

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

***FERNANDO SILVEIRA***

**RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS E  
MECÂNICAS NO PEAD PARA APLICAÇÃO EM SOPRO**

**Porto Alegre  
2019**

**FERNANDO SILVEIRA**

**RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS E  
MECÂNICAS NO PEAD PARA APLICAÇÃO EM SOPRO**

**Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais (PPGE3M) da  
Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul como requisito parcial à  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia, Área de Concentração  
Ciência e Tecnologia dos Materiais,  
modalidade Profissional.**

***Orientador:* Prof.<sup>a</sup> Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana  
*Co-orientador:* Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva**

**Porto Alegre**

**2019**

Silveira, Fernando  
RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS  
E MECÂNICAS NO PEAD PARA APLICAÇÃO EM SOPRO /  
Fernando Silveira. -- 2019.

84 f.

Orientadora: Dra Ruth Marlene Campomanes Santana.

Coorientador: Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. PEAD. 2. MICROESTRUTURA. 3. SOPRO. 4.  
PROPRIEDADES. I. Santana, Dra Ruth Marlene Campomanes,  
orient. II. da Silva, Dr. Jorge Manuel Jardim,  
coorient. III. Título.

**FERNANDO SILVEIRA**

**RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS E  
MECÂNICAS NO PEAD PARA APLICAÇÃO EM SOPRO**

**Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana**

---

**Co-orientador: Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva**

---

**Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGE3M**

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

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Édson Luiz Francisquetti – IFRS-Farroupilha**

**Dr. Fernando Castiglia Franceschini – Braskem**

**Dra. Paula Cristina Dartora – UFRGS**

## TRABALHOS PUBLICADOS

SILVEIRA, F.; SANTANA, R. M. C. ***INFLUÊNCIA DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DE COMONÔMERO NA RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO AMBIENTAL (ESCR) DO PEAD.*** 14° Congresso Brasileiro de Polímeros (14° CBPOL). Águas de Lindóia, SP - Brasil, Outubro 2017.

## DEDICATÓRIA

Dedico a Deus e todos professores que fizeram parte da minha vida acadêmica.

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, pela vida e por sempre me dar força nos momentos mais difíceis da vida.

- Aos meus pais e mestres da minha vida, Reny e Sirlei, pelo exemplo de luta e dignidade no dia a dia. Muito obrigado por tudo!

- À professora Ruth, por ter acreditado e aceito a orientação deste trabalho. Muito obrigado pela paciência!

- Aos amores da minha vida, Camila e Valentina! Agradecimento especial à minha esposa Camila pela força e incentivo para conclusão deste trabalho e ao anjo das nossas vidas, Valentina, por entender a ausência do pai em diversos momentos.

- Aos meus líderes na Braskem durante o período do mestrado, Vinícius Grassi e Ana Paula Lobo, pelo apoio incondicional da busca pelo conhecimento e pela liberação no horário de trabalho para frequentar as aulas.

- Aos colegas e amigos da Braskem que iniciaram juntos comigo essa jornada: Carol, Priscila, Tamy, Simone e Regina. E aos que iniciaram depois, mas também fizeram parte desta trajetória: Tadeu e Camila Pilatti.

- Aos colegas e amigos Marcos Bueno e Jorge Manuel, pelas dicas e ensinamentos que enriqueceram este trabalho.

- E a todos que ajudaram a vencer mais essa gratificante batalha da minha vida. Muito obrigado, de coração!

*“ O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são. ”  
Aristóteles*



## RESUMO

A necessidade do mercado de fabricar embalagens de baixo custo e excelente balanço de propriedades motiva a indústria de segunda geração petroquímica a investir continuamente em pesquisa e desenvolvimento de novas resinas para apresentar ao mercado consumidor novas alternativas. Com base nesse cenário, este trabalho avaliou quatro amostras de polietileno de alta densidade (PEAD) que tem como aplicação o processo de sopro para fabricação de embalagens de pequenos volumes. As amostras PE 115, PE120, P123 e PE125 foram obtidas através do mesmo processo de polimerização e condições de granulação, correlacionando a microestrutura com as propriedades físicas, térmicas, reológicas e mecânicas, incluindo a avaliação da resistência ao tensofissuramento ambiental (ESCR). Os resultados de densidade apresentaram uma pequena variação entre as amostras, porém apesar da pequena diferença, apresentaram ótima correlação com os resultados de RMN  $^{-13}\text{C}$ , nas quais a amostra PE115 que possui a menor densidade apresentou maior incorporação de comonômero na cadeia. A análise de GPC-IR5 constatou que a amostra PE123 apresentou maior fração de alta massa molar ( $M_z$ ), o que lhe garantiu bons resultados em algumas propriedades (resistência ao impacto e ESCR, por exemplo). Porém também foi possível observar através desta técnica que a amostra PE120 incorporou maior teor de comonômero na fração de alta massa molar, o que foi preponderante para se obter ótima performance na maioria das propriedades mecânicas avaliadas e principalmente em ESCR. Neste trabalho foi aplicada uma análise alternativa e ainda pouco utilizada na indústria para avaliação do ESCR, o módulo de endurecimento - *Strain Hardening Modulus*, a qual apesar de não ter sido realizada conforme especificação da norma, apresentou boa tendência dos resultados obtidos com as outras duas técnicas de avaliação do ESCR.

**Palavras-chave:** Polietileno de alta densidade, microestrutura, propriedades, ESCR.

## ABSTRACT

*The market's need to manufacture low cost packaging and excellent balance of properties motivates the second generation petrochemical industry to continually invest in research and development of new resins to present new alternatives to the consumer market. Based on this scenario, this work evaluated four samples of high density polyethylene (HDPE) that has the application of the blow molding process for the manufacture of small volume packages. The samples PE 115, PE120, PE123 e PE125 were obtained through the same polymerization process and granulation conditions, correlating the microstructure with physical, thermal, rheological and mechanical properties, including the evaluation of resistance to environmental stress cracking (ESCR). The results of density showed a small variation among the samples, but despite the small difference, presented an excellent correlation with the results of  $^{13}\text{C}$  NMR, in which the PE115 sample that has the lowest density presented greater comonomer incorporation in the chain. The GPC-IR5 analysis showed that PE123 presented higher fraction of high molar mass (Mz), which guaranteed the good results in some properties (impact resistance and ESCR for example). However, it was also possible to observe through this technique that the sample PE120 incorporated a higher comonomer content in the fraction of high molar mass, which was preponderant to obtain optimum performance in the majority of mechanical properties evaluated and especially in ESCR. Also in relation to the evaluation of ESCR, a new analysis for Strain Hardening Modulus was applied in this study, which, although it was not performed according to the standard specification, showed a good correlation between the results obtained with the other two techniques of the ESCR.*

**Keywords:** *High density polyethylene, microstructure, properties, ESCR.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Valor bruto estimado de produção de embalagens no Brasil entre 2010-2017 em bilhões de reais..... | 16 |
| <b>Figura 2</b> - Mercado global com percentual de produção dos principais termoplásticos do mundo em 2017.....     | 17 |

## **LISTA DE TABELAS**

**Nenhuma entrada de índice de ilustrações foi encontrada.**

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|       |   |
|-------|---|
| ASTM  | <i>American Society for Testing and Materials</i>     |
| DENT  | Duplo entalhe para tração                             |
| DMