposição das curvas TGA com 1% e 4%.....	74
Figura 44: Sobreposição das curvas DTG com 1% e 4%	75
Figura 45: Imagens termográficas do balão PEBD controle.....	76
Figura 46: Perfil de temperatura de massa da cera de polietileno	76
Figura 47: Perfil de temperatura de massa da cera monoestearato.....	77
Figura 48: Perfil de temperatura de massa da cera de carnaúba.....	77
Figura 49: Valores médios do índice de fluidez das misturas com ceras	78
Figura 50: Produção dos filmes de PEBD sem e com adição das ceras.....	79
Figura 51: Sobreposição das curvas das amostras sem e com aditivação ..	80
Figura 52: Imagens dos filmes obtidos após ensaio.....	81
Figura 53: Curvas de tração filme controle e com 1% e 4% das ceras	82
Figura 54: Curvas de tração filme controle e com 1% e 4% das ceras	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre propriedades dos polietilenos e densidade	29
Tabela 2: Propriedades dos polietilenos	30
Tabela 3: Principais aditivos usados em poliolefinas	36
Tabela 4: Características dos materiais utilizados	49
Tabela 5: Composição das amostras avaliadas	50
Tabela 6: Parâmetros de processamento dos filmes tubulares.....	52
Tabela 7: Propriedades físicas dos filmes obtidos no processo.....	58
Tabela 8: Larguras dos filmes com diferentes matrizes	65
Tabela 9: Valores colorimétricos das misturas	67
Tabela 10: Propriedades térmicas do PEBD e mistura com ceras.....	70
Tabela 11: Propriedades térmicas de TGA e DTG do PEBD	73
Tabela 12: Força máxima de selagem das amostras.....	80
Tabela 13: Resultados do ensaio de tração	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ABIEF – Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Flexíveis
- ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM – American society for testing and materials
- CC – Cera de carnaúba
- CM – Cera monoestearato de glicerol
- COF – Coeficiente de fricção
- CP – Cera de polietileno
- CV – Cavalo vapor
- D - Diâmetro do balão (mm)
- d - Diâmetro da matriz (mm)
- DM – Direção de máquina
- DMM – Distribuição de massa molar
- DPM – Distribuição de peso molecular
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, Calorimetria Exploratória Diferencial
- DT – Direção transversal
- EVA – Etileno vinil acetato
- Ex – Exemplo
- FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- ICI – Imperial Chemical Industrial
- IF – Índice de fluidez
- LIE – Limite Inferior de Especificação

LME – Limite Médio de Especificação
LSE – Limite Superior de Especificação
MSG – Monoestearato de glicerol
PC – Policarbonato
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PP - Polipropileno
PVC – Policloreto de vinila
T – Temperatura
 T_c – Temperatura de cristalização
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão
 X_c – Percentual de cristalinidade
 ΔH_f – Entalpia de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 POLÍMEROS	22
3.2 HISTÓRICO DOS POLIETILENOS	23
3.3 TIPOS DE POLIETILENO	24
3.3.1 Polietileno de Alta Densidade	25
3.3.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade	26
3.3.3 Polietileno de Baixa Densidade	27
3.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS POLIETILENOS	28
3.5 PROCESSAMENTO DE FILMES DE PEBD	30
3.5.1 Processo de Extrusão de Filmes Planos	32
3.5.2 Processo de Extrusão de Filmes Tubulares	33
3.6 PROBLEMAS DO PROCESSAMENTO FILMES TUBULARES PEBD ..	33
3.7 ADITIVAÇÃO EM POLIOLEFINAS	35
3.7.1 Uso de Agentes de Fluxo em Filmes Tubulares de PEBD	37
3.7.2 Lubrificantes	38
3.7.3 Mecanismos de Lubrificação	40
3.8 CERAS	41
3.8.1 Ceras Naturais	42
3.8.2 Cera de Origem Animal	42
3.8.3 Cera de Origem Vegetal	43

3.8.3.1 Cera de Carnaúba	43
3.8.4 Ceras de Origem Mineral	44
3.9 Ceras Sintéticas	44
3.9.1 Cera de Polietileno	45
3.9.2 Monoestearato de Glicerol	46
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	49
4.1 MATERIAIS	49
4.2 METODOLOGIA.....	49
4.2.1 Preparação das Misturas.....	50
4.2.2 Obtenção dos Filmes.....	50
4.2.3 Parâmetros de Processamento	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES TUBULARES	52
4.3.1 Ensaio Físicos	52
4.3.1.2 Ensaio de Medição de Largura e Espessura.....	52
4.3.2 Ensaio Ópticos	53
4.3.3 Ensaio Químicos	54
4.3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	54
4.3.4 Ensaio Térmicos	54
4.3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	54
4.3.4.2 Análise Termogravimétrica – TGA.....	55
4.3.4.3 Termografia	55
4.3.5 Ensaio Reológicos	55
4.3.5.1 Preparação dos Filmes para Ensaio Reológico.....	55
4.3.5.2 Índice de Fluidez	56
4.3.6 Ensaio Mecânicos	56

4.3.6.1 Tração	57
4.3.6.2 Ultimate Strenght.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	58
5.1.1 Influência do Processamento nas Propriedades Físicas	58
5.1.2 Análise da Dispersão de Espessura dos Filmes	60
5.1.3 Análise da Largura dos Filmes	64
5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	65
5.2.1 Colorimetria Opacidade e Brilho.....	65
5.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS	68
5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	68
5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS	70
5.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC.....	70
5.4.2 Análise Termogravimétrica – TGA	73
5.4.3 Termografia	76
5.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	78
5.5.1 Índice de Fluidez	78
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	80
5.6.1 Ultimate Strength.....	80
5.6.2 Ensaio de Tração	82
6 CONCLUSÃO	86
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1. INTRODUÇÃO

O polietileno faz parte das poliolefinas, polímeros muito usados em artigos flexíveis e rígidos, desde filmes até tanques para armazenamento de água. Porém, existem diferenças entre os polietilenos, de acordo com a sua estrutura, presença de pequenas ou longas ramificações, massa e distribuição de massa molar, que influenciam nas propriedades do produto (ALBUQUERQUE, 1999).

O mercado brasileiro de polietilenos vem ganhando um novo perfil em relação ao volume e qualidade dos produtos, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos representam um patamar de 40% deste total. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos (TWEDE, 2010).

Segundo estudo da ABIEF - Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis (2016), embora a produção do setor tenha registrado uma queda de 1% em 2016 em relação a 2015, fechando com 1,857 milhões de toneladas, o faturamento teve alta de 7,3%, atingindo R\$ 14,7 bilhões. Do total produzido, 41% foram de embalagens de PELBD (polietileno linear de baixa densidade), 24% de PEBD (polietileno de baixa densidade), 21% de PP (polipropileno) e 14% de PEAD (polietileno de alta densidade). Nos segmentos de PEBD e PELBD, as embalagens para alimentos são os principais mercados do setor, com uma participação de 25% e 32% respectivamente. Já com PEAD os principais mercados são higiene pessoal, limpeza doméstica (29%) e descartáveis (20%). Entre os polietilenos, o PELBD (polietileno linear de baixa densidade) apresenta as maiores taxas de crescimento do consumo (10,44%), enquanto o PEAD (polietileno de alta densidade) é a resina mais consumida (com crescimento médio de 8,21%). O PEBD (polietileno de baixa densidade) apresenta as taxas menores de crescimento (5,14%).

O dinamismo do mercado e a concorrência gera cada vez mais importâncias no estudo e caracterizações das embalagens. O Design de produto e de

embalagens, através de metodologias aplicadas a tal, tendem em suas criações, prever os impactos gerados durante o ciclo de vida do produto e seus componentes. Questões como a inserção de parâmetros ecológicos, facilidade de degradação dos materiais e o prolongamento do ciclo de vida das embalagens vem sendo consideradas no design, visando projetos na indústria de transformação plástica mais sustentáveis. Porém, considerar apenas a minimização de impactos ambientais, embora seja um fator extremamente relevante, não constitui uma solução sustentável nos outros âmbitos: econômico e social. Um mercado global cada vez mais competitivo exige a redução dos custos de produção e uma constante busca por processos mais eficientes. (FARIA; PEREIRA; MARTINS, 2010).

Os filmes plásticos tubulares são produtos da indústria de transformação plástica que tem como destino diferentes aplicações, desde uma simples sacola plástica até produtos mais nobres, como embalagens para alimentos e aplicações médicas. Durante o processo de fabricação dos filmes flexíveis, torna-se necessário melhorar suas propriedades, adicionando aditivos, sem que tal ação altere de maneira significativa sua estrutura química. Existe uma variedade de aditivos com as mais diferentes funções, que são incorporados para modificação de características dos filmes, tais como: corantes, ceras conhecidas como auxiliares de fluxo ou lubrificantes, agentes deslizantes, antiestáticos, entre outros (ABDEL-BARY, 2003).

A cera é um dos aditivos inseridos na formulação das blendas de PEBD para produção de filmes no processamento via extrusão tubular, cuja função é lubrificar, isto é, reduzir a tendência do polímero fundido em aderir-se a superfície interna do cilindro e ao parafuso da extrusora. As bases das ceras comuns são ésteres e aminas de ácidos graxos e ceras de polietileno modificadas (RETO, 2014).

A atuação da cera como lubrificante depende do tipo de polímero a que está sendo adicionada. Por exemplo, um lubrificante polar como monoestearato de glicerol atua como lubrificante externo em poliolefinas apolares sendo razoavelmente solúvel no PVC. Por outro lado, parafinas como cera de polietileno são lubrificantes externos ao PVC, e são lubrificantes internos quase ideais para as poliolefinas (RABELLO, 2000).

A indústria de plásticos possui interesse na utilização de alternativas de lubrificantes de natureza orgânica e de fonte renovável, que podem gerar um aumento de produção e contribuir para que esta indústria se mantenha atuante no cenário crescente de demandas de produtos com impacto ambiental cada vez menor. O uso de aditivos como ceras incorporados a blendas poliméricas, tem-se tornado objeto de estudo para a redução de custos a fim de aumentar a competitividade no mercado atual (KARASKI; RIBEIRO, 2016).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do uso de ceras de polietileno oxidadas e as de natureza orgânica como monoestearato de glicerol e cera de carnaúba na estrutura e propriedades de filmes de polietileno de baixa densidade produzidos pelo processo de extrusão tubular.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar novas alternativas de aditivos agentes de fluxo (ceras) de natureza orgânica e de fonte renovável como substitutos da cera sintética de polietileno oxidada na produção de filmes tubulares de polietileno de baixa densidade produzidos pelo processo de extrusão tubular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quatro objetivos específicos norteiam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

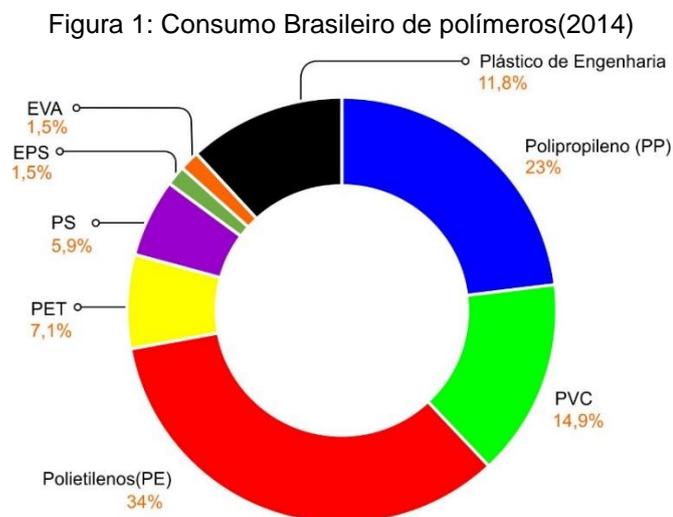
- Avaliar o estudo de agentes de fluxo de natureza orgânica como aditivos potencialmente úteis para aumentar a produtividade do processamento dos filmes extrudados;
- Avaliar a influência do tipo de cera no comportamento reológico de PEBD no estado fundido;
- Disseminar a influência dos diferentes teores de cera nas propriedades térmicas, mecânicas e físicas dos filmes tubulares de PEBD;
- Realizar um estudo comparativo entre os agentes de fluxo de origem orgânica e a cera sintética padrão, a fim de propor a utilização de um agente de fluxo alternativo com propriedades similares ou superiores ao padrão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, muitos produtos que antigamente eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, etc, hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos que, devido à sua versatilidade, menor peso, maior facilidade de manuseio, menores custos de produção, entre outros aspectos, cumprem de forma mais eficiente os requisitos pretendidos para os produtos. A utilização dos plásticos, em novas aplicações, ou como substituto dos materiais tradicionais (metais, madeira, vidro), tem experimentado um significativo aumento nos últimos anos. Atualmente, existem mais de mil tipos de plásticos diferentes, utilizados para os mais variados fins, como para a produção de fibras e novos materiais, para a indústria têxtil, para a construção civil com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais, para a indústria dos transportes, automobilística, farmacêutica, embalagens, etc. (FARIA; PEREIRA; MARTINS, 2010).

Dentre os polímeros, os polietilenos tem um papel de destaque no cenário de aplicações em que estão inseridos, respondendo por mais de 34% do total do consumo brasileiro de resinas termoplásticas segundo dados da ABIPLAST (2014) (ABIPLAST, 2014). Na Figura 1 apresenta-se o consumo dos principais polímeros no Brasil no ano de 2014.

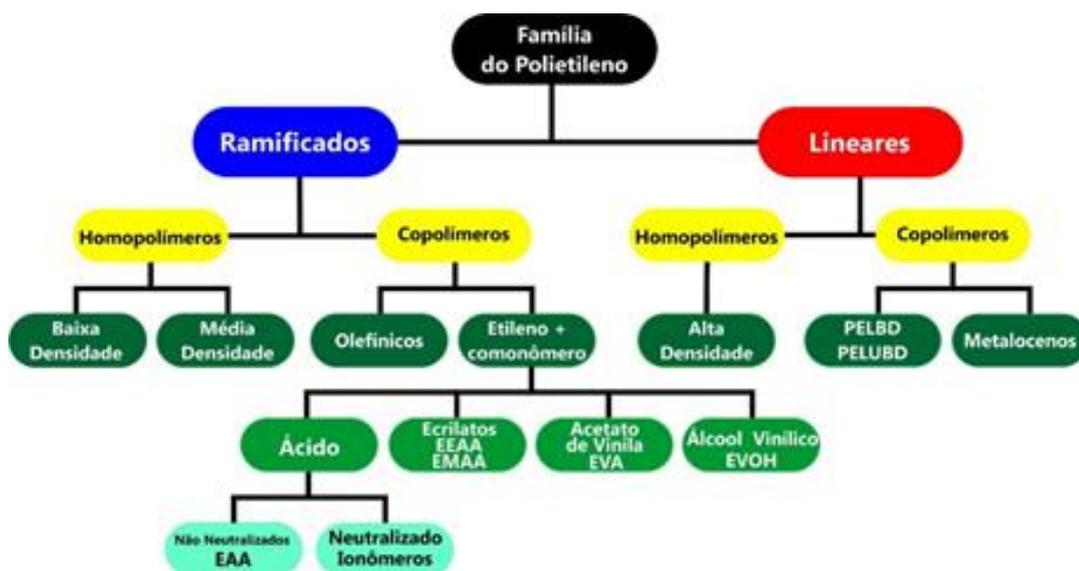


Fonte: ABIPLAST

3.2 HISTÓRICO DOS POLIETILENOS

O polietileno de baixa densidade – PEBD foi o precursor da família das poliolefinas, tendo sido obtido de forma acidental no ano de 1933 em uma experiência do Dr. A. Michels da ICI (*Imperial Chemical Industrial Ltd.*) quando pressurizava uma bomba a 3000 atm e ocorreu um vazamento. Tentando retornar à pressão inicial, ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de um pó (polietileno). Foi constatado posteriormente que o oxigênio havia catalisado a reação. As pesquisas continuaram avançando e em 1939 a ICI produzia industrialmente o polietileno de alta pressão. Depois da 2ª Guerra Mundial, acelerou-se a investigação científica e o desenvolvimento industrial. Isso ajudou na obtenção de técnicas mais seguras para a fabricação de poliolefinas. Em intervalos de aproximadamente 20 anos, foram surgindo inovações na família das poliolefinas (Figura 2). Em 1955 foi produzido pela primeira vez o polietileno de alta densidade – PEAD com catalizadores organometálicos, usando um processo de polimerização na fase líquida, com temperaturas mais baixas e pressões menores. Na década de 70 a *Union Carbide* lançou o PELBD – polietileno linear de baixa densidade e na década de 90 a *Dow* lançou os plastômeros poliolefínicos e os polietilenos produzidos pela tecnologia de catálise metalocênica (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA, 2002).

Figura 2: Organograma da família dos polietilenos

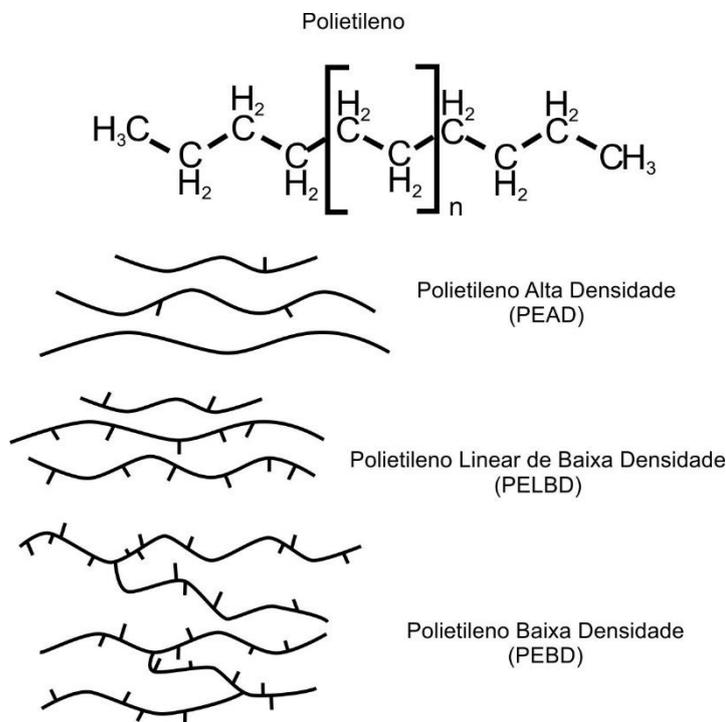


Fonte: Sarantópoulos e Oliveira, 2002

3.3 TIPOS DE POLIETILENO

Existe uma variedade de polietilenos dependendo da estrutura, tamanho e distribuição da massa molar da cadeia assim como a presença e tamanho de ramificações. Podem ser encontrados em baixa, média, alta densidade e com massa molar ultra-elevada; os de baixa densidade são flexíveis e tenazes; os de média e alta densidade são mais resistentes e rígidos. Todos são de fácil processamento e baixo custo. Têm excelente resistência química e são bons isolantes elétricos. A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas. Ramificações longas, como as presentes no polietileno de baixa densidade, por exemplo, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento, enquanto que as ramificações curtas, presentes no polietileno linear de baixa densidade aumentam a cristalinidade e a resistência à tração em relação ao polietileno de baixa densidade (KUMAR; BHUSHAN, 2013; PIVA, 2014). A Figura 3 mostra a representação esquemática da estrutura dos principais tipos de polietilenos.

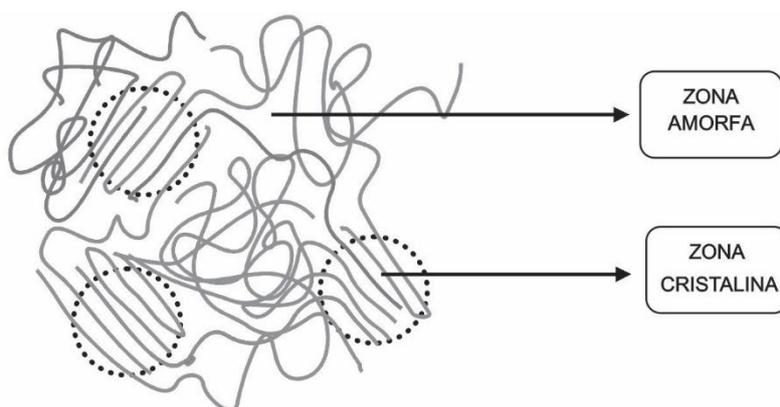
Figura 3: Representação esquemática dos tipos de polietileno e suas estruturas



Fonte: Kumar e Bhushan, 2013

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas que se verificam nestas zonas (PIVA, 2014). Na Figura 4 são apresentadas as regiões cristalinas e amorfas dos polietilenos.

Figura 4: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas das cadeias do polietileno



Fonte: Pouzada A.S.; Bernardo C.A.,1983

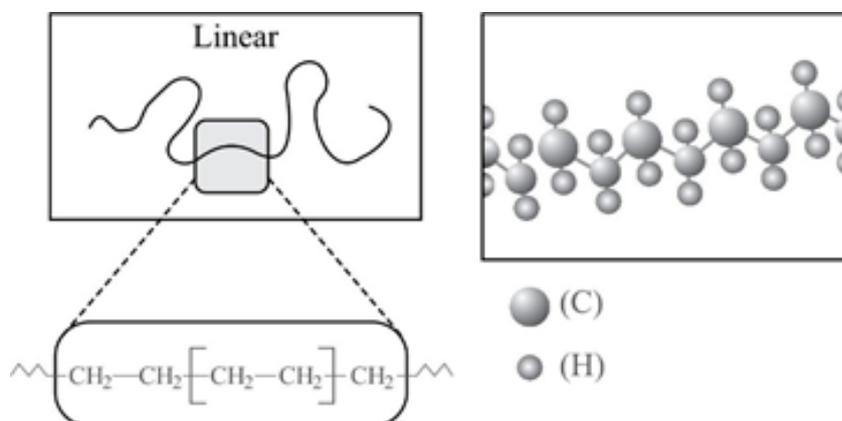
3.3.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um homopolímero linear, ou seja, sua cadeia é composta somente com meros de C_2H_4 (eteno). É basicamente constituído de moléculas não ramificadas e com poucas falhas. Isso eleva o grau de cristalinidade do polímero e aumenta sua densidade. As regiões cristalinas são mais numerosas que nos polietilenos de baixa e linear (podem chegar a 90% em volume). Esta cristalinidade aumenta a resistência à tração e diminui o brilho. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molar do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação (POUZADA A.S.; BERNARDO C.A., 1983).

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Têm densidades numa faixa de 0,962 a 0,968 g/cm^3 e ponto

de fusão entre 128 a 135°C. Na Figura 5 apresenta-se uma representação esquemática do PEAD (COUTINHO et al., 2003).

Figura 5: Representação esquemática do PEAD



Fonte: Pouzada A.S.; Bernardo C.A., 1983

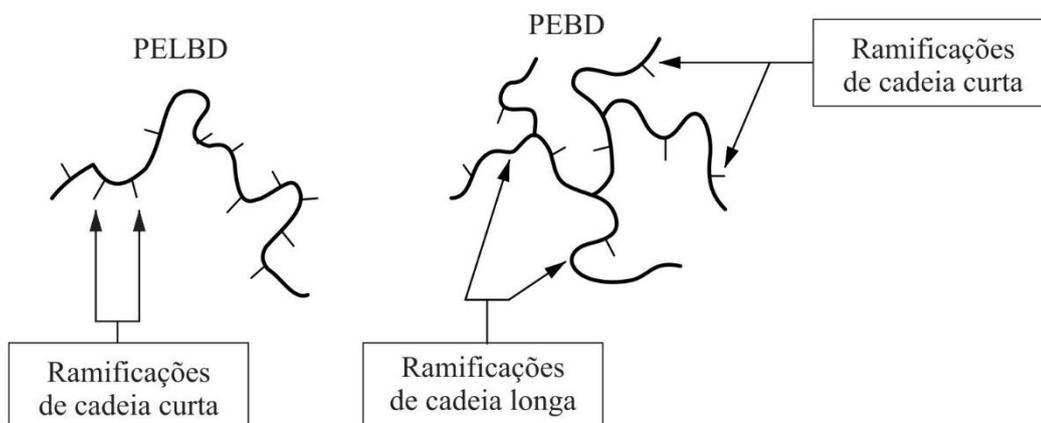
3.3.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero linear de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 6) e distribuição de massa molar estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos (COUTINHO et al., 2003).

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas à sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado na sua polimerização. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas.

Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações (DOMININGHAUS, 1993).

Figura 6: Representação de ramificações do PEBD e PELBD



Fonte: Dominghaus, 1993

3.3.3 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD é um homopolímero ramificado e possui uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Tem boa barreira ao vapor de água, mas muitos vapores orgânicos e óleos essenciais o permeiam rapidamente. É quimicamente inerte e insolúvel em quase todo solvente em condições ambientais, mas suscetível à fragilização sob tensão quando exposto a surfactantes como detergentes concentrados. É pobre quanto à barreira para o oxigênio e para o dióxido de carbono, não sendo apropriado onde o produto sofrerá oxidação (DOMININGHAUS, 1993).

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. Na Figura 7 apresenta-se as principais aplicações do PEBD (FERREIRA, 2016; PEACOCK, 2000).

Figura 7: Principais aplicações do PEAD, PEBD e PELBD



Fonte: Reviplast – Revista da Indústria de Plásticos

3.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS POLIETILENOS

A morfologia do polietileno está relacionada com a forma física, estrutura e arranjo espacial das moléculas. Consiste basicamente na maneira como as cadeias estão organizadas/empacotadas. Os segmentos de cadeia que estão ordenados, regulares e repetitivos são denominados regiões cristalinas. Já os desordenados são chamados de amorfos. Por possuir ambos segmentos os polietilenos são polímeros semicristalinos e suas propriedades estão relacionadas com a proporção entre fase amorfa e cristalina. Ele tem suas propriedades (físicas, mecânicas, térmicas, etc.) influenciadas pelo grau de cristalinidade e morfologia da região cristalina. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a densidade do polímero e mais elevadas suas propriedades como rigidez, temperatura de fusão (T_m) e transição vítrea (T_g), resistência à abrasão, etc. Ao contrário, uma diminuição do grau de cristalinidade reduz a resistência ao impacto, alongamento na ruptura, transparência,

etc.(CANEVAROLO JR., 2006). Na Tabela 1 apresenta-se o efeito do aumento da densidade em algumas propriedades do polietileno.

Tabela 1: Relação entre propriedades dos polietilenos e sua densidade

PROPRIEDADE	AUMENTO DA DENSIDADE
Brilho	↑
Transparência	↓
Dureza	↑
Processabilidade	=
Permeabilidade a gases e água	↓
Resistência Química	↑
Tensão no escoamento	↑
Resistência ao impacto	↓

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

Fonte: Canevarolo Jr., 2006

Muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes do comprimento da molécula, isto é, de sua massa molar. Como os polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar, é de se esperar uma grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Estas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (*grades*) de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento(CANEVAROLO JR., 2006).

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e suas propriedades. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações. Essas características influenciam diretamente na densidade, cristalinidade e nas aplicações desses polímeros. Na Tabela 2 apresenta-se uma comparação entre as principais propriedades dos polietilenos (GEIL; ANDERSON, 2004).

Tabela 2: Principais propriedades dos polietilenos

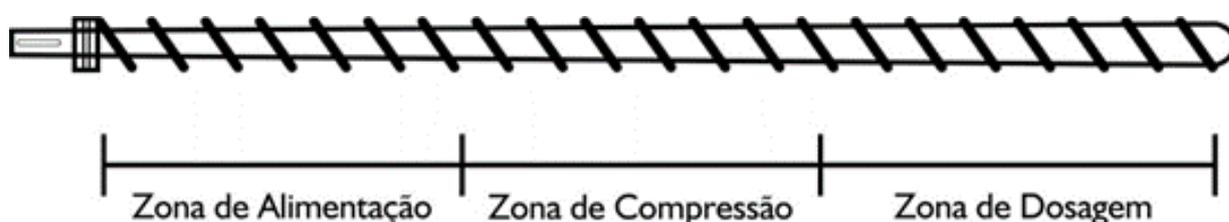
PROPRIEDADE	PEAD	PEBD	PEBDL
Densidade (g/cm ³)	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94
Tensão de escoamento (MPa)	18 - 31	9 - 19	8 - 19
Resistência à ruptura (MPa)	22 - 31	8 - 31	13 - 45
Resistência à tração (MPa)	24	37	43
Temperatura de fusão (°C)	125 - 132	98 - 115	100 - 125
Dureza tipo Shore D	66 - 73	44 - 50	55 - 70

Fonte: Coutinho *et al.* 2003

3.5 PROCESSAMENTOS DE FILMES DE PEBD

Existem muitas maneiras eficientes para processar polímeros. No caso específico de filmes, pode ser utilizada a extrusão, laminação ou, ainda, a moldagem por compressão térmica. Entretanto, o mais utilizado industrialmente é o processamento por extrusão, por obter alta rentabilidade e espessura controladas dos filmes, e por ser um processo contínuo. O centro de qualquer processo de extrusão é o parafuso ou também chamado rosca da extrusora. Existem vários tipos de perfis de rosca e eles são construídos de acordo com a resina a ser processada. A extrusora convencional possui três seções: seção de alimentação, seção de compressão e seção de bombeamento ou dosagem. A Figura 8 representa o desenho de uma rosca convencional (ABIPLAST, 2014; LEPOUTRE, 2013).

Figura 8: Modelo de rosca convencional de extrusora

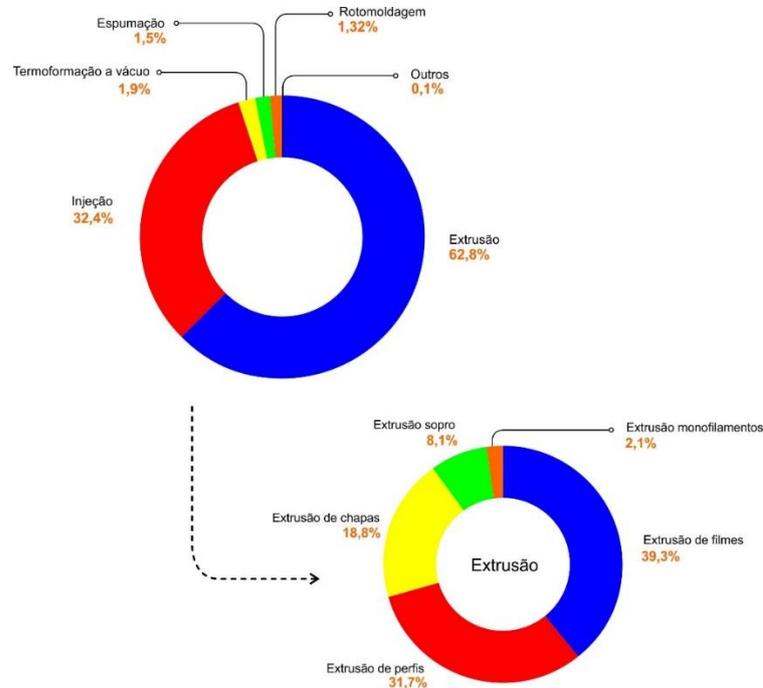


Fonte: Lepoutre, 2013

No Brasil, no ano de 2014, o processo de extrusão respondeu por mais da metade dos processos usados para transformação de polímeros, sendo que deste processo, 39,3% é extrusão de filmes. Na Figura 9 são apresentados os

principais processos de transformação de polímeros e o percentual de extrusão presentes no mercado Brasileiro (ABIPLAST, 2014).

Figura 9: Perfil do processamento de resinas termoplásticas no Brasil (2014)



Fonte: Adaptação de Abiplast, 2014

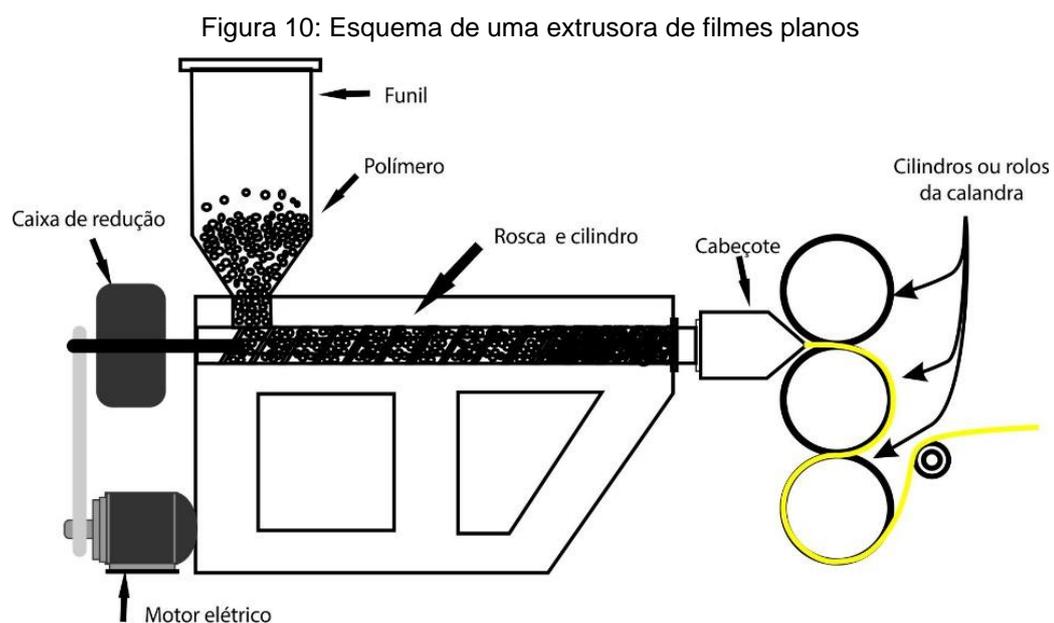
Em geral, o polietileno granulado é alimentado por gravidade, desde o funil de alimentação até a seção de entrada do parafuso que gira dentro de um barril aquecido com resistências. A fricção resultante sobre o material faz com que ele avance no barril sofrendo cisalhamento. A geração de calor de fricção e do calor conduzido dos aquecedores de barril externos faz com que o polímero logo comece a amolecer - isto continua ao longo do parafuso até a fusão completa do polímero. Depois de ser transportado, a massa fundida passa por um conjunto de telas de filtragem suportadas em uma placa perfurada, fluindo pelo adaptador até a matriz de conformação. O conjunto de telas de filtragem e a placa perfurada servem para reter corpos estranhos, conferir a contra pressão necessária a uma boa homogeneização da massa fundida e para quebrar o fluxo helicoidal oriundo da rosca, transformando-o em fluxo laminar. A massa fundida é então forçada através da matriz adotando a forma do canal de fluxo (isto é, uma matriz circular de tubo para filme soprado). A

espessura do filme produzido tende a ser de 20 a 200 μm (LEPOUTRE, 2013; PÉREZ-LEPE; MARTÍNEZ-BOZA, 2003).

3.5.1 Processo de Extrusão de Filmes Planos

Após ser processado pela extrusora o polímero flui através de uma matriz plana, de abertura regulável. O filme é resfriado rapidamente, ou por imersão em um tanque de água ou pelo contato com rolos metálicos com resfriamento interno. Rolos de tração estiram o filme e ajustam sua espessura em proporções de até 10:1. O filme é continuamente puxado pelos roletes de tração, até ser bobinado em cilindros (rolos) específicos para esta função (WAGNER; MOUNT; GILES, 2013).

Antes do bobinamento, as laterais do filme, são refiladas para futuro reprocessamento. Esta operação é feita porque as laterais podem ser mais espessas que o restante do filme, ou para determinar a largura desejada para o filme, já que durante a extrusão pode haver variações na largura do extrudado. Quando uma bobina é completada, corta-se transversalmente o filme, troca-se a bobina e enrola-se a extremidade do filme na nova bobina, dando continuidade à produção. Neste processo, diferentemente do processo tubular, que é vertical, a transformação em filme ocorre de modo horizontal, exigindo espaços maiores para a sua instalação. A Figura 10 representa o esquema de uma extrusora de filmes planos.



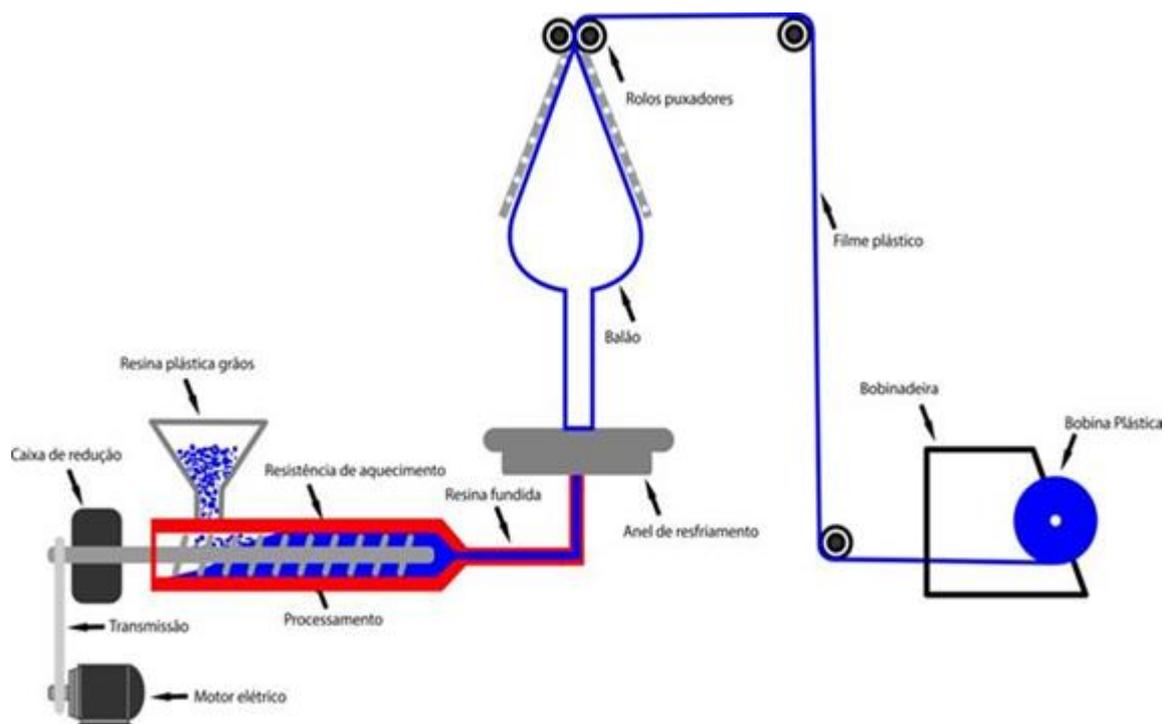
Fonte: Adaptação de Bassel, 2009

3.5.2 Processo de Extrusão de Filmes Tubulares

O filme tubular é obtido pelo processo de extrusão, sendo que para a sua obtenção na forma de filme, a moldagem se dará através de uma matriz anelar, onde o polímero passará em sua forma fundida, proveniente da extrusora que fornece o material homogêneo, à pressão e temperaturas constantes, através de um anel onde será soprado, e posteriormente tracionado por um conjunto de rolos puxadores atribuindo ao polímero a forma de um balão (WAGNER; MOUNT; GILES, 2013).

A forma como o filme é extrusado, estendido e solidificado por arrefecimento, tem influência direta nas propriedades finais como brilho, resistência mecânica e espessura. Na Figura 11 apresenta as partes fundamentais de uma extrusora de filmes tubulares (CANTOR, 2006; MOLEFI; LUYT; KRUPA, 2010).

Figura 11: Esquema do processo de extrusão de filmes tubulares



Fonte: Adaptação de Bassel, 2009

3.6 PROBLEMAS DE PROCESSAMENTO EM FILMES TUBULARES DE PEBD

Os principais problemas na extrusão dos filmes tubulares ocorrem após sua solidificação (linha de névoa). A operação de uma linha de filme tubular é semelhante à extrusão de outros processos em que o polímero que flui da extrusora deve ter a

temperatura e a pressão do fundido uniforme e adequada. Existem muitos fatores que afetam a estabilidade do processo de extrusão de filmes tubulares e muitos devem ser controlados constantemente a fim de obter um produto com características adequadas às várias aplicações do PEBD (CANTOR, 2006). Os principais fatores são:

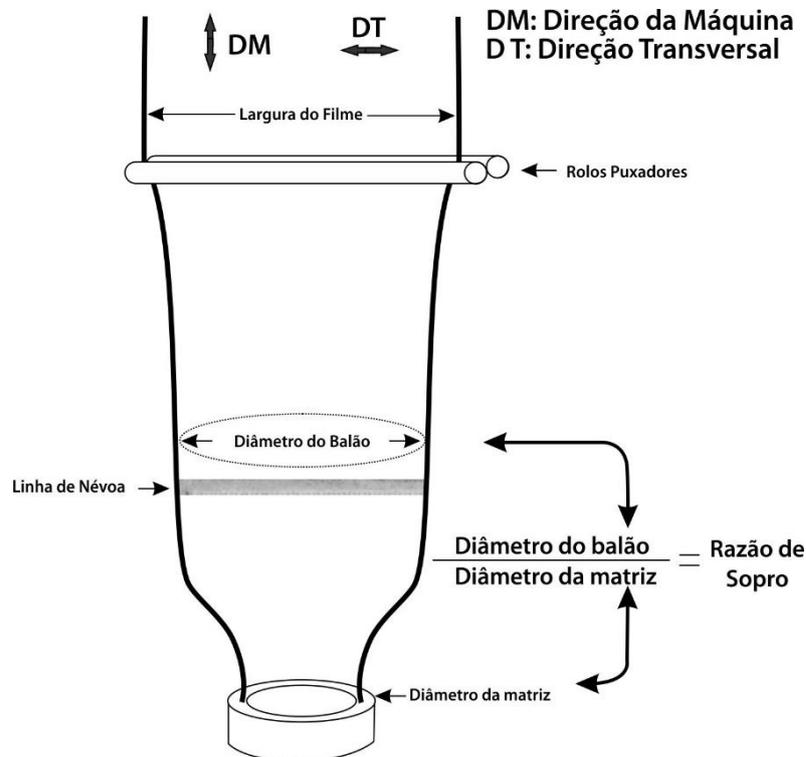
- O resfriamento do balão;
- Estabilidade do balão;
- Altura da linha de névoa;
- Fluxo de ar;
- Temperatura do ar de resfriamento;
- Controle da tensão do filme;
- Altura da torre;
- Temperatura de fusão da resina;
- Capacidade da extrusora.

A orientação das moléculas de polímeros amorfos ou semicristalinos tendem a ser preferencialmente dispostas na direção do maior esforço (direção da máquina) e após a solidificação do fundido estas moléculas permanecem com a orientação inicial, embora ocorra uma leve relaxação. Esta orientação molecular eleva a resistência à tração. Em contrapartida, na direção transversal à preferencial, a resistência à tração é muito inferior. Além disto, a resistência ao impacto também fica muito baixa. Para filmes que exigem boa resistência ao impacto, as orientações precisam ter um bom equilíbrio em ambas direções o que produz filmes de excelentes características físicas e morfológicas (BASSELL, 2009; MOHAMMADI; YOUSEFI; EHSANI, 2012).

As trações impostas ao polímero no processo de extrusão afetam as propriedades do filme obtido. Tensões de cisalhamento originadas do processo e tensões geradas durante a passagem do fundido pela matriz influenciam na morfologia do filme obtido. Tensões de alongação bi-axiais ocorrem após a saída deste fundido na matriz. O processo de recristalização que para polímeros semicristalinos ocorre abaixo da linha de névoa é profundamente afetado pelas tensões bi-axiais decorrentes da passagem do fundido pela matriz (BUTLER, 2012; PATEL; BUTLER, 1994).

Na Figura 12 são apresentados os principais fatores relacionados ao processo de extrusão tubular de filmes.

Figura 12: Principais fatores que influenciam no processo de extrusão tubular por sopro



Fonte: Butler, 2012

3.7 ADITIVAÇÃO EM POLIOLEFINAS

Os polietilenos incorporam normalmente diversos tipos de aditivos, uns presentes desde o estágio da produção, outros introduzidos mais tarde, durante as operações de transformação, com o propósito de melhorarem ou inovarem algumas das suas características. Os diversos tipos de aditivos utilizados em poliolefinas são geralmente classificados de acordo com a sua função específica, considerando-se, nesta óptica, e na presente exposição, os seguintes grupos principais: (DALMOLIN, 2007).

- Estabilizadores térmicos de processamento;
- Estabilizadores anti-UV;
- Modificadores de propriedades superficiais;

- Agentes expansores;
- Agentes ignífugos;
- Cargas

Na Tabela 3 são apresentados os principais aditivos usados em poliolefinas, objetivos, atuação e exemplos (FARIA, 1986).

Tabela 3: Principais aditivos usados em poliolefinas

ADITIVO	OBJETIVO	ATUAÇÃO	EXEMPLOS
1 Estabilizadores Térmicos de Processamento	Interferir no mecanismo de degradação do polímero	Interrompem a reação de propagação combinando-se com radicais livres formados	Antioxidantes ou estabilizadores primários - Aminas aromáticas ou Fenóis
2 Estabilizadores Anti - UV	Absorver a radiação UV sem sofrer decomposição	Desativam grupos químicos ativos absorvedores de radiação	2.1 Absorvedores de UV: Absorvem radiação UV mais rápido que o polímero - 2 hidroxibenzofenona, negro de fumo, TiO2, ZnO 2.2 Quenchers: Dissipam energia das moléculas fotoativas do polímeros na forma de radiação IF - Complexos com Ni 2.3 Captadores de radicais livres: Capturam os radicais formados pela ação da energia UV e transforma em menos nocivos - Aminas estereoquimicamente impedidas
3 Modificadores de propriedades superficiais	Controlar bloqueio, condutividade elétrica e fricção	Migração superficial, dissipação de cargas estáticas geradas	3.1 Deslizantes: Migram para as superfícies diminuindo o coeficiente de atrito - Amidas de ácidos graxos, oleico e esteárico 3.2 Antibloqueio: Aumentam a rugosidade na superfície do filme - Talcos e sílicas 3.3 Antiestático: Diminuem a carga estática superficial - Aminas derivadas ac. fosfórico e polietilenoglicol
4 Agentes expansores	Formar espumas e diminuir a densidade	Liberação de gás que age como expansor gerado por aditivo com intervalo de decomposição bem definido	- Azodicarbonamida: intervalo de decomposição 160°C a 200°C - Paratoluenosulfonil semicarbazida: intervalo de decomposição 210°C a 270°C
5 Agentes ignífugos	Diminuir a instabilidade dos polímeros quando aquecidos	Capturam o radical OH que é o responsável pela propagação da chama nos polímeros	- Brometos e cloretos orgânicos - Talcos e óxidos de antimônio
6 Cargas	Reduzir custos unitários dos produtos ou adicionar uma variação de propriedade	Aumentam a condutividade térmica, o módulo de elasticidade e reduzem a resistência à tração	- Orgânicas: Carbonato de cálcio, talco, mica e sílicio - Inorgânicas: Farinha de cortiça e de madeira

Fonte: Adaptação de Faria, 1986

A alta massa molar média dos polímeros os tornam extremamente viscosos no estado fundido. Esta alta viscosidade dificulta o processamento. Durante o processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis, torna-se necessário melhorar as propriedades dos polímeros adicionando aditivos. O conceito de aditivo, segundo as indústrias produtoras e transformadoras de plásticos, aplica-se a substâncias, de natureza orgânica ou inorgânica, que dispersas por um processo físico numa matriz polimérica, não alteram significativamente a estrutura molecular desta, contribuindo, no entanto, para introduzir modificações específicas nas suas propriedades físico-químicas. Excluem-se deste conceito, os produtos que afetam consideravelmente a estrutura química do polímero, como por exemplo, os compostos de reticulação, e os que apenas intervêm no seu processo de fabricação, sem que nele fique ativamente incorporado, como é o caso dos catalisadores (FARIA, 1986).

Um dos aditivos com maior uso e por isso com maior pesquisa sobre a sua atuação são os auxiliares ou agentes de fluxo. Este aditivo facilita o processo de extrusão revestindo internamente a superfície metálica do equipamento que fica em contato com o polímero fundido. Esta ação melhora o fluxo do fundido e elimina a fratura superficial (PÉREZ-LEPE; MARTÍNEZ-BOZA, 2003).

3.7.1 Uso de Agentes de Fluxo em Filmes Tubulares de PEBD

A mistura de dois ou mais polímeros diferentes juntos possibilita a realização de várias combinações de propriedades do material final, principalmente de uma forma mais rentável do que no caso da síntese de novos polímeros. Portanto, grande atenção é dada à investigação desses sistemas, bem como ao desenvolvimento de materiais específicos a fim de melhorar a processabilidade e as propriedades desejadas do produto final. Blendas destes polietilenos foram estudadas intensivamente nos últimos trinta anos. A maioria dos trabalhos enfatiza que o interesse nas blendas de polietileno se baseia da necessidade de compreender as condições para a segregação e a miscibilidade das fases e de como melhorar suas propriedades específicas quando comparadas com a utilização de um só tipo de polietileno. (MPANZA; LUYT, 2006a)

O estudo de lubrificantes para poliolefinas tem surgido como complemento para aumentar a rentabilidade dos processos de extrusão tubular de filmes. Normalmente, um lubrificante melhora o fluxo de fusão do polímero a ser processado, sem ter uma influência prejudicial sobre as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica desse polímero (DE BONA et al., 2012; HORÁK; FORTELNÝ, 2005; MPANZA; LUYT, 2006a).

3.7.2 Lubrificantes

Para as poliolefinas o uso de agentes de fluxo é devido ao aspecto econômico, uma vez que aumentam as taxas de produção. Outros polímeros como as poliamidas são auto lubrificantes e dispensam seu uso. O PVC responde por mais de 65% do consumo de lubrificantes seguido do poliestireno e poliamidas. Os lubrificantes também são importantes na qualidade superficial dos produtos e auxiliam na dispersão de cargas e pigmentos. Além disso as moléculas de lubrificantes podem ser adsorvidas na superfície das partículas de cargas, impedindo que estas retenham os aditivos estabilizantes resultando assim em uma maior resistência à degradação (TOBERGTE; CURTIS, 2013).

Os lubrificantes são uma classe de aditivos usados na composição de blendas de PEBD para produção de filmes tubulares. São compostos que afetam as propriedades reológicas dos polímeros e reduzem a tendência destes materiais em aderir às superfícies. Lubrificantes comuns são ésteres e aminas de ácidos graxos e ceras de polietileno, carnaúba e monoestearato de glicerol (RETO, 2014).

Nesse contexto, a indústria de plásticos possui interesse na utilização de várias técnicas que podem gerar um aumento de produção. O uso de aditivos como ceras e agentes de fluxo incorporados as blendas poliméricas, tem-se tornado objeto de estudo para a redução de custos a fim de aumentar a competitividade no mercado atual. As ceras abrangem uma ampla gama de substâncias que podem ser orgânicas (animal, vegetal ou mineral) ou sintética. O grupo de cera sintética inclui parafina e cera de polietileno. As parafinas são hidrocarbonetos saturados obtidos a partir do fracionamento do petróleo e geralmente consistem em uma mistura de diferentes

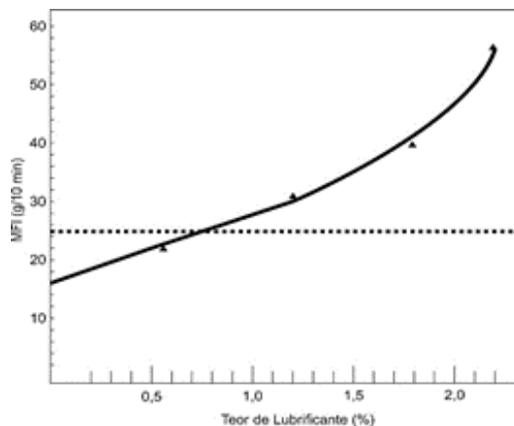
alcanos possuindo entre 18 e 55 átomos de carbono em uma cadeia(RABELLO, 2000).

Os critérios para avaliar o desempenho de um lubrificante podem ser listados como:

- Reduzir a temperatura de processamento ou viscosidade. Normalmente usados na concentração de 0,3 a 3%;
- Estabilidade durante o processamento, evitando descoloração e degradação para não contaminar o material;
- Não afetar de forma negativa as propriedades mecânicas e elétricas;
- Não prejudicar a estabilidade à luz e ao ambiente;
- Não migrar para a superfície o que impediria essa de ser revestida ou impressa;
- Inerte ao contato com alimentos;
- Melhorar o brilho e acabamento superficial;
- Não provocar efeito plastificante;
- Não alterar as propriedades ópticas, como transparência.

A Figura 13 ilustra o efeito do teor de lubrificante (cera de PE oxidado) na fluidez de compósitos de PC com 10% de fibra de vidro. A linha pontilhada representa a fluidez do polímero puro (PORTWAY, 1997).

Figura 13: Efeito do teor de lubrificante no MFI de compósitos de PC



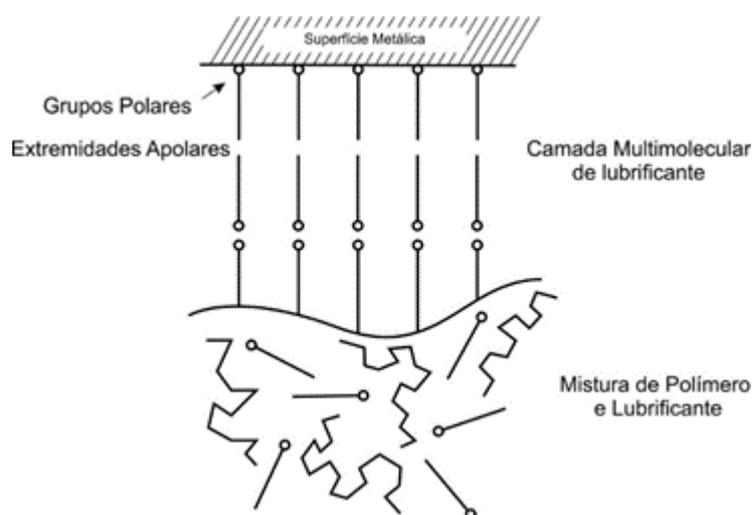
Fonte: Portway, 1997

3.7.3 Mecanismos de Lubrificação

Como já mencionado, o lubrificante reduz a fricção revestindo a superfície das partículas do polímero. Quando o polímero começa a sua fusão, o lubrificante já derretido penetra no polímero. Esta taxa de penetração depende da sua solubilidade no polímero fundido, que é função da sua molécula e da sua polaridade em relação ao polímero. Uma menor interação entre as moléculas do aditivo e o polímero cria um efeito muito bom de movimentação molecular. Esta é a função de um lubrificante interno que reduz o atrito entre as moléculas e melhora o fluxo (RABELLO, 2000).

Durante o cisalhamento no interior da extrusora, as moléculas do lubrificante podem migrar depositando-se nas paredes da máquina formando um filme desmoldante que possibilita o escorregamento do polímero. Assim agem os lubrificantes externos que reduzem o atrito em nível macroscópico entre o polímero e o metal da máquina. Os lubrificantes externos são substâncias com muito pouca solubilidade no polímero; eles liberam parcialmente sua massa, criando uma camada de separação entre o polímero e a superfície metálica da máquina de processamento. Acredita-se que a extremidade polar das moléculas de lubrificantes é fortemente adsorvida na superfície metálica de modo a formar uma camada estacionária de moléculas lubrificantes que então iniciam a formação de uma camada multimolecular como mostrado na Figura 14. (DAOUST, 2003).

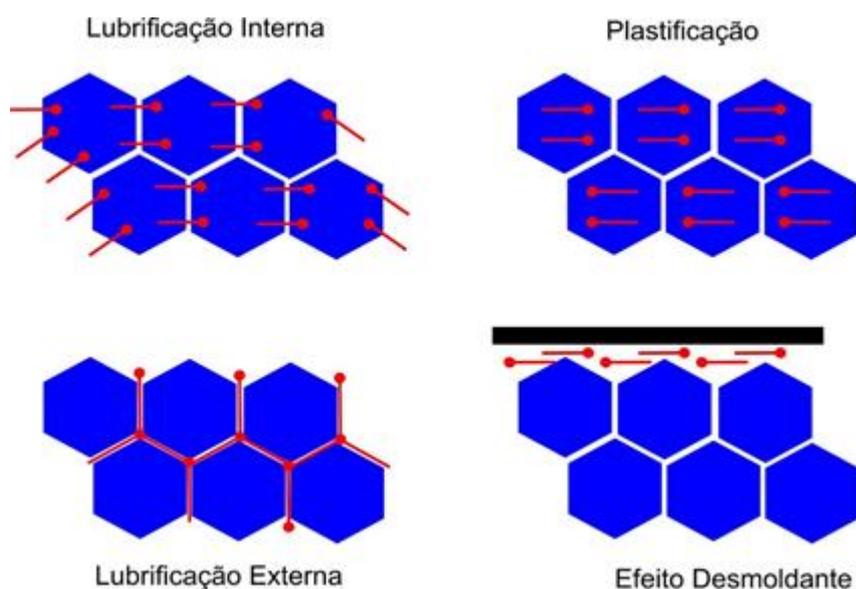
Figura 14: Mecanismo de atuação dos lubrificantes dentro de uma extrusora



Fonte: Daoust, 2003

É essencial considerar que a atuação de uma substância como lubrificante depende do tipo de polímero a que está sendo adicionada. Um exemplo é o monoestearato de glicerol que é um lubrificante polar e razoavelmente solúvel no PVC onde sua atuação é interna ao passo que é lubrificante externo em poliolefinas apolares. Por outro lado, parafinas como cera de polietileno são lubrificantes externos ao PVC, pois possuem compatibilidade muito limitada e são excelentes lubrificantes para as poliolefinas pois atuam internamente (GABOARDI; GRAC; CALIL, 2007). Na Figura 15 apresenta-se as diversas formas de atuação de componentes lubrificantes. O segredo de um processamento eficiente consiste em se encontrar um lubrificante correto para um determinado polímero e uma máquina de processamento que forneça a razão correta entre lubrificação interna e externa (ambas importantes) na concentração ideal (RABELLO, 2000; RIEDEL, 1993) .

Figura 15: Interação dos lubrificantes e polímeros



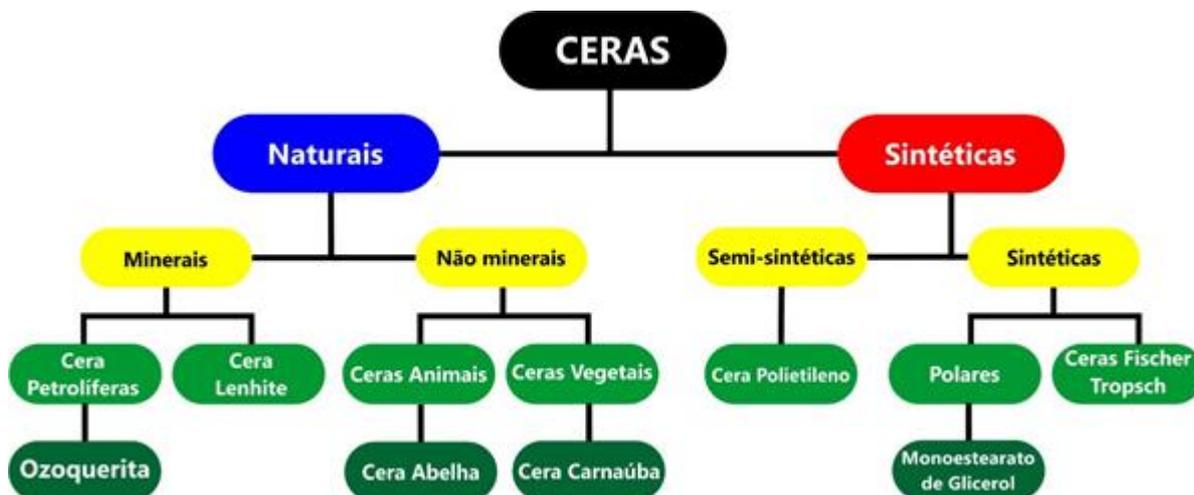
Fonte: Adaptação de Riedel, 1993

3.8 CERAS

Por definição, ceras são grupos de substâncias com brilho característico, de fácil fusão, insolúveis em água e solúveis em muitos solventes orgânicos, pois na sua maioria são álcoois com um número elevado de carbono que reagiram com ácido dando origem a ésteres. Podem ser naturais ou sintéticas. As naturais podem ter origem animal, vegetal ou mineral sendo de composição variável, embora tenha

geralmente álcoois de elevado massa molar livres ou esterificados, e também hidrocarbonetos superiores. As sintéticas dividem-se em semissintéticas e sintéticas (HE; SETTERWALL, 2002). Na Figura 16 apresenta-se um organograma geral das ceras.

Figura 16: Organograma geral dos tipos de ceras



Fonte: Adaptado de Instruments, 2017

3.8.1 Ceras Naturais

As ceras naturais podem conter hidrocarbonetos não substituídos, tais como alcanos superiores, mas também podem incluir vários tipos de compostos de cadeia longa, tais como ácidos graxos, álcool graxo primário e secundário, cetonas e aldeídos. Elas também podem conter ésteres de ácidos graxos e de álcoois graxos. Dividem-se em minerais e não minerais sendo desta última classificação as mais conhecidas (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

3.8.2 Cera de Origem Animal

Um dos principais exemplos deste tipo de cera é a de abelha, obtida nos painéis onde são secretadas por este inseto para construir a armação de sua colmeia. Basicamente é composta por 72% de ésteres, 13,5% de ácidos livres e 12,5% de hidrocarbonetos, sendo que o principal constituinte dessa cera é o palmitato de merissila. Possui coloração amarelada, ponto de fusão em torno de 65°C, solúvel em

álcool, benzeno, clorofórmio, bissulfeto de carbono e éter. Muito usada para fabricar velas, cera de sapatos e produção de pomadas (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

3.8.3 Ceras de Origem Vegetal

São provenientes das secreções das plantas que por meio de um verniz cobre os poros e outros órgãos de certas plantas tropicais, impedindo a evaporação da água. Um exemplo clássico é a cera de carnaúba, obtida da planta de mesmo nome que possui coloração amarelada, insolúvel em água, solúvel em éter e álcool e pode ser usada como substituto da cera de abelha (RAMOS; DUARTE; FILHO, 2017).

3.8.3.1 Cera de Carnaúba

A cera de carnaúba é uma cera vegetal de origem brasileira que possui como característica ser dura e quebradiça, quando comparada às demais. Possui uma temperatura de fusão entre 80 e 87°C com coloração amarelada e odor característico. Esta cera se forma nas folhas e frutos das palmeiras de carnaúba (*Copernicia cerifera*). Sua massa molar varia de 300-550 g/mol e depende da planta de onde é extraída. Sua composição química consiste em aproximadamente 82-85% de alquil ésteres de ácidos graxos alifáticos e aromáticos (principalmente o ceril palmitato $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$) 10-12% de álcoois livres, 5-7% de ácidos graxos livres, 0,3- 1% de hidrocarbonetos e 0,4-0,5% de outros componentes (B. ELVERS, S. HAWKINS, 1996; OURIQUE; CRUZ; ZORZI, 2015; WARTH, 1996).

Esta cera possui uma ampla gama de aplicações em produtos como confeitarias, tintas e cosméticos. No entanto, é frágil no estado nativo e em temperatura ambiente é a cera comercial de ocorrência natural mais difícil. A cera de carnaúba que atua como lubrificante interno em poliolefinas age aumentando a mobilidade entre as cadeias. Sendo um produto de origem natural, a cera de carnaúba possui muitos componentes (ésteres, ácidos e álcoois, entre outros) e a interação deles com as poliolefinas ainda não é bem conhecida. Na Figura 17 apresenta-se a estrutura molecular da cera de carnaúba (ZHANG et al., 2016).

Figura 17: Estrutura molecular da cera de Carnaúba



Fonte: Bleyan, Svoboda, 2015

Estudos recentes para injeção de polímeros indicam que a adição de cera de carnaúba aumenta a viscosidade do fundido. Este ganho melhora o preenchimento dos moldes, reduz as perdas por falhas e acelera a produção o que mostra o potencial desta cera como aditivo para polímeros. Outros estudos com a fibra da carnaúba mostraram a capacidade deste material quanto à sua alta decomposição térmica, o que torna compatível sua combinação com muitos termoplásticos (BLEYAN; SVOBODA; HAUSNEROVA, 2015; KARATAS et al., 2004; MELO et al., 2012).

3.8.4 Ceras de Origem Mineral

Compreendem as substâncias iguais as ceras vegetais, porém são produtos derivados da destilação do petróleo como a parafina e a ozoquerita que é uma cera proveniente da evaporação do petróleo muito usada na fabricação de cosméticos e velas (AKISHINO; CERQUEIRA, 2016).

3.9 Ceras Sintéticas

Ceras sintéticas são os hidrocarbonetos de cadeia longa (alcanos ou parafinas) que não possuem grupos funcionais substituídos. As ceras são o grupo mais importante para uma série de aplicações e podem ser subdivididas em homopolímeros e copolímeros. As primeiras ceras sintéticas no mercado são as ceras Fischer-Tropsch. Seguem-se de perto outras ceras de homopolímeros, como polietilenos (PEBD, polietileno de baixa densidade e PEAD, polietileno de alta densidade) e ceras de polipropileno. Além da polimerização, também pode ser usada a despolimerização dos polímeros de alta massa molar (especialmente no caso de

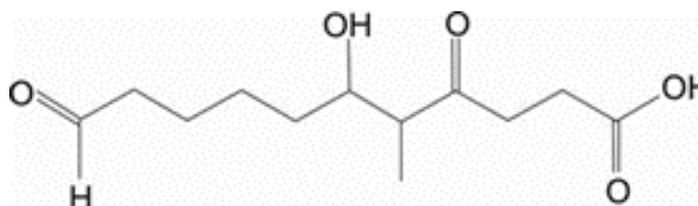
polipropileno) para a produção desses materiais. As ceras de copolímeros baseadas em etileno-vinil acetato (EVA) e ácido etileno-acrílico (EAA) são bem conhecidas em formulações de tintas, especialmente em sistemas metálicos (CIESIŃSKA; LISZYŃSKA; ZIELIŃSKI, 2016; FREUND et al., 1982).

3.9.1 Cera de Polietileno

A oxidação controlada de polietilenos de baixa massa molecular leva à formação de uma classe interessante de produtos, referido como ceras de polietileno oxidado. Recentemente encontraram ampla aplicação como aditivos na indústria transformadora de poliolefinas atuando como agente de fluxo e dispersante de pigmentos. A cera é um composto de polietileno (PE) de baixa massa molecular fabricado por polimerização direta, uma técnica desenvolvida pela Mitsui Chemicals, Inc. As principais características desta cera são: a baixa temperatura de fusão (menor do que 150° C); baixa viscosidade após a fusão; excelente resistência ao calor e estabilidade térmica; excelente resistência química e propriedades de isolamento elétrico; boa afinidade com polímeros polares, produtos químicos inorgânicos e metais e de fácil pulverização (FREUND et al., 1982).

Tanto a cera como o polímero de polietileno é formado a partir do monômero etileno. A diferença entre o polímero e a cera é o número de unidades repetidas no monômero de etileno, que afeta diretamente a massa molar. A cera de polietileno pode ter uma massa molar entre 200 e 1000 g / mol, enquanto que a massa molar do polímero está entre 10 000 e 6000 000 g / mol. O aspecto mais comum deste material quando adicionado como aditivo na produção de PEBD é escamas ou lentilhas (BRODY; STRUPINSKY; KLINE, 2001; SEARCH; SIMON; GURKE, 1998). Na Figura 18 apresenta-se a estrutura molecular da cera de polietileno oxidada.

Figura 18: Estrutura molecular da cera de polietileno oxidada



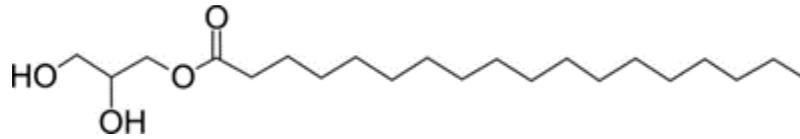
Fonte: Pubchem, 2017

Dentre as possíveis influências da cera de polietileno em uma mistura com polietileno de baixa densidade, pode-se prever um aumento na cristalinidade, o que conseqüentemente melhora alguma das propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade. Ainda não está claro como a presença de cera influencia o comportamento de cristalização do polietileno (MTSHALI; KRUPA; LUYT, 2001). Djokovic *et al.* (2003) investigou o processo térmico, mecânico e propriedades viscoelásticas das misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e cera oxidada cujos resultados mostraram que a mistura de PEBD com pequenas concentrações de cera (até 10% em peso) podem obter melhoras nas suas propriedades físicas. A co-cristalização de cadeias de PE e cadeias de cera pode aumentar a cristalinidade da mistura. Isto gera um aumento de mais de 50°C na estabilidade térmica aumentando o módulo de elasticidade e o rendimento. No entanto, em misturas com maiores concentrações de cera, ocorre separação de fase cristalina. Este efeito, bem como a presença de cadeias de cera curtas na fração amorfa, induz a deterioração das propriedades térmicas e mecânicas (DJOKOVIĆ; MTSHALI; LUYT, 2003; SPERBER; KAMINSKY; GEIBLER, 2005).

3.9.2 Monoestearato de Glicerol

O monoestearato de glicerol é um éster de glicol de ácidos graxos saturados, atuante nos mercados de tintas, ceras, aglutinante para defensivos agrícolas, plásticos, etc. Atua como lubrificante, antiestático e antibloqueio na composição com polietileno de baixa densidade. É obtido a partir de uma reação química da glicerina (animal ou vegetal) com os ácidos graxos produzindo ésteres mono, di- e tri-substituídos. A parte monoéster atua como antiestática. Resistente ao calor, mas menos eficiente que aminas de ácidos graxos o MSG (monoestearato de glicerol) é somente recomendado para desempenho antiestático de curto prazo (1-2 meses) em polietilenos e polipropilenos. Apresenta-se normalmente na forma flocada ou em pó, com aparência de um sólido ceroso de cor branca e odor característico e com massa molar de aproximadamente 358,57g/mol. (SHAH; PARADKAR, 2007). Na Figura 19 apresenta-se a estrutura molecular do monoestearato de glicerol.

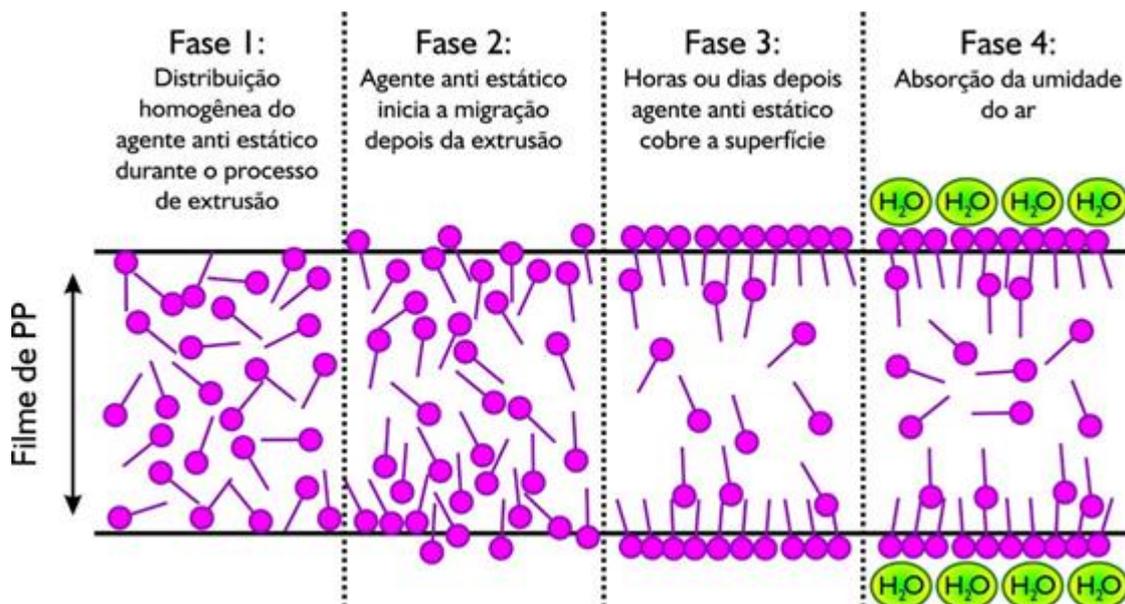
Figura 19: Estrutura molecular do monoestearato de glicerol



Fonte: Shah e Paradkar, 2007

Todos os antiestáticos químicos internos tradicionais são aditivos migratórios, que são ainda divididos em tipos: aniônicos, catiônicos (ou apenas iônicos) e não iônicos. Os antiestáticos iônicos são recomendados para sistemas de resina polar, como o PVC. Geralmente, os antiestáticos iônicos não são recomendados para o polietileno devido a uma baixa estabilidade ao calor inerente. Antiestáticos não iônicos são compostos orgânicos formados de uma porção hidrofílica e uma parte hidrofóbica. O composto migra para a superfície do substrato e, através de ligação de hidrogênio com água atmosférica, cria uma camada microscópica de água na superfície. Os antiestáticos químicos são portanto, dependentes da umidade atmosférica para o seu mecanismo dissipar a carga estática (PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010; SEKII et al., 2002). A Figura 20 ilustra esse comportamento em um filme de polipropileno.

Figura 20: Esquema da migração do monoestearato de glicerol em filme de polipropileno



Fonte: Indibay, 2015

Após a migração para a superfície, os antiestáticos interagem com umidade atmosférica formando uma camada microscópica de água na superfície do substrato. Esta camada de água é mantida por ligações de hidrogênio. À medida que a umidade relativa muda, a camada de água na superfície do substrato também modifica. Com baixa umidade, menos umidade está disponível para formar ligações de hidrogênio com o antiestático do que está disponível com maior umidade (SHAH; PARADKAR, 2007).

Os filmes poliméricos de PEBD para aplicações em embalagens, normalmente requerem um baixo coeficiente de atrito (COF). Este requisito é ditado pela necessidade de o filme funcionar corretamente nos equipamentos de embalagem usados por processadores de alimentos e outros embaladores. Por exemplo, como no caso do equipamento de selagem de preenchimento vertical (VFFS), os requisitos típicos do filme são um COF de filme inferior a 0,3. Além de funcionar como agente antiestático, o mono estearato de glicerol – MSG, também melhora o coeficiente de atrito dos filmes produzidos, ou seja, a capacidade de uma película deslizar satisfatoriamente em superfícies a temperatura ambiente. Apenas uma pequena quantidade deste aditivo (1-2%) em massa em uma mistura com PEBD é suficiente para se obter bons resultados (LARRY B MCALLISTER, 2003; LEE, 1993; LIU; YI; FENG, 2001).

Os produtores de filme polimérico operam com o princípio de que a molécula de cera é de uma massa molar mais baixa do que o polímero hospedeiro e, portanto, geralmente mais móvel. Quando o polímero hospedeiro está em estado fundido (durante a extrusão), as ceras podem migrar mais livremente através do polímero do que quando este está em estado sólido. A taxa de difusão para migração de superfície é a "taxa de floração". A taxa de floração é influenciada não só pelos pesos moleculares relativos do polímero de cera e hospedeiro, mas também pelo nível de saturação da cadeia de hidrocarbonetos da cera e pela polaridade do polímero hospedeiro (BERTA, 1999; LARRY B MCALLISTER, 2003).

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os materiais usados nesta pesquisa e suas especificações são descritos na Tabela 4. A Figura 21 apresenta as imagens das ceras usadas.

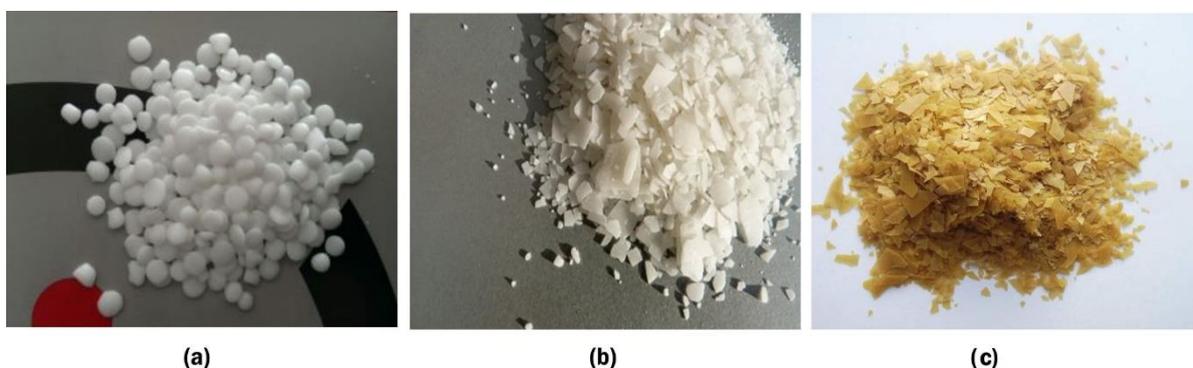
Tabela 4: Características dos materiais utilizados

MATERIAL	FABRICANTE	SIMBOLOGIA	DENSIDADE ^a (g/cm ³)	IF ^b (190°C/2,16kg)	APARÊNCIA FÍSICA
PEBD TX7003	Braskem	PE	0,92	0,27	Cor branca em formato de grânulos
Cera Polietileno	MEGH	PE - CP	0,93		Cor branca em formato de lentilhas
Cera Monoestearato Glicerol	EMFAL	PE - CM	0,91		Cor amarelada em formato de escamas
Cera Carnaúba	Quimidrol	PE - CC	0,99		Cor alaranjada em formato de escamas

^bASTM 1238

^aASTM 792

Figura 21: Aspectos físicos das ceras (a) cera de polietileno (b) cera monoestearato de glicerol (c) cera de carnaúba



4.2 METODOLOGIA

As etapas usadas para preparação das misturas, extrusão e caracterização dos filmes processados são apresentadas no fluxograma experimental mostrado na Figura 22.

Figura 22: Fluxograma do procedimento experimental do trabalho



4.2.1 Preparação das misturas

As misturas polietileno/cera foram preparadas de forma mecânica com agitação manual usando as seguintes formulações em percentual: 100/0(controle) | 99,5/0,5 | 99/1 | 98/2 | 96/4 m/m. Para cada tipo de cera, foi preparado uma batelada de 2,5kg de mistura por percentual. Na Tabela 5 é apresentada as composições das amostras estudadas.

Tabela 5: Composição das amostras avaliadas

AMOSTRA	PE	PE-CP				PE-CM				PE-CC			
	100%	0,5%	1,0%	2,0%	4,0%	0,5%	1,0%	2,0%	4,0%	0,5%	1,0%	2,0%	4,0%
PE	100	99,5	99,0	98,0	96,0	99,5	99,0	98,0	96,0	99,5	99,0	98,0	96,0
PE-CP	-	0,5	1,0	2,0	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
PE-CM	-	-	-	-	-	0,5	1,0	2,0	4,0	-	-	-	-
PE-CC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1,0	2,0	4,0

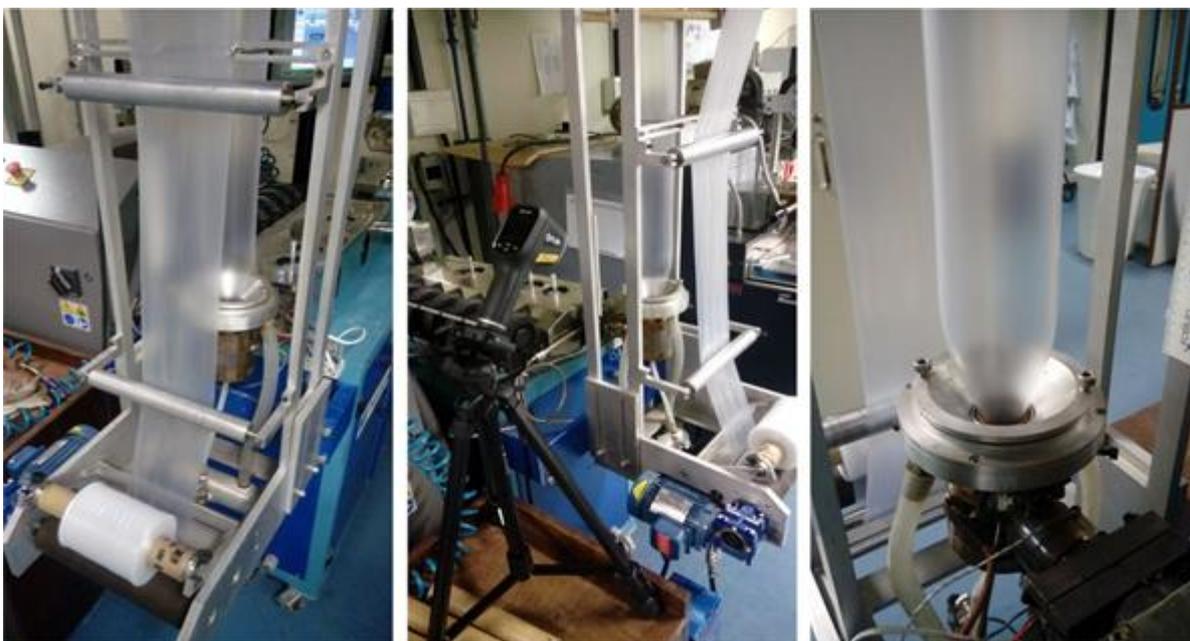
4.2.2 Obtenção dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão tubular em uma extrusora dupla rosca modelo AX plásticos co-rotante L/D 30:1 com diâmetro de matriz de 31,5mm, abertura do lábio de 1mm e oito zonas de aquecimento. A torre não possuía regulagem de altura, e cabeçote fixo sem distribuição do fluxo giratório.

O ar de resfriamento do anel de ar foi obtido pelo sistema de ar comprimido do laboratório.

As oito zonas de aquecimento possuíam refrigeração controlada por ventoinhas independentes, exceto o cabeçote e troca telas. O motor principal possui acoplamento elástico junto ao eixo do redutor, evitando perda por deslizamento quando de uma transmissão por correias. O equipamento possui refrigeração de água junto a primeira zona de aquecimento para evitar fusão do polímero. A alimentação do polímero é feita por alimentador controlado eletronicamente. A Figura 23 mostra a extrusora utilizada neste estudo feito no laboratório de materiais poliméricos (LAPOL-UFRGS).

Figura 23: Extrusora usada na produção dos filmes tubulares



Como rotina operacional adotou-se:

- Medição de espessura do filme em uma das extremidades (na descida da torre para a bobinadeira), sempre no mesmo ponto;
- Produção fixa da extrusora, com rotação de 150 RPM;
- Rotação do arraste fixo em 11 RPM;
- Perfil constante de temperaturas da extrusora e do cabeçote/matriz;
- Fluxo de ar constante no anel de ar;

- Medição de termografia a cada 50mm começando logo na saída do material fundido na matriz.

4.2.3 Parâmetros de processamento

As condições de processamento (perfis de temperatura, velocidade do alimentador, velocidade do puxador e bobinador, velocidade da rosca, diâmetro da matriz) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de processamento dos filmes tubulares de PEBD com diferentes teores de cera (CP, CM, CC)

Parâmetro	Controle	PE/0,5	PE/1,0	PE/2,0	PE/4,0
Proporção resina/cera (%)	100/0	99,5/0,5	99,0/1,0	98,0/2,0	96,0/4,0
Velocidade rosca (RPM)	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
Velocidade Puxador (RPM)	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Velocidade Bobinador (RPM)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Velocidade Alimentador (RPM)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Diâmetro da Matriz (mm)	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5
Perfil de Temperatura (°C)	150/170/170/170/175 175/175/180/200	150/170/170/170/175 175/175/180/200	150/170/170/170/175 175/175/180/200	150/170/170/170/175 175/175/180/200	150/170/170/170/175 175/175/180/200

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES TUBULARES

Os filmes tubulares obtidos foram caracterizados através de ensaios físicos, ópticos, químicos, térmicos, reológicos e mecânicos.

4.3.1 Ensaios Físicos

As propriedades físicas foram obtidas através da análise de medição de largura e espessura dos filmes processados.

4.3.1.1 Ensaio de medição de largura e espessura

As medições de largura e de espessura dos filmes tubulares realizaram-se de acordo com a norma ASTM D6988-08. As espessuras dos filmes foram medidas em oito pontos ao longo do perímetro dos filmes tubulares, utilizando o medidor de espessura marca Mitutoyo modelo no. 7301. As amostras foram previamente

aconditionadas a temperatura ambiente. Os valores das espessuras dos filmes nos oito pontos são plotados em gráficos tipo radar.

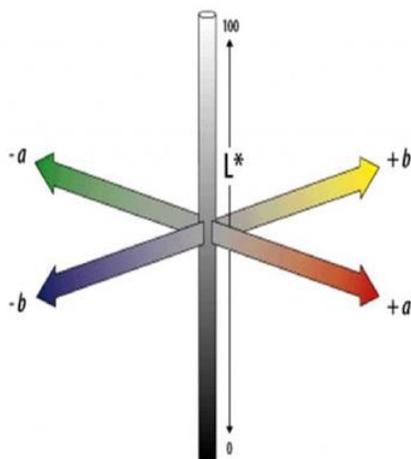
Em todos os filmes a distribuição da espessura experimental da amostra é demonstrada pela linha na cor azul. A cor vermelha representa limite superior (5%) de especificação (LSE), a cor verde representa o valor médio de especificação (LME) e a cor laranja o limite inferior (5%) de verificação (LIE).

4.3.2 Ensaio Ópticos

A cor dos filmes tubulares obtidos com a mistura de ceras, foi avaliada com um colorímetro portátil da marca BYK. Foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^* , valor de 0 a 100, quanto maior L mais claro o objeto), coordenada a^* (conteúdo de vermelho a^+ a verde a^-) e coordenada b^* (conteúdo de amarelo b^+ a azul b^-). A Figura 24 apresenta uma representação das cores CIELAB. As propriedades de brilho das amostras também foram avaliadas. As medidas foram feitas utilizando-se fundo branco, e os resultados apresentados são a média de três amostras.

As opacidades dos filmes foram dadas em valores percentuais (%), sendo que o brilho não tem unidade de medida específica, sendo considerado como uB (unidade de Brilho). A análise de brilho foi realizada a 60° . As análises foram baseadas nas normas ASTM D1746 – 03 para a transparência, ASTM D 1003 - 00 para a opacidade e ASTM D 2457 - 97 para o brilho.

Figura 24: Representação das cores CIELAB.



4.3.3 Ensaio Químicos

4.3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para avaliar a estrutura química dos filmes processados e a influência das ceras, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier usando o equipamento Perkin-Elmer Frontier com o acessório ATR (FTIR-ATR). Para a análise, foram cortadas amostras de filmes das diferentes formulações, sendo as leituras feitas por transmitância no intervalo de 4000-650 cm^{-1} , 30 scans, à temperatura ambiente, de acordo com a ASTM E 1252.

4.3.4 Ensaio Térmicos

4.3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada no equipamento Q1000 da TA Instruments, segundo ASTM 3418. Amostras de 5 a 6 mg são pesadas e colocadas no equipamento. A amostra foi submetida a uma temperatura de 20°C a 200°C com uma taxa de 10°C/min, mantendo-se uma isoterma a 200°C por 5 minutos. Após, a amostra foi resfriada à taxa de 10°C/min de 200 a -20°C, mantendo uma isoterma durante 5 min. Após este período, é aquecido novamente a uma taxa de 10°C/min até atingir 200°C. A segunda rampa de aquecimento é realizada para eliminar qualquer história térmica da amostra, fazendo com que o resultado esteja associado somente às propriedades morfológicas e estruturais do polietileno. Também foi calculado o grau de cristalinidade pela equação: $X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \%$, onde ΔH_f é o calor de fusão da amostra e ΔH_f^0 o calor de fusão do polímero 100% cristalino (286,18 J/g) Peacock, 2000.

4.3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite acompanhar a estabilidade térmica da amostra aditivada com cera através da perda de massa devido à elevação de temperatura ou com o tempo de análise. Foi utilizado o equipamento termogravimétrico modelo 2050 da TA *instruments*, em uma faixa de temperatura de

25°C a 1000° C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de N₂, conforme ASTM E-1131.

4.3.4.3 Termografia

Outra análise importante foi a avaliação da distribuição de temperaturas no filme desde a saída da matriz até após a linha de névoa (na direção da máquina e no perímetro do balão). Para a realização do ensaio foi utilizado um termovisor de marca Flir modelo TA 165. Esta análise termográfica permite determinar a região da linha de névoa, e desta maneira sua altura, e também correlacionar às distribuições de temperatura à influência das ceras usadas no processo. Esta análise foi efetuada a cada 50mm começando logo na saída do material fundido na matriz até o limite máximo de 250mm.

O termovisor TA 165 é uma câmera de mão projetada para capturar imagens para fins de manutenção preditiva, além de verificar, identificar e solucionar problemas de equipamentos. Ele produz imagens visuais e térmicas que são apresentadas em um visor de 176 x 220 mm com uma resolução de 4800 pixels. As imagens térmicas e visuais exibidas no visor de cristal líquido do termovisor podem ser salvas em um cartão de memória SD. A transferência de imagens para um computador é realizada retirando-se o cartão de memória SD e conectando-o ao computador por meio de um leitor de cartão incluído. O programa SmartView® está incluído para análise e geração de relatórios das imagens salvas.

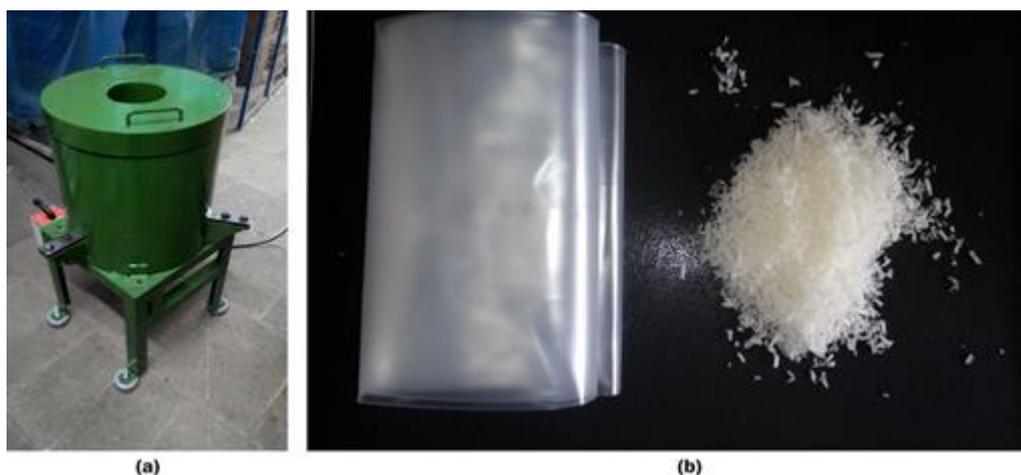
4.3.5 Ensaio Reológicos

4.3.5.1 Preparação das amostras para ensaio reológico

As análises reológicas dos filmes processados com as ceras foram determinadas via MFI (índice de fluidez). Os filmes foram previamente aglutinados a fim de aumentar sua densidade aparente e assim facilitar a realização do ensaio da determinação de índice de fluidez no plastômetro. A aglutinação dos filmes foi feita em um aglutinador marca RS plásticos com motor de 5 CV e capacidade volumétrica de 50 Kg. A quantidade de cada amostra processada foi de aproximadamente 2,5

kg. Os filmes foram moídos por 30 minutos sendo que após este tempo foi adicionado 300ml de água para refrigeração e aglutinação do polímero. Mais 10 minutos foram adicionados para evaporação da água e secagem. Com este processo, a aglutinação dos filmes foi determinante para os testes reológicos via MFI. A aparência dos filmes antes e após processamento e o aparelho utilizado para aglutinação são observados na Figura 25.

Figura 25: Imagens do equipamento (a) aglutinador e do filme tubular e aglutinado(b)



4.3.5.2 Índice de Fluidez

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 cilindro, 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 escoe 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.

4.3.6 Ensaio Mecânicos

Para avaliação da influência da presença do teor de cera nos filmes de PEBD nas propriedades mecânicas, foram realizados os ensaios mecânicos de tração e *ultimate strength* (selagem a frio).

4.3.6.1 Tração

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D882 e os filmes foram testados pelo ensaio mecânico de tração utilizando-se uma máquina de tração universal INSTRON modelo 3367, com filme em orientação na direção da máquina - DM e na direção transversal - DT, com célula de carga de 1kN, e velocidade de ensaio de 500mm/min. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição de cera.

4.3.6.2 *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 (Figura 26). Nesta técnica, após a etapa de selagem e antes do estiramento, os filmes são resfriados por 22 s. A amostra é então 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 10 em 10°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 tiras de poliéster são utilizadas para evitar adesão da amostra nas barras de selagem.

Figura 26: Equipamento EB Laboratory Heat Sealer da Theller utilizado no ensaio



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a pesquisa, que estão divididos em propriedades físicas, ópticas, químicas, térmicas, reológicas e mecânicas. A discussão é realizada mediante análise crítica dos resultados apresentados na forma de figuras ou tabelas e com fundamentação em literatura científica.

5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES

5.1.1 Influência do Processamento nas Propriedades Físicas

Na Tabela 7 são apresentadas as propriedades físicas dos filmes (amostra controle com 100% de PEBD e as aditivadas com as ceras de polietileno, monoestearato e carnaúba nos teores de 0,5% | 1,0% | 2,0% | 4,0% respectivamente) obtidos no processo de extrusão tubular.

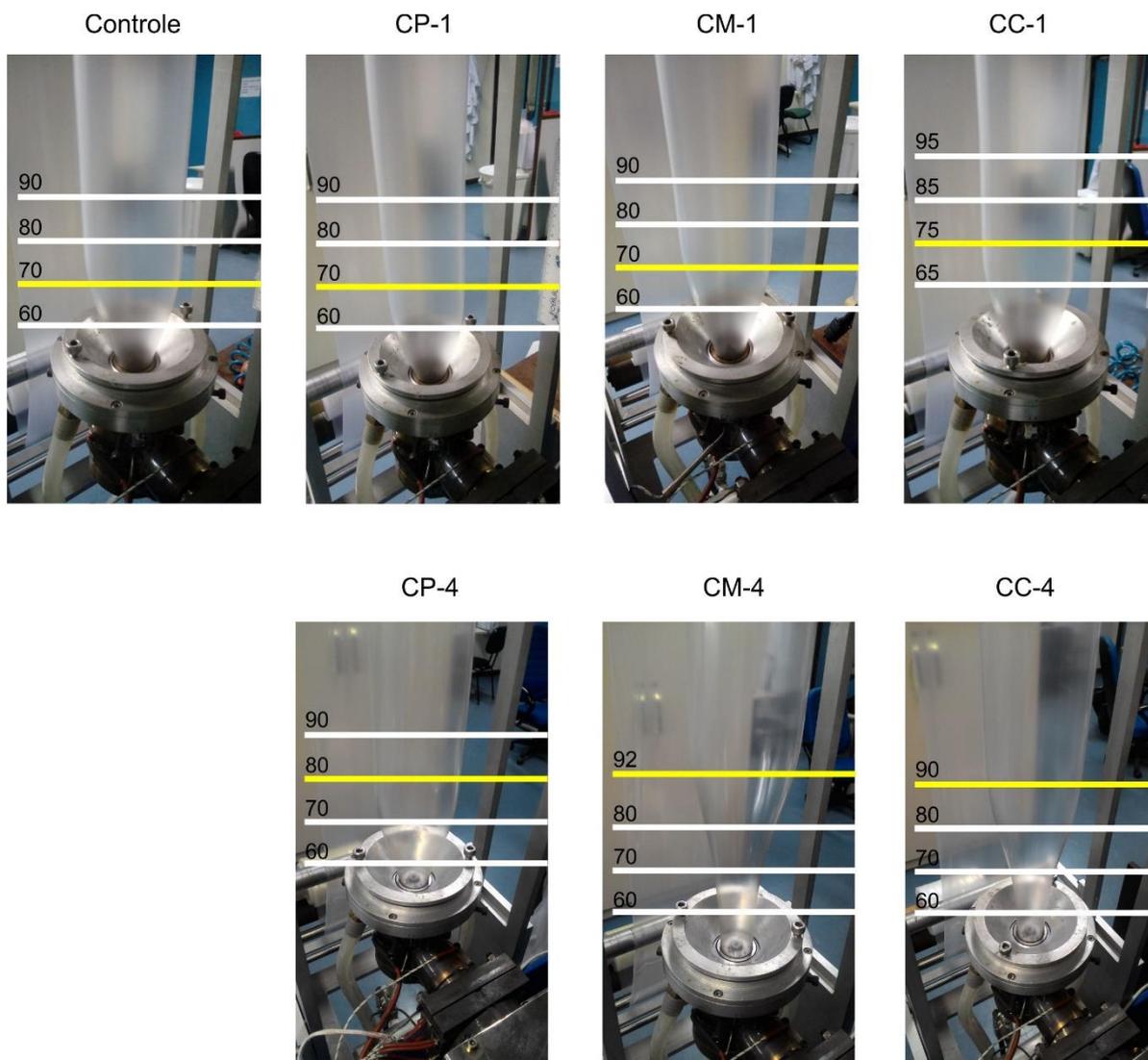
Tabela 7: Propriedades físicas dos filmes obtidos no processo de extrusão tubular

Parâmetros	PE	PE-CP				PE-CM				PE-CC			
	100%	99,5/0,5	99/1,0	98/2,0	96/4,0	99,5/0,5	99/1,0	98/2,0	96/4,0	99,5/0,5	99/1,0	98/2,0	96/4,0
Pressão de Massa(bar)	90	88	84	79	70	88	85	80	76	86	83	78	76
Temperatura de Massa(°C)	215	215	213	214	215	215	213	213	215	216	214	214	214
Espessura Filme (micras)	100	100	110	110	100	110	110	100	100	100	100	110	100
Diâmetro do Balão (mm)	78	82,4	81	82	78	80	84	81	86	79	84	84	88
Razão de Sopros	2,45	2,60	2,57	2,60	2,45	2,55	2,67	2,6	2,75	2,50	2,68	2,68	2,8
Produção (g/h)	1837	1974	2040	1832	1521	2070	2025	2043	2127	1945	1985	1933	1917
Largura do Filme (mm)	120	130	127	129	122	126	131	128	135	124	132	130	138
Altura Linha de Névoa (mm)	70	70	70	80	80	70	70	85	92	75	75	90	90

Observa-se que a incorporação das ceras ao polietileno de baixa densidade altera a produção final quando comparado a amostra sem as ceras. Outro parâmetro de processamento que também é influenciado pela adição das ceras é a altura da

linha de névoa. Na Figura 27 são apresentadas as imagens dos filmes com adição de 1% e 4% das ceras ao polietileno onde observa-se o aumento da linha de névoa e consequentemente o aumento da largura do filme.

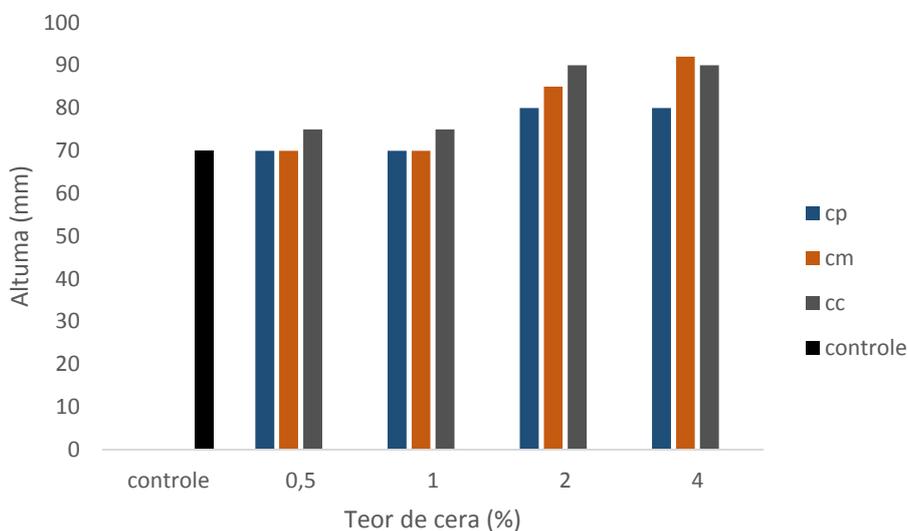
Figura 27: Imagens dos filmes na saída da matriz com adição de 1% e 4% das ceras usadas



As propriedades obtidas em um filme não são apenas resultados das características presentes no polímero utilizado, mas estão relacionadas à esforços mecânicos que o material é submetido ao passar pela matriz da extrusora. A taxa de resfriamento afeta a nucleação e cristalinidade do polímero, influenciando na orientação molecular do filme formado (PIVA, 2014). Verifica-se que a altura da linha de névoa, (ponto onde há a solidificação do material polimérico) varia em função do

teor e tipo de cera usada. Na Figura 28 são apresentadas as variações da altura da linha de névoa com e sem as adições das ceras.

Figura 28: Altura da linha de névoa das amostras em função da adição das ceras



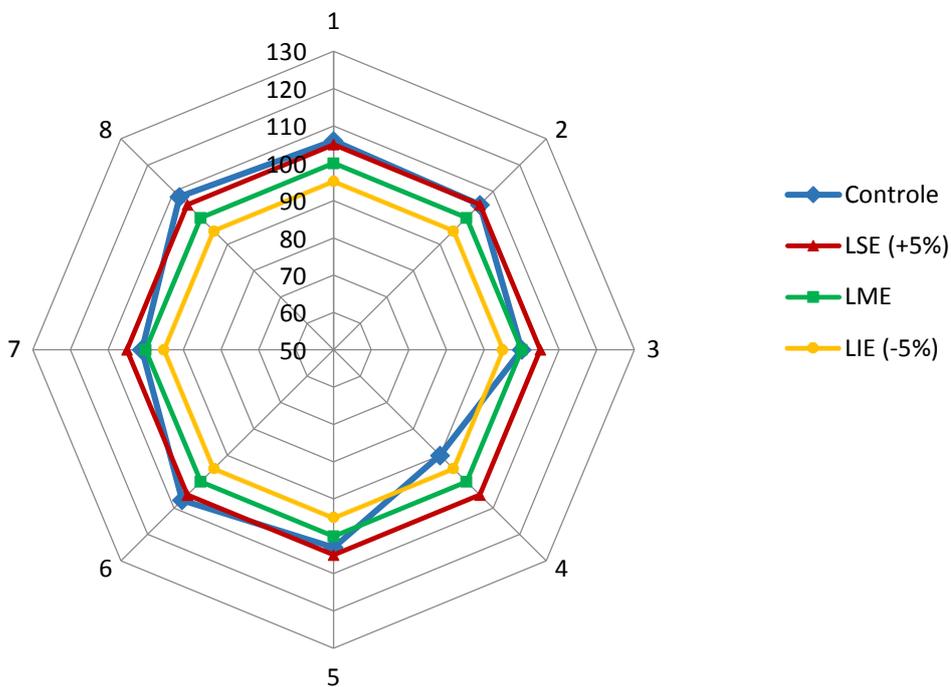
É possível observar que nos filmes de 2% e 4% ocorrem mudanças na altura da linha de névoa quando comparados ao controle, sendo que a adição das ceras de carnaúba e monoestearato apresentam uma mudança mais pronunciada.

Babel e Campbell, (1993) relatam a existência de uma correlação entre o estiramento sofrido pelo filme e suas propriedades físicas, concluindo que o aumento do estiramento total sofrido pelo filme melhora suas propriedades, tal como o aumento do módulo de tração e da tensão de ruptura. O estiramento total é a soma dos estiramentos sofridos pelo filme ao longo do processo, ou seja, é a integral do estiramento da saída do filme da matriz até a linha de névoa.

5.1.2 Análise da Dispersão de Espessura dos Filmes

Na Figura 29 é apresentado o resultado da espessura da amostra padrão de PEBD (sem cera). Observa-se variação da espessura no perímetro do filme obtido, de 90 a 120 μm , provavelmente devido a distribuição não homogênea do fluxo do fundido na matriz.

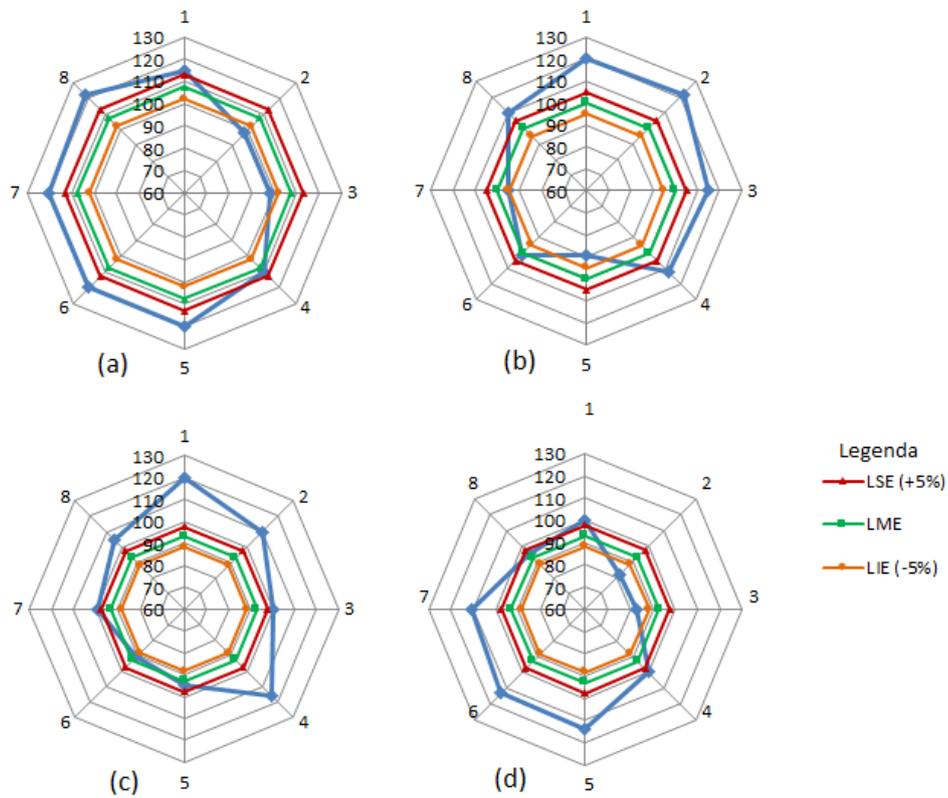
Figura 29: Distribuição de espessura do filme controle 100% PEBD



Na Figura 30 são apresentados os gráficos tipo radar das amostras de polietileno com teor de 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0% em massa de cera de polietileno. Observa-se que todas as amostras apresentam distribuições irregulares de espessura quando comparadas ao padrão.

Como as condições de processamento foram mantidas constantes, esta distribuição irregular de espessura pode ser interferência da cera de polietileno. É possível observar que o teor de 0,5% apresenta a menor irregularidade quando comparada aos outros teores de adição. Adições superiores influenciam na má distribuição do fundido tornando difícil obter filmes de espessuras homogêneas e lineares. O efeito da miscibilidade da cera na cadeia do polímero aumenta com a quantidade de aditivo, causando uma diminuição da espessura e uma maior difusão no polímero. Isto causa um aumento da viscosidade do fundido interferindo na distribuição da espessura ao longo do filme (ZAKY; MOHAMED, 2010).

Figura 30: Distribuição de espessuras ao longo do perímetro das amostras com cera de polietileno
 (a) 0,5% (b) 1,0% (c) 2,0% (d) 4,0%



O efeito da adição das ceras monoestearato e carnaúba são observados nas Figuras 31 e 32 respectivamente e são similares ao da adição de cera de polietileno, sendo o teor melhor para distribuição da espessura em ambos o de 0,5%.

Figura 31: Distribuição de espessuras ao longo do perímetro das amostras com cera de monoestearato de glicerol (a) 0,5% (b) 1,0% (c) 2,0% (d) 4,0%

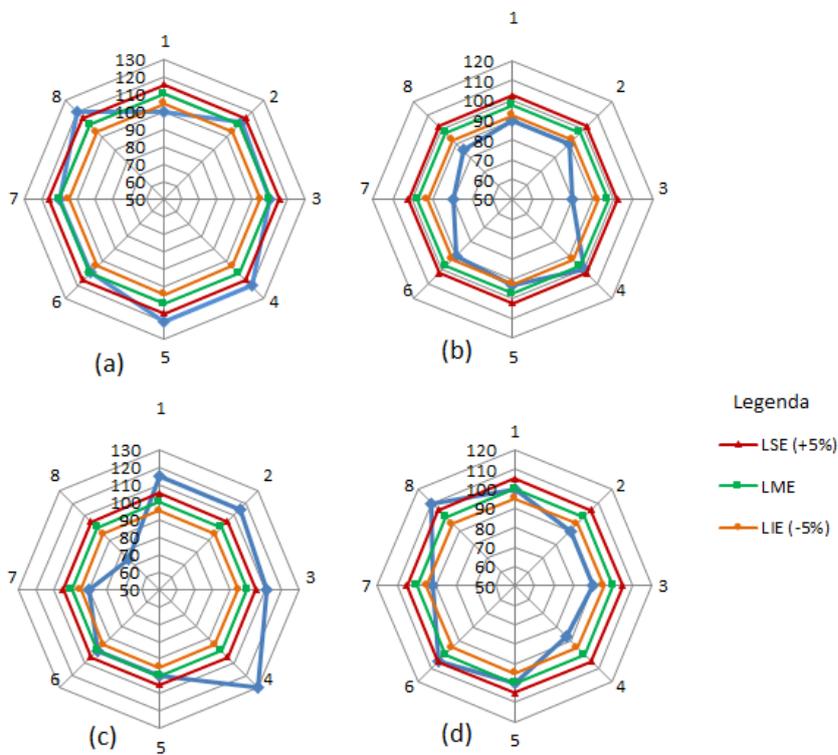
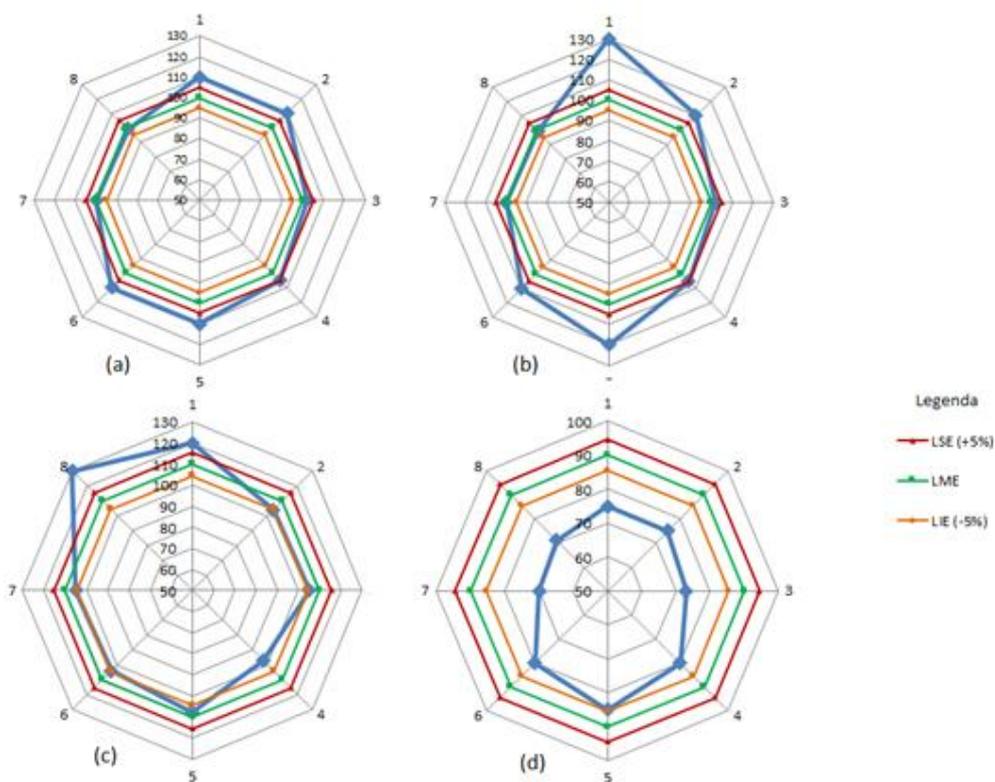


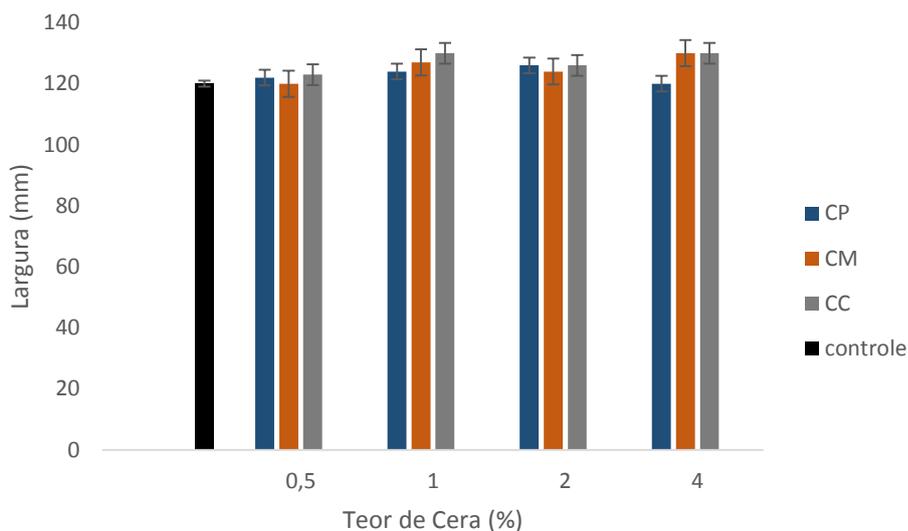
Figura 32: Distribuição de espessuras ao longo do perímetro das amostras com cera de carnaúba (a) 0,5% (b) 1,0% (c) 2,0% (d) 4,0%



5.1.3 Análise da Largura dos Filmes

Na Figura 33 apresenta-se as larguras médias das amostras com adição dos três tipos de ceras usadas. A amostra controle apresentou uma largura média de 120 mm. Observa-se que a incorporação e o aumento do teor de cera aumentam a largura dos filmes.

Figura 33: Distribuição das larguras com adição das ceras



Cabe ressaltar que a adição da cera de monoestearato com teor de 0,5 % não apresentou mudança na largura com relação ao padrão. A cera de carnaúba apresentou maior mudança na largura seguida do monoestearato. O teor de cera que menos influenciou na largura dos filmes é o de 0,5%, isto provavelmente deve-se ao fato que o menor teor de cera não altera significativamente no comportamento reológico do fundido.

Segundo Giles, Wagner e Mount (2004) a largura dos filmes obtidos pelo processo de extrusão tubular está relacionada com o diâmetro inicial da matriz. Este diâmetro projeta a largura mínima e máxima que o filme pode ter após a saída da matriz e posterior solidificação. Partindo do diâmetro da matriz, multiplica-se pela constante 1,57 e divide-se valor obtido pela razão de sopro obtendo a largura ideal de filme que essa matriz pode produzir. Esta relação de sopro está diretamente relacionada com o tipo de polímero a ser processado, pois sua densidade influencia na largura final do filme. Na Tabela 8 são mostradas as larguras dos filmes obtidos com diferentes matrizes e materiais.

Tabela 8: Larguras dos filmes com diferentes matrizes

Diâmetro Matriz(mm)	Relação de Sopro 1:()																		
	1,80	2,00	2,25	2,50	2,70	3,00	2,40	2,75	3,00	3,20	3,50	4,00	4,25	4,40	4,50	5,00	5,25	5,50	5,75
31,5	89	98	111	124	133	148	118	136	148	158	173	198	210	218	222	247	260	272	284
50	141	157	177	196	212	236	188	216	236	251	275	314	334	345	353	393	412	432	451
80	226	251	283	314	339	377	301	345	377	402	440	502	534	553	565	628	659	691	722
100	283	314	353	393	424	471	377	432	471	502	550	628	667	691	707	785	824	864	903
125	353	393	442	491	530	589	471	540	589	628	687	785	834	864	883	981	1030	1079	1128

- PEBD (1,80 ate 2,50)**
- PEBDL (2,00 ate 2,70)**
(Filme técnico monorientado)
- PEBD e PEBDL (2,40 ate 3,20)**
(Contrátil)
- PEAD (4,00 ate 5,50)**
(Filme técnico)

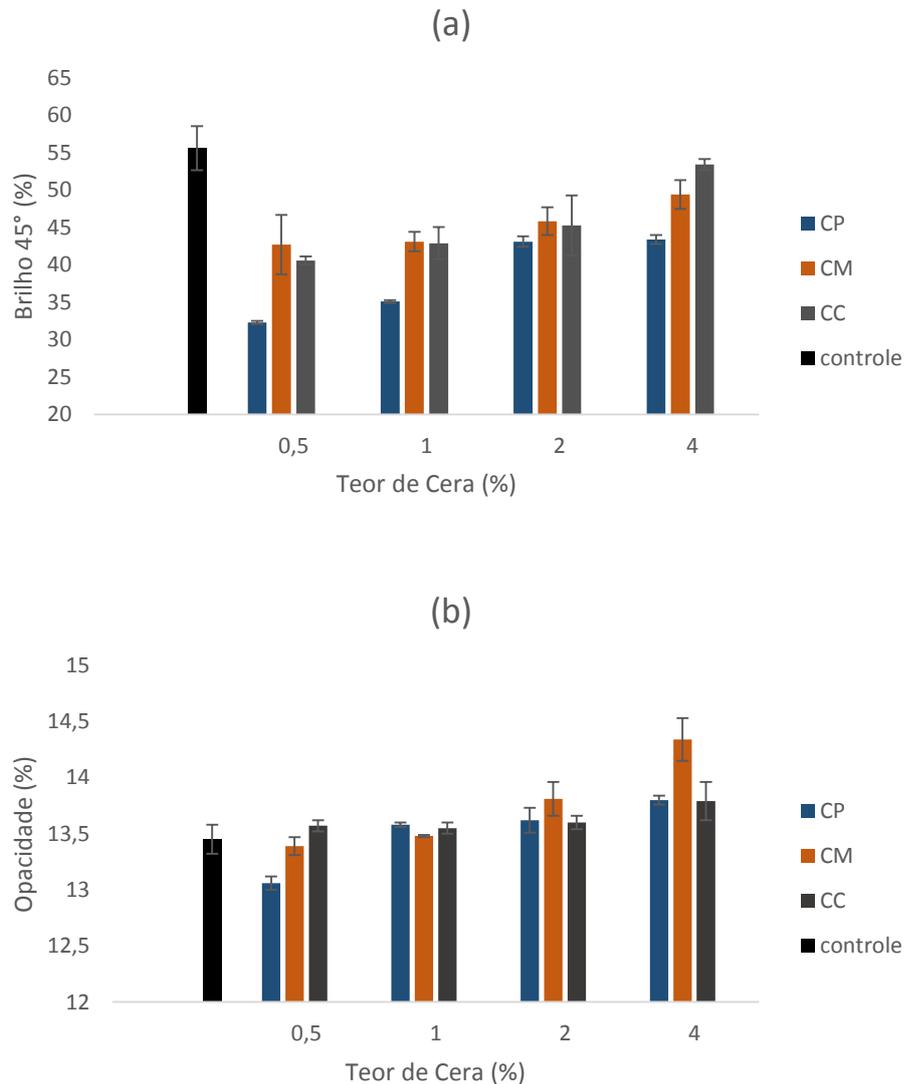
Fonte: Adaptado de Giles e Mount, 2004

5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.2.1 Colorimetria, Opacidade e Brilho

Na Figura 34 são apresentados os resultados de brilho a 45° e opacidade realizadas nas amostras de filmes de PEBD contendo as ceras com teor de 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0% em massa. Observa-se que todas as amostras aditivadas apresentaram valores de brilho e opacidade diferentes quando comparadas aos seus padrões. Com relação ao brilho das amostras, observa-se que as aditivadas apresentaram valores inferiores ao padrão. Cabe destacar que o aumento do teor de cera aumentou o brilho das amostras, e entre as amostras aditivadas a que apresentou menor brilho foi a PE-CP.

Figura 34: Propriedades ópticas (a) brilho 45° e (b) opacidade



Um comportamento diferente ao brilho é observado na opacidade das amostras, onde apenas a amostra com cera de polietileno na concentração 0,5% apresentou um valor inferior ao padrão. A partir de 2% de adição das ceras no polietileno, observa-se um aumento da opacidade das amostras em comparação com o controle, destacando-se a amostra contendo 4% de cera monoestearato. Isto pode ser influência da distribuição irregular da espessura dos filmes, pois a opacidade está relacionada com a espessura. Somado a isto, esse aumento de espessura pode favorecer a um resfriamento mais lento resultando em um aumento do grau de cristalinidade do filme obtido, dificultando a passagem da luz através dos filmes, pois este efeito aumenta o tamanho dos cristais. Observou-se que a adição

crescente dos três tipos de cera aumenta o tamanho dos cristalitos diminuindo o brilho e aumentando a opacidade.

Segundo Peacock (2000), a opacidade está diretamente relacionada com a rugosidade e o grau de cristalinidade sendo que o tamanho dos cristalitos influencia no brilho e na opacidade. Como há uma correlação entre opacidade e brilho, os fatores que afetam a opacidade são os mesmos que afetam o brilho pois ambas variam de maneira inversamente proporcional.

Para os valores colorimétricos, não são observadas modificações significativas nos valores de L* e a* na adição dos três tipos de cera quando comparados ao padrão. Os valores de b* não sofrem impacto significativo quando da adição de PE-CP e PE-CM. Na Tabela 9 são apresentados os valores colorimétricos das misturas com as ceras.

Tabela 9: Valores colorimétricos das misturas

AMOSTRA	L*	a*	b*
PE controle	89,66 ±0,21	-0,31 ±0,01	3,0 ±0,12
PE-CP 0,5%	89,01 ±0,11	-0,32 ±0,02	3,01 ±0,01
PE-CP 1,0%	89,72 ±0,11	-0,33 ±0,01	2,89 ±0,06
PE-CP 2,0%	89,78 ±0,08	-0,31 ±0,01	2,92 ±0,05
PE-CP 4,0%	89,74 ±0,08	-0,34 ±0,01	2,92 ±0,05
PE-CM 0,5%	89,62 ±0,27	-0,35 ±0,01	2,95 ±0,11
PE-CM 1,0%	89,74 ±0,13	-0,37 ±0,09	2,90 ±0,07
PE-CM 2,0%	89,77 ±0,09	-0,31 ±0,07	3,07 ±0,18
PE-CM 4,0%	89,52 ±0,24	-0,33 ±0,07	3,13 ±0,27
PE-CP 0,5%	89,56 ±0,14	-0,32 ±0,02	3,11 ±0,16
PE-CP 1,0%	89,55 ±0,02	-0,40 ±0,07	3,39 ±0,07
PE-CP 2,0%	89,39 ±0,09	-0,53 ±0,03	4,19 ±0,03
PE-CP 4,0%	89,99 ±0,41	-0,67 ±0,01	5,1 ±0,06

Na Figura 35 são apresentados os resultados do parâmetro colorimétrico b* nas amostras estudadas com os três tipos de ceras. Para as amostras com PE-CC, observa-se um aumento do grau de amarelamento dos filmes quando da adição da cera de carnaúba. Este fato pode ser atribuído a característica da cera (natureza química e sua coloração) e pela impureza associada a outros materiais presente na

composição desta cera(VANDENBURG; WILDER, 1970). Para uma melhor visualização dos resultados, na Figura 36 são apresentadas as imagens das amostras padrão e as aditivadas com cera.

Figura 35: Resultados do parâmetro b^* nas amostras

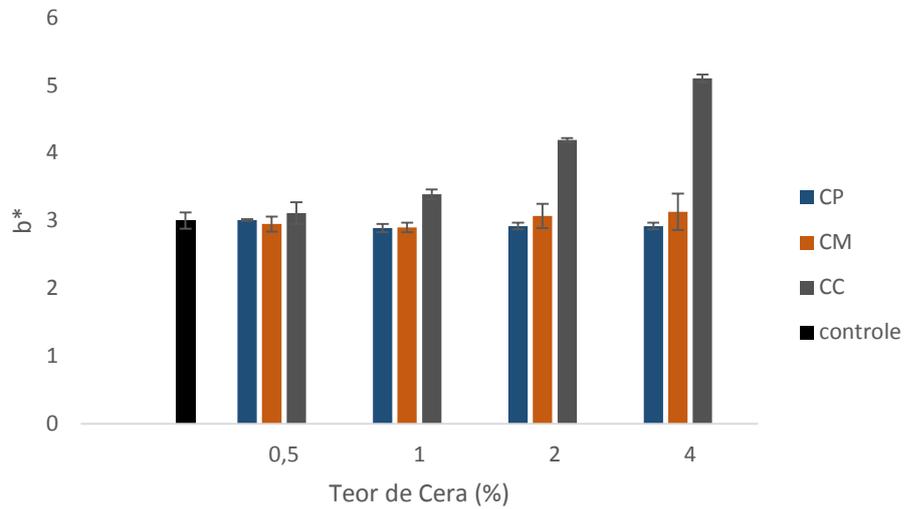
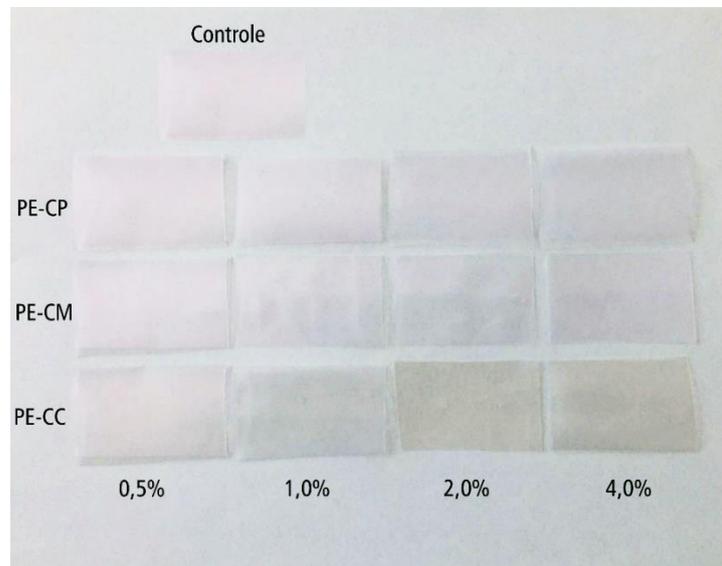


Figura 36: Aspecto dos filmes com diferentes ceras



5.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 37 e 38 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das três amostras de polietileno com cera deste estudo com teores de 1% e 4% e amostra controle com PEBD 100%.

Figura 37: Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEBD com 1% das ceras avaliadas

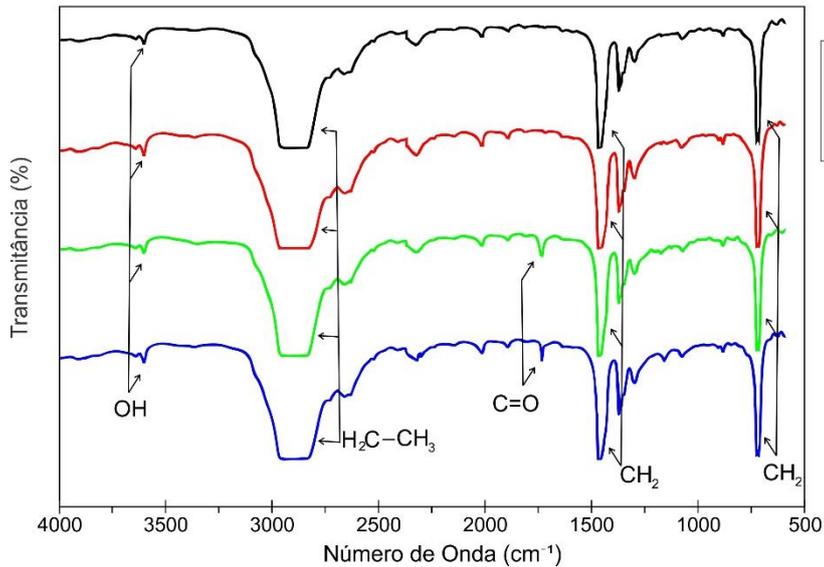
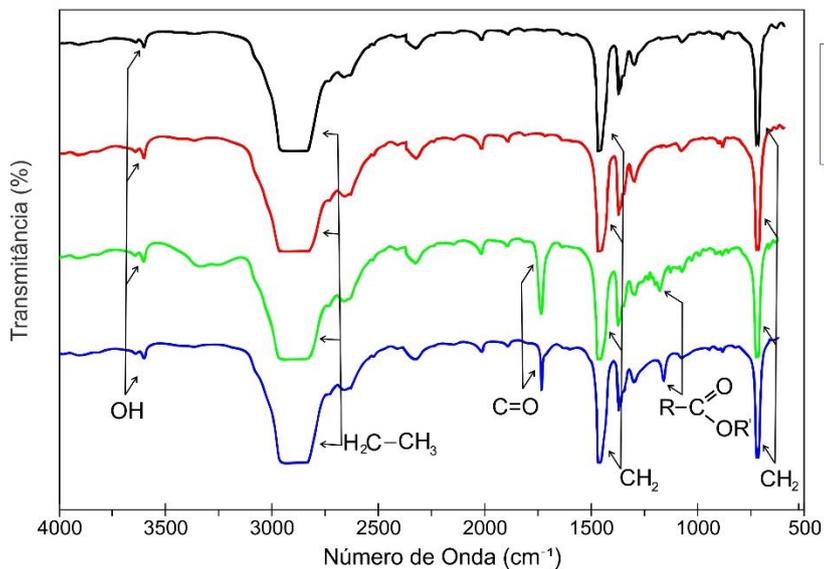


Figura 38: Espectros de FTIR-ATR dos filmes de PEBD com 4% das ceras avaliadas



Verifica-se nos espectros de FTIR as bandas características de polietileno, com os grupos $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ entre 2960-2850, CH_2 entre 1470-1430 e 790-720 cm^{-1} respectivamente. Observa-se também em todas as amostras a presença de uma

banda pequena correspondente ao grupo hidroxila sendo mais intensa nas amostras com cera.

Nota-se em ambas figuras a presença da banda do grupo carbonila na região de 1750 cm^{-1} , referentes a possíveis grupamentos ésteres, e de ácidos carboxílicos características das ceras de monoestearato e carnaúba sendo a banda intensificada com maior teor de cera. Observa-se também a presença do grupo hidroxila em 3600 cm^{-1} na amostra de polietileno com maior teor de cera com monoestearato

Observa-se que com a adição de 1% das ceras, os picos característicos de PEBD não são alterados. Alterações mais significativas são observadas com adição de 4%. A análise mostra espectros do grupo funcional éster na faixa $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ com mais intensidade na adição de 4% de cera de carnaúba e monoestearato. Estes grupos funcionais somente são observados nestas duas ceras, pois correspondem aproximadamente a valores de 0,3 a 1% da sua composição (HARRON et al., 2017).

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

5.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

As propriedades térmicas estão relacionadas à estrutura do polietileno assim como as propriedades mecânicas, ópticas e de selagem dos materiais. A Tabela 10 apresenta os valores das temperaturas de fusão e cristalização e os percentuais de cristalinidade da amostra de PEBD controle e as misturas com os três tipos de ceras.

Tabela 10: Propriedades térmicas do PEBD e misturas com ceras

AMOSTRA	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento		
	Tf (°C)	Hf(J/g)	Xc(%)	Tc (°C)	Hc(J/g)	Tf (°C)	Hf(J/g)	Xc(%)
CONTROLE	108,0	89,79	64,1	98,3	106,5	109,5	121,1	87,0
PE-CP 1%	108,0	88,99	64,2	98,3	100,6	109,4	123,4	89,0
PE-CP 4%	109,0	101,5	75,5	98,1	103,5	109,4	113,7	85,0
PE-CM 1%	108,0	84,44	60,9	98,4	91,3	109,4	108,4	78,0
PE-CM 4%	108,0	98,28	73,1	98,0	91,2	109,4	117,5	87,0
PE-CC 1%	108,0	93,72	67,6	98,3	106,3	109,4	126,1	91,0
PE-CC 4%	108,0	94,53	70,3	97,9	111,6	109,6	118,6	88,0

Nas Figuras 39 e 40 são apresentadas as sobreposições das curvas endotérmicas de fusão do polietileno controle e com adição das três ceras deste estudo nos teores de 1% e 4%.

Observa-se que com 1% de adição, a cera de monoestearato apresenta uma diminuição da entalpia de fusão da mistura em comparação com as outras ceras. Segundo Liu, Yi e Feng (2001), este efeito pode interferir na viscosidade do fundido, modificando o comportamento de fusão dos cristalitos aumentando a produção final do filme.

Figura 39: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão com 1% de cera

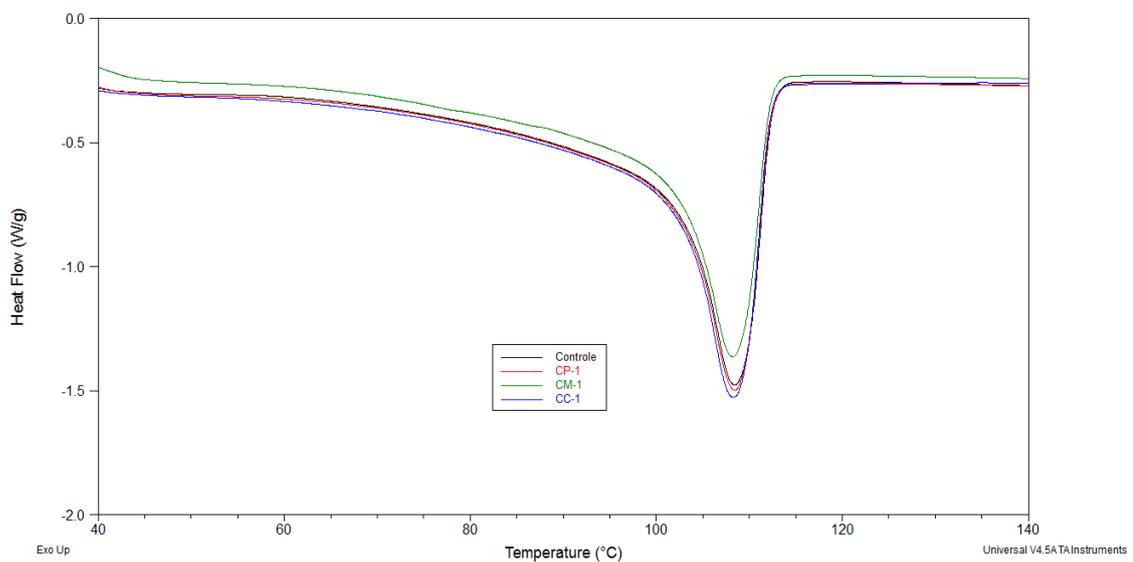
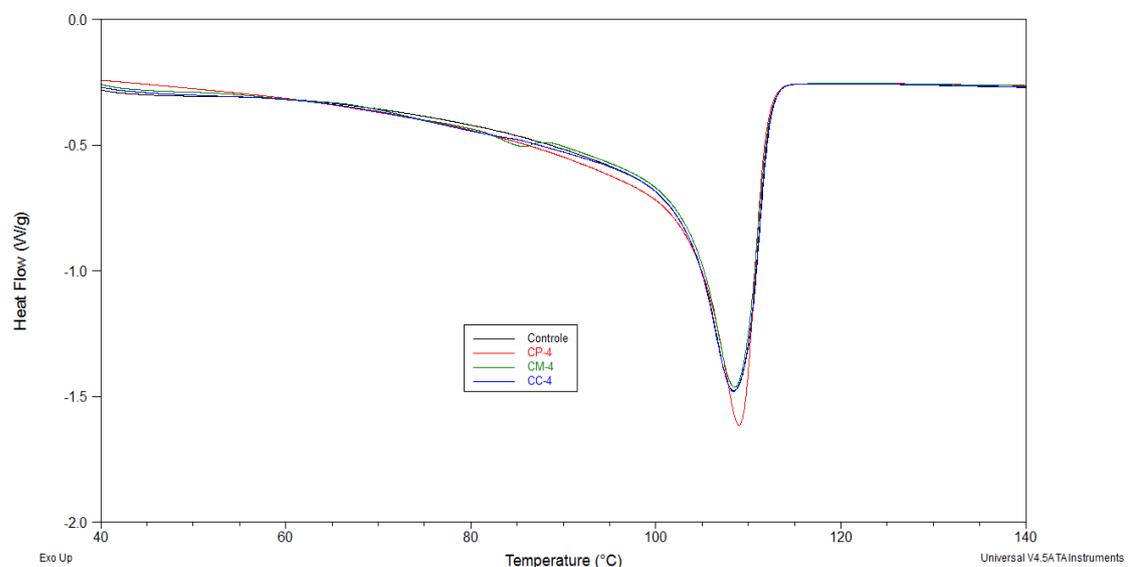


Figura 40: Sobreposição das curvas endotérmicas de fusão com 4% de cera



Com adição de 4%, a cera de polietileno demonstrou um aumento na entalpia de fusão da mistura. Esta característica pode estar associada a uma maior interação da molécula de cera com a cadeia do PEBD. Segundo Gaboardi e Calil, (2007) a incorporação de cera de polietileno à cadeia de PEBD, pode mudar o processo de fusão da mistura. Como o PEBD tem uma distribuição aleatória de ramificação e uma estrutura de cadeia muito longa, o polímero sofre menos separação de fases quando misturado com a cera.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas as sobreposições das curvas exotérmicas de cristalização do polietileno controle e com adição das três ceras deste estudo nos teores de 1% e 4%.

Ao observar a sobreposição dos picos de temperatura de cristalização, tem-se que a incorporação da cera monoestearato no teor de 1% possui um perfil de cristalização iniciado em temperaturas menores quando comparado a outras ceras na adição de 1%. Isto pode ser efeito de alteração das ramificações de cadeia na mistura com o PEBD, uma vez que a cera monoestearato possui uma menor cristalinidade que a cera de polietileno (LIU; YI; FENG, 2001).

Figura 41: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização com 1% de cera

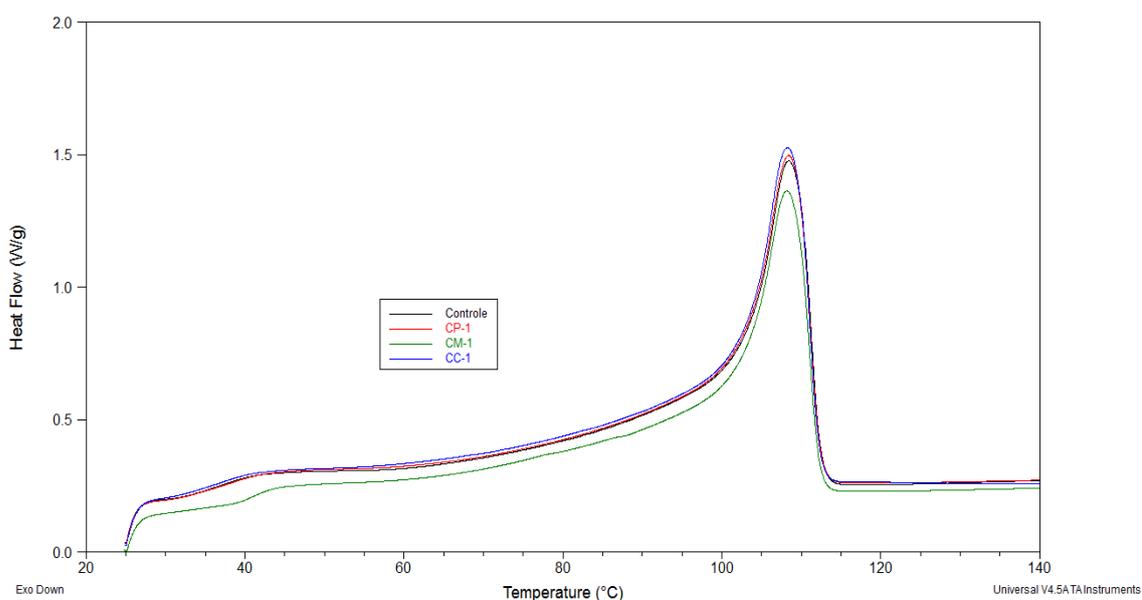
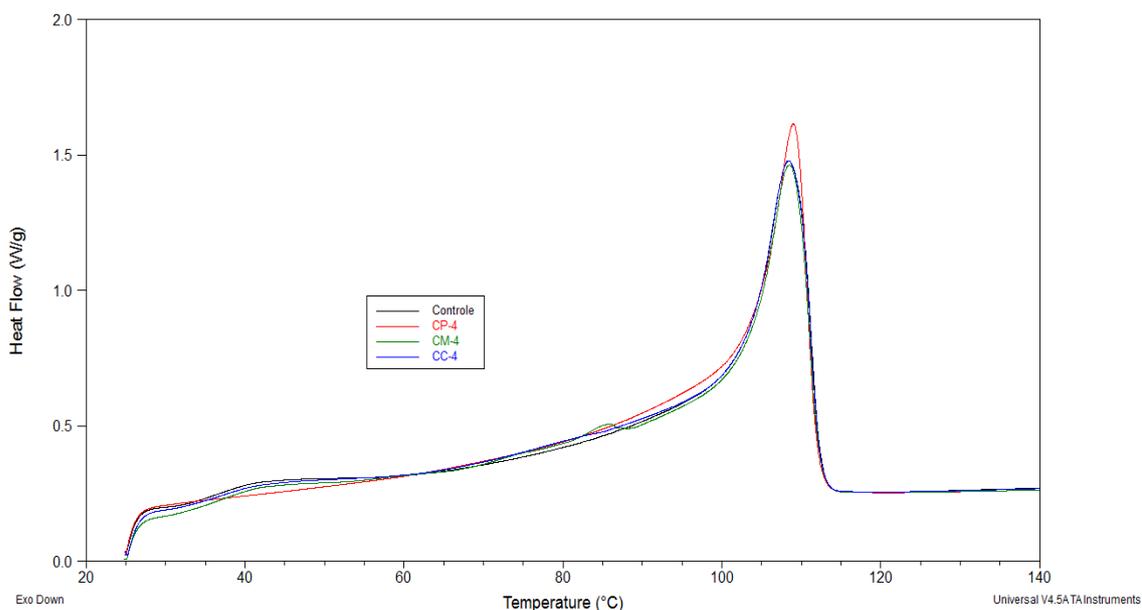


Figura 42: Sobreposição das curvas exotérmicas de cristalização com 4% de cera



Nas amostras de PEBD com 4%, observa-se que a cera de polietileno inicia a sua cristalização em temperaturas mais elevadas. Segundo Mpanza e Luyt (2006), isto provavelmente deve-se ao fato da cera de polietileno alterar a organização das lamelas nas cadeias. A entalpia aumenta com o aumento do conteúdo de cera e, uma vez que a entalpia é proporcional à cristalinidade, isso também indica um aumento da cristalinidade do material.

5.4.2 – Análise Termogravimétrica – TGA

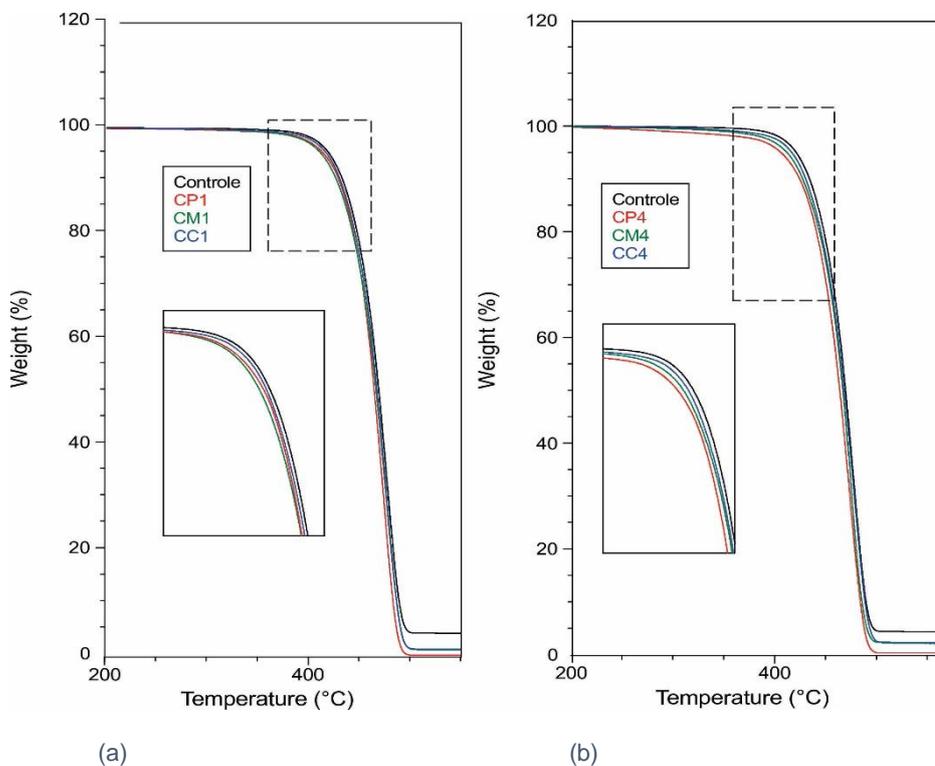
A tabela 11 apresenta os dados obtidos das curvas de TGA e das curvas DTG das amostras de PEBD controle e as misturas com os três tipos de ceras.

Tabela 11: Propriedades térmicas de TGA e DTG do PEBD e misturas com ceras

AMOSTRA	TGA			DTG
	Ti (5%)	% m	Cinzas	T (°C)
CONTROLE	422	95,38	4,62	477
PE-CP 1%	416	99,64	0,36	474
PE-CP 4%	407	97,79	2,21	473
PE-CM 1%	414	98,53	1,47	476
PE-CM 4%	413	97,47	2,53	475
PE-CC 1%	419	98,51	1,49	476
PE-CC 4%	417	97,58	2,42	477

Na Figura 43 são apresentadas as sobreposições das curvas de TGA do polietileno controle e com adição das três ceras nos teores de 1% e 4%.

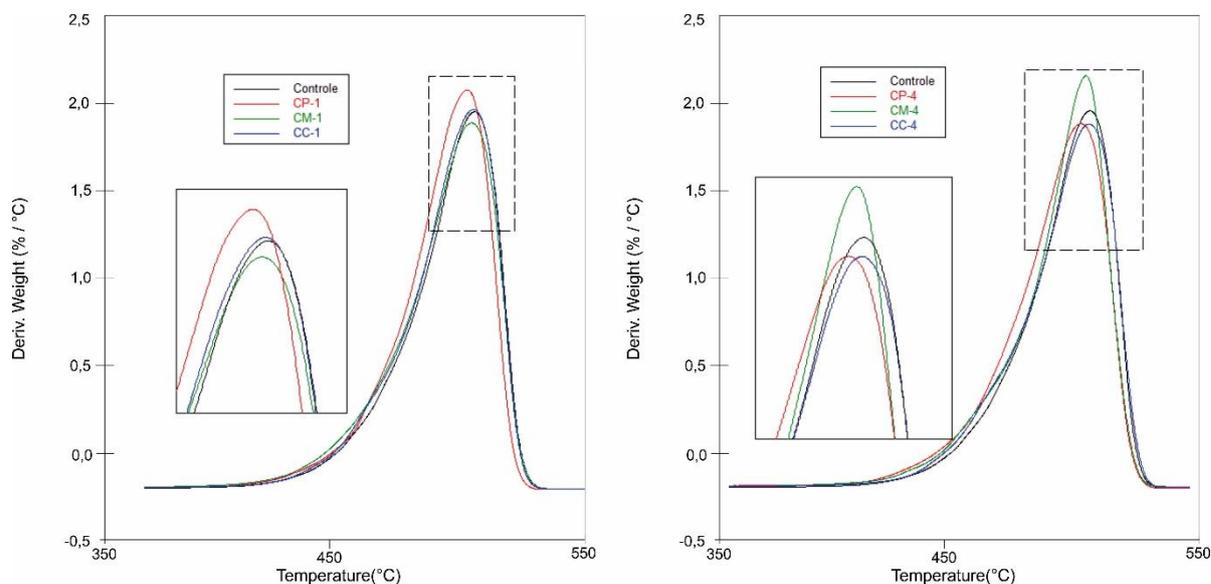
Figura 43: Sobreposição das curvas de TGA com adição de 1% (a) e 4% (b) de cera



Observa-se que a cera de monoestearato, quando adicionado no teor de 1%, apresenta uma estabilidade térmica menor que as outras ceras no mesmo teor de adição. A cera de polietileno apresentou uma maior estabilidade térmica com este teor de adição. Para adições de cera com 4%, a cera de polietileno apresentou uma estabilidade térmica menor. Segundo Mpanza e Luyt (2006), pequenas quantidades de cera de polietileno melhoram a estabilidade térmica do PEBD. Quanto mais cristalina é uma amostra de polímero, maior é a sua estabilidade térmica. No entanto, uma vez que a própria cera é termicamente menos estável do que PEBD, os dois efeitos serão equilibrados e, portanto, a estabilidade térmica geralmente não aumenta com o aumento do conteúdo de cera.

Na Figura 44 são apresentadas as curvas sobrepostas de DTG do polietileno controle e com adição das três ceras nos teores de 1% e 4%.

Figura 44: Sobreposição das curvas DTG com adição de 1% e 4% de cera



Observa-se que a taxa de decomposição da cera de polietileno com 1% de incorporação é maior em comparação com as outras ceras aditivadas com este teor. Com adição de 4%, a cera de monoestearato apresentou uma maior taxa de decomposição em comparação com as ceras de polietileno e carnaúba.

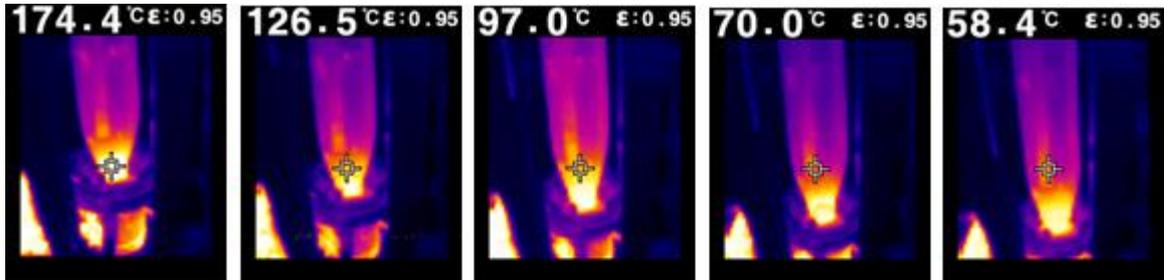
Este comportamento pode estar influenciado também pelo grau de cristalinidade do PEBD aditivado, onde a cera de polietileno aumenta a cristalinidade da mistura quando comparada com a cera de monoestearato e carnaúba pois com adição maior possui uma taxa de decomposição menor. A conformação das moléculas das ceras pode explicar este fato, uma vez que os grupos funcionais presentes na molécula da cera de polietileno, interagem mais fortemente nas regiões amorfas do polímero, dificultando a mobilidade da cadeia aumentando a estabilidade térmica (MPANZA; LUYT, 2006a).

5.4.3 Termografia

Na Figura 45 são apresentadas as imagens termográficas onde foram monitoradas as temperaturas desde a saída da matriz até acima da linha de névoa para o polietileno controle. O uso da termografia para estudo do processo de

extrusão de filme tubular foi originalmente usado por Ferreira (2012) e introduz uma inovação muito útil na definição da temperatura do fundido.

Figura 45: Imagens termográficas do balão PEBD controle



Nas Figuras 46, 47 e 48 são apresentados o perfil das temperaturas das amostras de polietileno de baixa densidade com a incorporação das ceras de polietileno, monoestearato e carnaúba respectivamente, monitoradas desde a saída da matriz até próximo da linha de névoa.

Figura 46: Perfil de temperatura de massa sem e com cera de polietileno após a saída da matriz

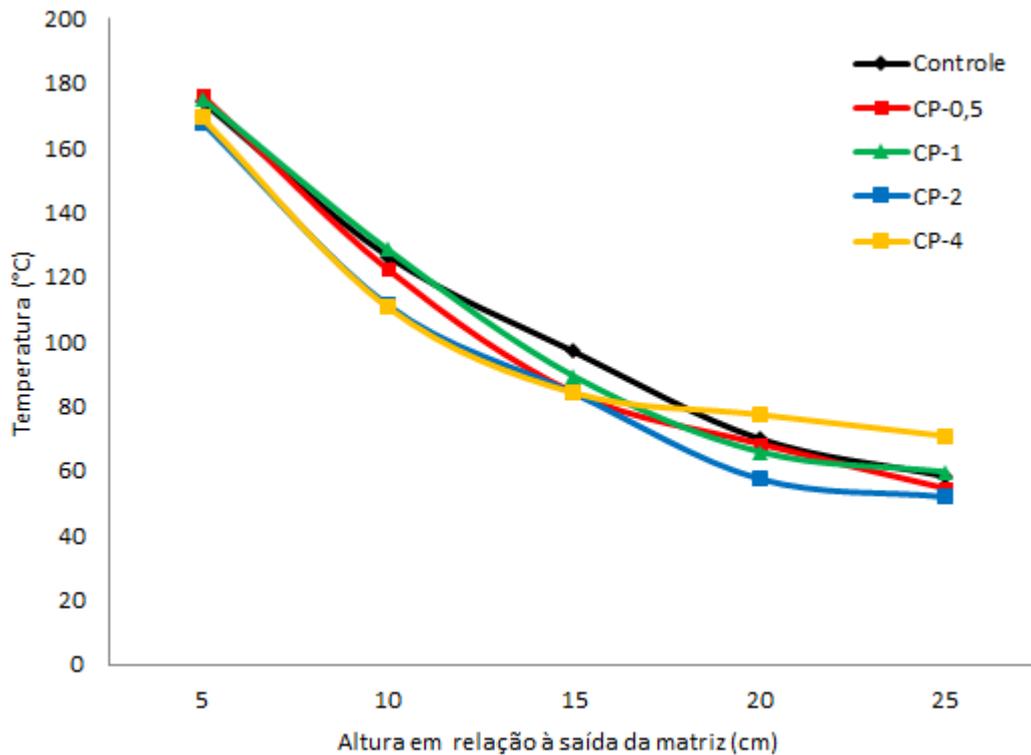


Figura 47: Perfil de temperatura de massa sem e com cera monoestearato após a saída da matriz

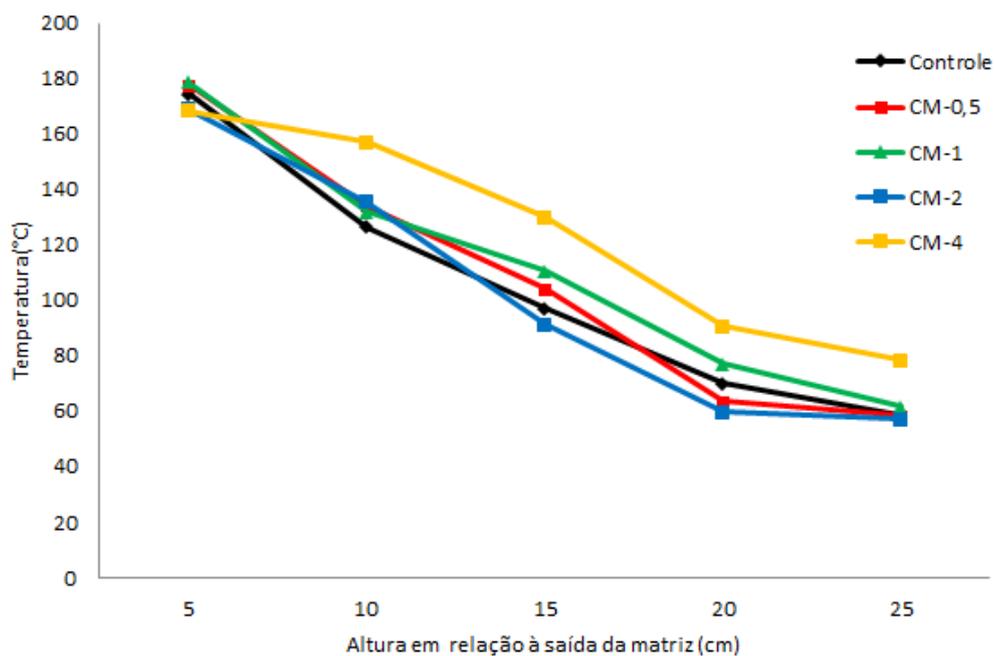
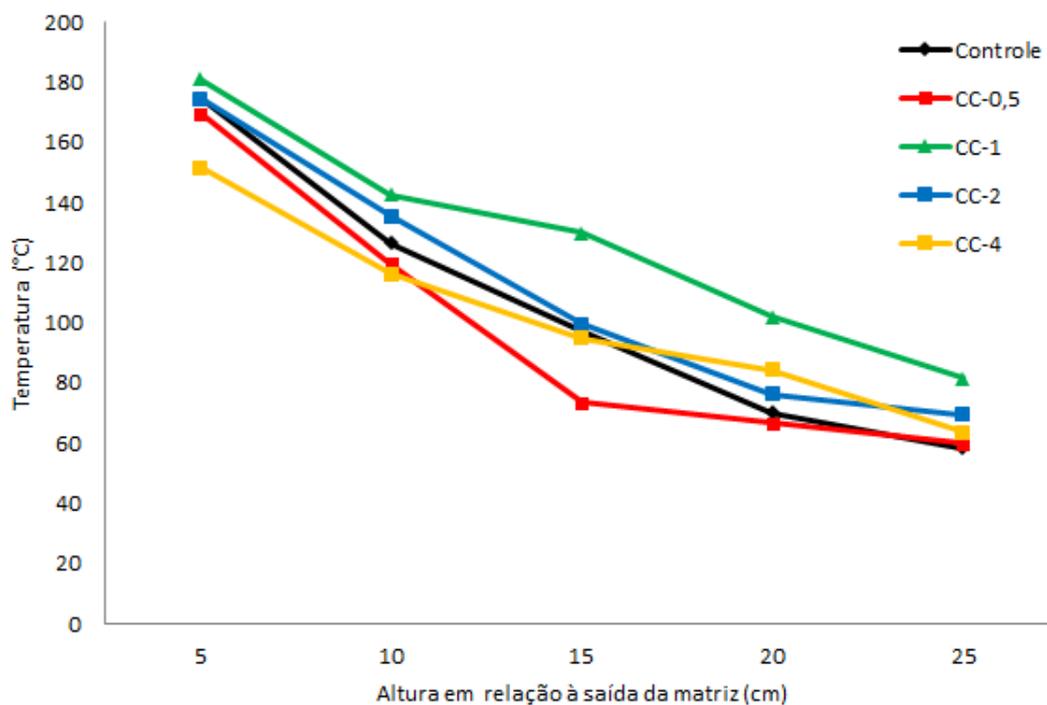


Figura 48: Perfil de temperatura de massa sem e com cera de carnaúba após a saída da matriz



Observa-se que a cera de monoestearato com adição de 4% apresenta um comportamento de distribuição da temperatura de massa ao longo da saída do material superior ao padrão e também as outras ceras. Segundo Liu, Yi e Feng (2001), a adição desta cera pode aumentar a temperatura de fusão e modificar o comportamento de fusão da fase cristalina do polímero. Este efeito também pode diminuir a cristalinidade do material diminuindo a sua estabilidade térmica.

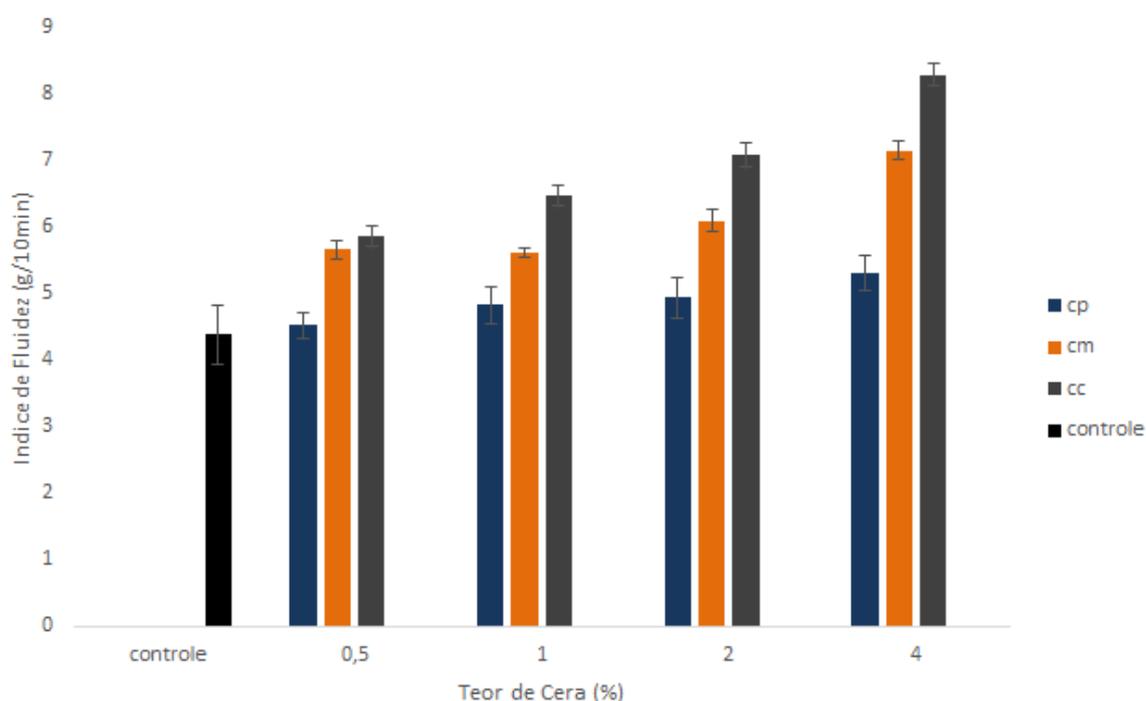
5.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

5.5.1 Índice de Fluidez

Na Figura 49 é apresentado o resultado do índice de fluidez do fundido (IF) das amostras de polietileno sem e com a incorporação das ceras estudadas.

Observa-se que para todas as misturas o índice de fluidez aumenta com o aumento do teor de cera presente. O maior aumento é observado com a cera de carnaúba de aproximadamente 90% a mais que o controle seguido com a cera monoestearato. Já no caso da cera de polietileno o aumento foi menor em relação às demais.

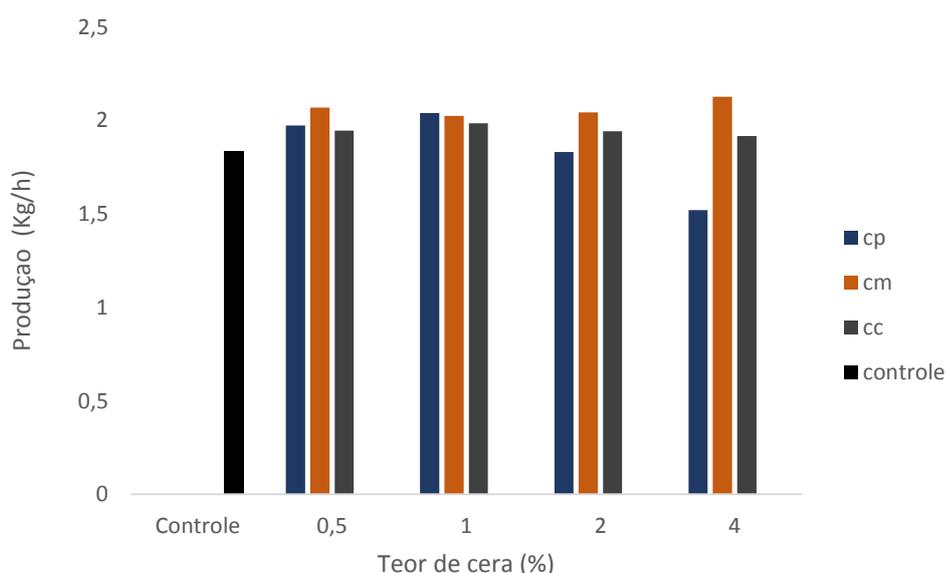
Figura 49: Valores médios do índice de fluidez das misturas com ceras



Estudos de Almaadeed *et al.* (2015) confirmam este resultado, pois demonstram o aumento do índice de fluidez, resultado que indica que a adição das ceras reduz a viscosidade do polietileno de baixa densidade aumentando a taxa do fluxo do fundido e melhorando a capacidade de processamento. Ainda segundo Highness S e Luyt (2006) a cera de carnaúba obtém melhores resultados pois entre as ceras estudadas é a que possui menor massa molar média (aproximadamente 300 g/mol) quando comparada ao monoestearato (400g/mol) e cera de polietileno (680g/mol). Isto influencia as propriedades de fluxo da mistura obtida.

A capacidade de processamento do PEBD com as misturas das ceras foi obtida verificando-se a massa na produção final de cada adição de cera no tempo de uma hora. Na Figura 50 é apresentado o gráfico obtido com os diferentes percentuais e as ceras deste estudo.

Figura 50: Produção dos filmes de PEBD sem e com adição das ceras



Observa-se que a adição de cera no PEBD, em especial as ceras de monoestearato e carnaúba, influenciou no aumento da produção em todos os teores quando comparados ao controle. A cera de polietileno obteve o resultado inferior ao padrão com teores de 2% e 4%, confirmando o estudo de Highness S e Luyt (2006) que afirma que a taxa de produção para adições ao polietileno de baixa densidade de ceras com massa molares médias menores tende a aumentar quando comparadas com adição de ceras com massas molares médias maiores.

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.6.1 *Ultimate Strength* (selagem à frio)

Na Figura 51 são apresentadas as curvas sobrepostas da força de selagem em função da temperatura obtidas com a análise de *ultimate strength*, contendo a amostra controle e as ceras com adições de 1% e 4% em massa. Na Tabela 12 apresenta-se os resultados de força máxima de selagem com duas temperaturas de solda das amostras.

Figura 51: Curvas sobrepostas da força de selagem em função da temperatura das amostras sem e com aditivção

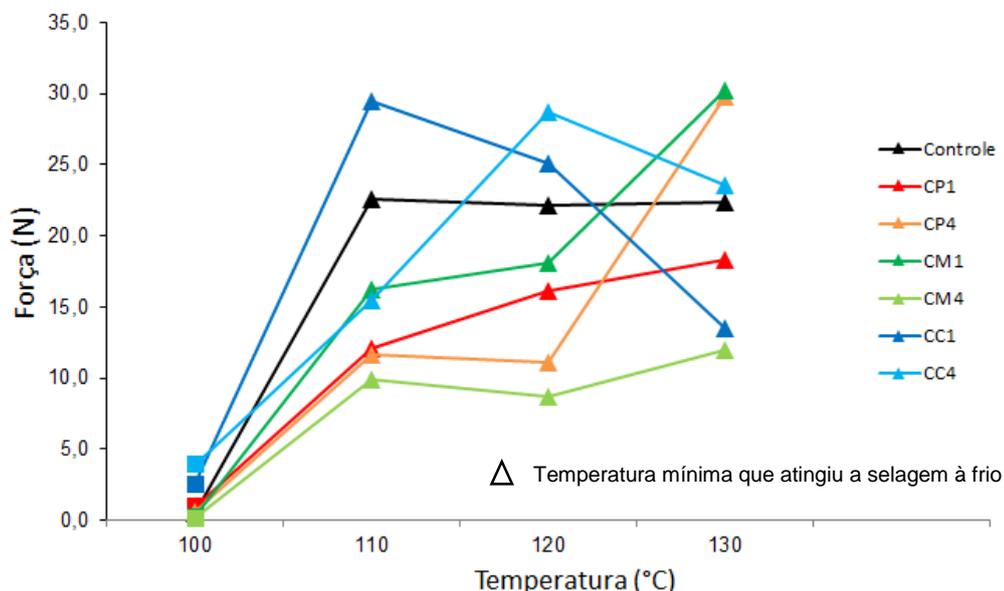
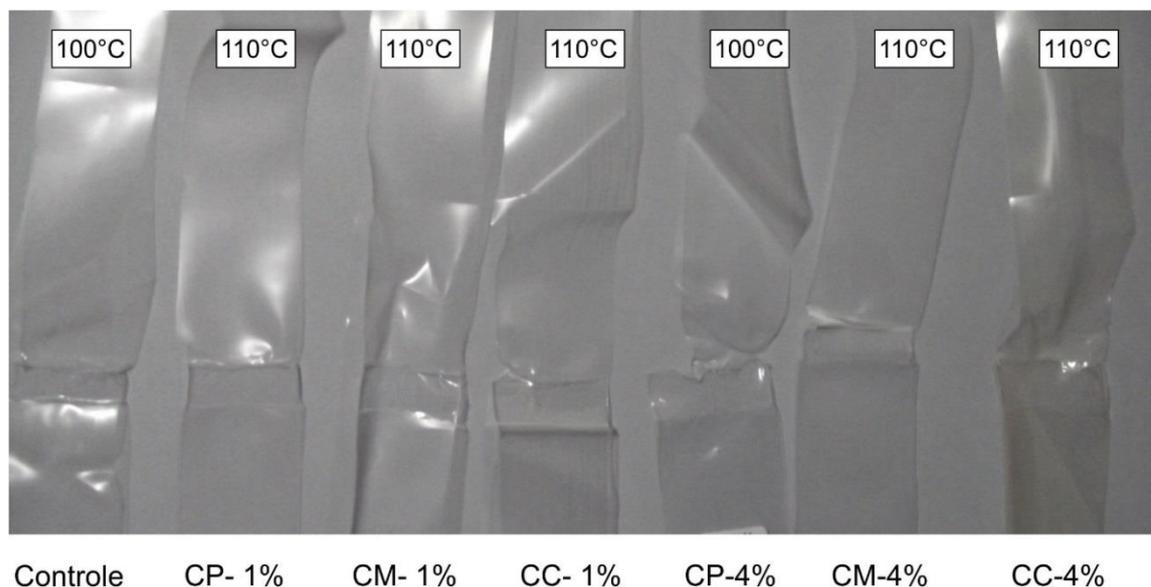


Tabela 12: Resultados das temperaturas de selagem e força máxima de solda das amostras com e sem as ceras

Material	110 °C	120 °C
	Força Máxima de Solda (N)	Força Máxima de Solda (N)
Controle	22,6	22,6
CP 1%	12,1	16,5
CM 1%	16,8	18,0
CC 1%	29,5	25,0
CP 4%	11,5	11,0
CM 4%	9,0	8,0
CC 4%	15,0	28,0

Para melhor visualização das amostras pós ensaio, na Figura 52 são apresentadas as imagens dos filmes obtidos durante a análise de ultimate strength em suas respectivas temperaturas de selagem.

Figura 52: Imagens dos filmes obtidos após ensaio à 110°C



Observa-se que todas as amostras de PEBD sem e com a adição das ceras selaram a 110°C, porém, observou-se diferenças na força de selagem entre elas, sendo que a amostra contendo 1% em massa de cera de carnaúba obteve o melhor desempenho mecânico pela maior força de selagem. As amostras contendo a cera de carnaúba perdem força de selagem conforme aumenta a temperatura. Um comportamento inverso é observado na adição das ceras de polietileno e monoestearato.

Segundo Luyt, (2006) a massa molar média menor explica o fato da incorporação da cera de carnaúba obter melhores resultados. Sua interação na região amorfa da molécula de PEBD é mais forte aumentando a mobilidade das cadeias e favorecendo a cristalização em temperaturas menores. Já as ceras com massa molar maior como a cera de polietileno e o monoestearato necessitam de temperaturas maiores para obter o mesmo resultado indicando que a sua atuação como aditivo para melhorar a selagem é inferior à cera de carnaúba que em concentrações menores produz um efeito mais efetivo.

5.6.2 Propriedades de Tração

Na Tabela 13 estão apresentados os valores resumidos obtidos no ensaio de tração, das amostras com e sem aditivação das ceras estudadas.

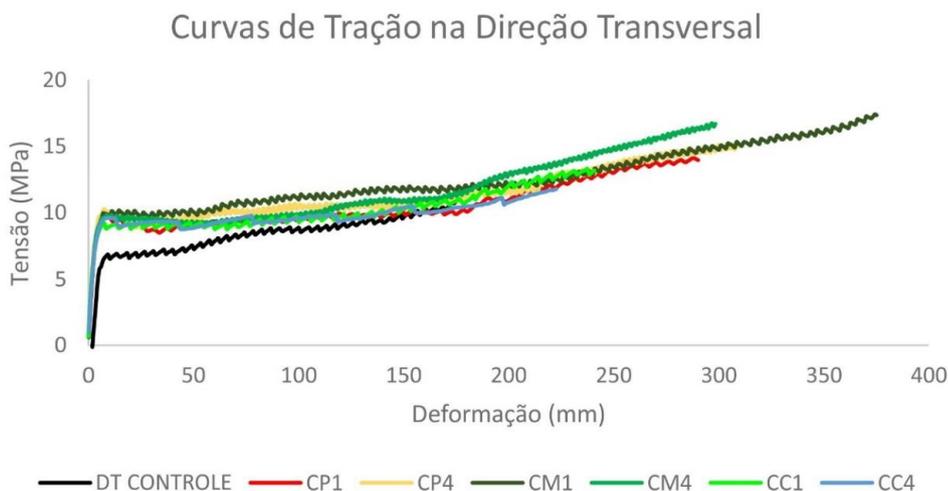
Tabela 13: Resultados do ensaio de tração das amostras com e sem aditivação

Amostras	PE		PE-CP				PE-CM				PE-CC			
Percentual	100%		1%		4%		1%		4%		1%		4%	
Direção da Amostra	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
Deformação no Escoamento (%)	935 ±362	437 ±270	664 ±47	70 ±31	660 ±112	32 ±3,1	353 ±62	63 ±23	922 ±70	34 ±4,6	482 ±61	75 ±21	240 ±58	48 ±12
Tensão no Escoamento (MPa)	14 ±1,6	1,5 ±0,2	13 ±1,1	11 ±1,5	13 ±0,7	9 ±0,5	13 ±1,2	10 ±1,3	14 ±0,7	9,5 ±0,6	12 ±0,9	12,5 ±2,4	14 ±1,5	10 ±0,8
Deformação na Ruptura (%)	832 ±110	841 ±42	670 ±43	1026 ±94	744 ±33	1180 ±120	801 ±154	1280 ±170	944 ±52	1068 ±57	664 ±53	867 ±90	581 ±62	729 ±111
Tensão na Ruptura (MPa)	15 ±1,5	11,5 ±0,6	14 ±0,8	15 ±1,5	13 ±1,3	12 ±1,4	14 ±1,6	14 ±1,6	13,5 ±0,6	14,5 ±1,8	12 ±1,3	13 ±0,6	15 ±1,8	12 ±0,8
Módulo Elástico (MPa)	3 ±1,1	58 ±7,3	6 ±0,9	63 ±0,9	5 ±1,5	62 ±5,3	5 ±1,0	61 ±8,7	3,2 ±0,4	65 ±1,8	5,5 ±0,5	64 ±7,1	7 ±1,0	64 ±6,3

É possível observar um aumento nos valores do módulo elástico em ambas direções de tração, com todas adições de cera. Isto confirma o aumento da cristalinidade do material como constatado nos ensaios de DSC com a adição das ceras e confirma o estudo de Mtshali e Luyt (2003).

Na Figura 53 são apresentadas as curvas sobrepostas de tensão versus deformação do ensaio realizado com corpos de prova na direção transversal da amostra controle e com adição das ceras nos teores de 1% e 4%

Figura 53: Curvas de tração do filme controle e com aditivação de 1% e 4% das ceras

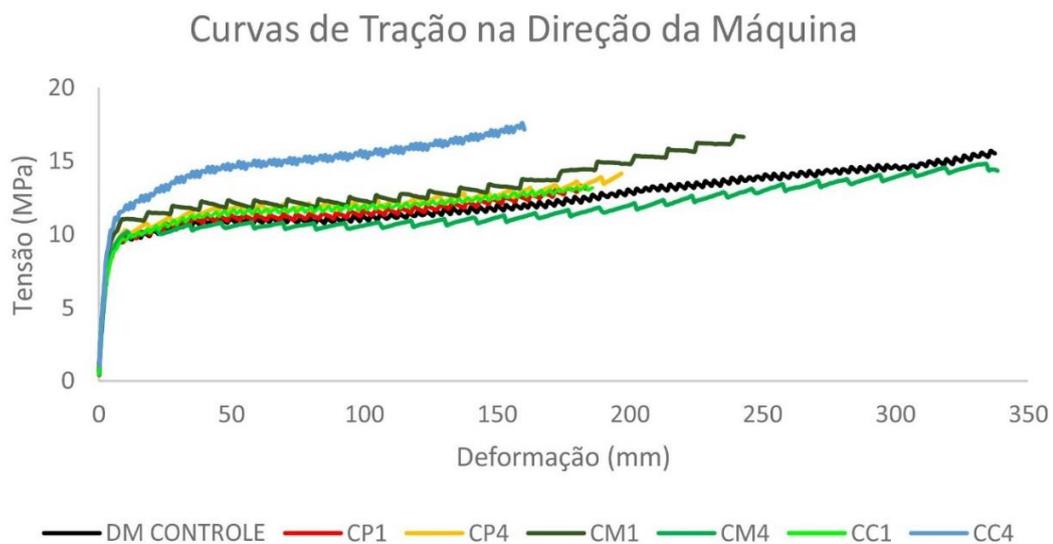


É possível observar um aumento na deformação elástica de todas as misturas adicionadas com as ceras quando comparadas ao controle. A cera de monoestearato com teores de 1% e 4% obtiveram os maiores valores para resistência na ruptura, seguido pela cera de polietileno e cera de carnaúba. As tensões na direção transversal do filme tendem a ser menores pela orientação molecular que na direção da máquina. O gráfico mostra claramente que todas as adições de cera aumentam a tensão quando comparados ao controle.

Apesar da cera de polietileno aumentar mais a cristalinidade da mistura em relação ao monoestearato, a adição deste último em pequenas proporções, parece interferir na cristalização da parte amorfa da cadeia de PEBD. Isto dificulta a mobilidade do fundido aumentando a resistência à ruptura no filme obtido. Estudo de Mpanza (2006) afirma que a diminuição da fase amorfa aumenta com a adição de cera e isso levará a uma diminuição na tensão em que a deformação plástica começa.

Na Figura 54 são apresentadas as curvas sobrepostas de tensão versus deformação do ensaio realizado com corpos de prova na direção da máquina da amostra controle e com adição das ceras nos teores de 1% e 4%.

Figura 54: Curvas de tração do filme controle e com aditivção de 1% e 4% das ceras



Observa-se que a adição da cera de monoestearato com teor de 1% e 4% apresenta comportamento similar na deformação de ruptura quando comparada ao controle. As ceras de polietileno e carnaúba apresentam menor deformação na ruptura. Já a adição da cera de carnaúba no teor de 4% apresenta uma maior tensão de ruptura.

A orientação molecular é facilitada quando uma força é aplicada na direção da máquina pois o polietileno puro tem espaço suficiente e tempo para orientar as cadeias do polímero. Quando as cadeias estão orientadas, elas começam a formar a cristalinidade de orientação, o que aumenta a força da amostra. Como a molécula de cera é muito curta para formar cadeias de amarração entre as lamelas, o número de deslocamentos aumentará com um aumento no conteúdo de cera. A influência não é tão pronunciada provavelmente porque a cera cristaliza preferencialmente na parte amorfa do PEBD, tendo muito menos influência sobre a sua concentração na cadeia de amarração(MPANZA; LUYT, 2006a).

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos nas análises realizadas concluiu-se que:

- A incorporação e natureza química da cera ao PEBD alteram as propriedades físicas dos filmes como largura e distribuição da espessura. Concentrações menores que 1% possuem pouca influência nas características finais dos filmes.
- A produtividade dos filmes foi maior com a adição da cera de monoestearato. O teor ótimo das ceras de polietileno e carnaúba foi de 1% sendo que concentrações superiores a este valor possuem baixa eficiência na produção final dos filmes.
- O uso de altas concentrações da cera de carnaúba como agente de fluxo para obtenção de filmes de PEBD apresenta limitação, pois o produto obtido possui odor característico da cera e amarelamento intenso.
- As propriedades ópticas como brilho e opacidade dos filmes são alteradas pela adição das ceras. O aumento da concentração de cera aumenta o grau de cristalinidade diminuindo o brilho dos filmes e aumentando sua opacidade.
- A cera de polietileno em concentrações baixas aumenta a estabilidade térmica do filme, porém, um aumento desta diminui sua estabilidade.
- O índice de fluidez é aumentado com a adição da cera de carnaúba ao PEBD. Esta cera reduz mais significativamente a viscosidade do polietileno aumentando a taxa de fluxo do fundido.
- A adição da cera de polietileno ao PEBD interfere na cristalização da parte amorfa do PEBD dificultando a mobilidade do fundido e aumentando a resistência à ruptura do filme obtido.
- Conclui-se por fim que o uso de agentes de fluxo alternativos é perfeitamente viável, pois as ceras de monoestearato e carnaúba obtiveram bons resultados. A proporção mássica de 1% das ceras orgânicas reuniu os melhores resultados na maioria dos testes realizados que comparou as

propriedades dos filmes aditivados obtendo efeitos similares e superiores ao padrão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-BARY, E. **Handbook of Plastic Films**. Rapra Tech ed. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.

ABIPLAST. **Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Plástico Perfil 2014** Indústria Brasileira de de Transformação de Material Plástico São Paulo ABIPLAST, , 2014.

AKISHINO, J. K.; CERQUEIRA, D. P. Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin. **Thermochimica Acta**, v. 626, p. 9–12, 2016.

ALBUQUERQUE, J. A. C. **O PLÁSTICO NA PRÁTICA**. 2ª ed. Porto Alegre: Ed. Sagra Luzzatto, 1999.

ALMAADEED, M. A. et al. Effect of waste wax and chain structure on the mechanical and physical properties of polyethylene. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 388–399, 2015.

B. ELVERS, S. HAWKINS, E. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. VHC, Alemanha: Reinhold Pub. Corp, 1996.

BABEL, A. K.; CAMPBELL, G. A. Correlating the Plastic Strain With the Properties of the Low Density Polyethylene Blown Film. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 9, n. 3, p. 246–258, 1993.

BASSELL, L. HOW TO SOLVE BLOWN FILM PROBLEMS How to Solve Blown Film Problems Blown Film Basics. **LyondellBasell Industries**, p. 31, 2009.

BERTA, D. Directly paintable thermoplastic olefin composition containing maleic anhydride-modified polymers. **US Patent 5,959,030**, n. 5, p. 4–10, 1999.

BLEYAN, D.; SVOBODA, P.; HAUSNEROVA, B. Specific interactions of low molecular weight analogues of carnauba wax and polyethylene glycol binders of ceramic injection moulding feedstocks. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3975–3982, 2015.

BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active packaging for food applications**. Florida: CRC press, 2001.

BUTLER, T. Predicting Blown Film Residual Stress Levels Influence on Properties. **Tappi.Org**, n. 5, 2012.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, p. 139–168, 2006.

CANTOR, K. **Blown Film Extrusion: An Introduction**. Munique: Carl Hanser Verlag, 2006. v. 53

CIESIŃSKA, W.; LISZYŃSKA, B.; ZIELIŃSKI, J. Selected thermal properties of polyethylene waxes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 3, p. 1439–1443, 25 set. 2016.

COUTINHO, F. M. B. et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

DALMOLIN, E. **AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLIETILENOS CONTENDO ADITIVO PRÓ-DEGRADANTE**. [s.l: s.n.].

DAOUST, J. S. · H. **Additives for Plastics**. 1ª ed. New York: Springer Science+ Business Media, LLC, 2003.

DE BONA, J. et al. Differences in the sliding wear track patterns between UHMWPE/steel and UHMWPE/CN x pairs. **Procedia Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 329–336, 2012.

DJOKOVIĆ, V.; MTSHALI, T. N.; LUYT, A. S. The influence of wax content on the physical properties of low-density polyethylene-wax blends. **Polymer International**, v. 52, n. 6, p. 999–1004, 2003.

DOMININGHAUS, H. **Plastics for Engineers: materials, properties, applications**. Munich: Hanser, 1993.

DURACCIO, D. et al. Structure-property relationships in polyethylene based films obtained by blow molding as model system of industrial relevance. **European Polymer Journal**, v. 62, p. 97–107, 2015.

FARIA, A. C. Considerações gerais sobre aditivização em poliolefinas *. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 24 (Série, p. 12–15, 1986.

FARIA, A. C. DE; PEREIRA, R. D. S.; MARTINS, R. A. Decisões de embalagem e a logística reversa: opções para sustentabilidade. **Simpoi**, p. 1–16, 2010.

FERREIRA, R. Blendas ternárias poliolefínicas em filmes para embalagens de pet food com propriedades de barreira. 2016.

FREUND, M. et al. **Paraffin products - properties, technologies, applications**. [s.l: s.n.].

GABOARDI, F.; GRAC, C.; CALIL, M. R. Influence of oxidized polyethylene wax (OPW) on the mechanical , thermal , morphological and biodegradation properties of PHB / LDPE blends. p. 8093–8100, 2007.

GEIL, P. H.; ANDERSON, F. R. Morphology of polyethylene crystallized from the melt under pressure. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 2, n. 8, p. 3707–3720, ago. 2004.

GILES, H. F.; WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. 2004.

HARRON, A. F. et al. Analysis of sorghum wax and carnauba wax by reversed phase liquid chromatography mass spectrometry. **Industrial Crops and Products**, v. 98, p. 116–129, 2017.

HE, B.; SETTERWALL, F. Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 13, p. 1709–1723, 2002.

HORÁK, Z.; FORTELNÝ, I. Polymer Blends. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 20, n. 2, p. 318–372, 13 maio 2005.

KARASKI, T. U.; RIBEIRO, F. DE M. **Embalagem e Sustentabilidade Desafios e orientações no contexto da Economia Circular**. São Paulo: Cetesb, 2016.

KARATAS, C. et al. Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 152, n. 1, p. 77–83, out. 2004.

KUMAR, A.; BHUSHAN, B. Effect of Nanoparticles on Nanomechanical and Nanotribological Properties of Polyethylene Blend Films. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 7, n. 10, p. 538–548, out. 2013.

LARRY B MCALLISTER, J. Polymeric film with low blocking and high slip properties. v. 2, n. 12, 2003.

LEE, S.-T. Polyethylene blend compositions and methods for making same. p. 1–7, 1993.

LEPOUTRE, P. The manufacture of polyethylene. **New Zealand Institute of Chemistry**, p. 1–5, 2013.

LIU, Z. Q.; YI, X. S.; FENG, Y. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 7, p. 1809–1815, 2001.

MELO, J. D. D. et al. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2827–2835, 2012.

MOHAMMADI, M.; YOUSEFI, A. A.; EHSANI, M. Study of the thermal and mechanical properties of blown films of high- and low-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, p. 755–767, 5 jul. 2012.

MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Tropsch paraffin wax. **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1–2, p. 88–92, 2010.

MPANZA, H. S.; LUYT, A. S. Influence of different waxes on the physical properties of linear low-density polyethylene. **South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie**, v. 59, p. 48–54, 2006a.

MPANZA, H. S.; LUYT, A. S. Comparison of different waxes as processing agents for low-density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 25, n. 4, p. 436–442, 2006b.

MTSHALI, T. N.; KRUPA, I.; LUYT, A. S. The effect of cross-linking on the thermal properties of LDPE/wax blends. **Thermochimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 47–54, nov. 2001.

OURIQUE, P. A.; CRUZ, R. C. D.; ZORZI, J. E. Influência da cera de carnaúba no comportamento reológico de misturas usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. **Cerâmica**, v. 61, p. 71–76, 2015.

PATEL, R. M.; BUTLER, T. I. Investigation of processing-structure-properties relationships in polyethylene blown films. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 19, p. 1506–1514, out. 1994.

PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications**. New York: Taylor & Francis, 2000.

PÉREZ-LEPE, A.; MARTÍNEZ-BOZA, F. J. Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. **Fuel**, v. 82, n. 11, p. 1339–1348, jul. 2003.

PIVA, A. C. **Caracterização De Aditivos Em Filmes Flexíveis De Polietileno**. [s.l.] UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E TECNOLOGIA – UNACET PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM, 2014.

PORTWAY, J. **Effects of Flow Enbancers on Properties of Glass Reinforced Polycarbonate**. Toronto: SPE Antec, 1997.

POUZADA A.S.; BERNARDO C.A. **Introdução a Engenharia de Polimeros**. Braga: Universidade do Minho, 1983.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425–433, jun. 2010.

RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2000.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

RAMOS, G. Q.; DUARTE, H.; FILHO, F. Composição química das ceras de plantas. **Scientia Amazonia**, n. 2, p. 17–21, 2017.

RETO, M. A. S. *Revista Plástico Moderno*. p. 22, 2014.

RIEDEL, T. **Lubricants and Related Materials**. 4^a ed. Munich: Hanser, 1993.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M. DE. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEARCH, F.; SIMON, I. U.; GURKE, T. Polyethylene wax as processing aid for hot-melt adhesive compositions. p. 1–4, 1998.

SEKII, Y. et al. The effects of material properties and inclusions on the space charge profiles of LDPE and XLPE. **Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, p. 635–639, 2002.

SHAH, M. H.; PARADKAR, A. Effect of HLB of additives on the properties and drug release from the glyceryl monooleate matrices. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 67, n. 1, p. 166–174, ago. 2007.

SPERBER, O.; KAMINSKY, W.; GEIBLER, A. Structure Analysis of Paraffin Waxes by ¹³C-NMR Spectroscopy. **Issues in Mental Health Nursing**, v. 23, n. 1, p. 47–54, 2005.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. Efeitos De Diferentes Tipos De Nanopartículas De Óxido De Titânio Nas Propriedades De Nanocompósitos Fotodegradáveis Obtidos Via Polimerização in Situ. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

TWEDE, D. **Materiais para Embalagens**. 2^a ed. São Paulo: Ed. Blucher, 2010.

VANDENBURG, L. E.; WILDER, E. A. The structural constituents of carnauba wax. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 47, n. 12, p. 514–518, 1970.

WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M.; GILES, H. F. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook: Second Edition**. [s.l: s.n.].

WARTH, A. H. **The chemistry and technology of waxes**. 5th ed ed. VHC, Alemanha: Reinhold Pub. Corp, 1996.

ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. Influence of low-density polyethylene on the thermal characteristics and crystallinity of high melting point macro- and micro-crystalline waxes. **Thermochimica Acta**, v. 499, n. 1–2, p. 79–84, fev. 2010.

ZHANG, Y. et al. Plasticisation of carnauba wax with generally recognised as safe (GRAS) additives. **Polymer (United Kingdom)**, v. 86, p. 208–219, 2016.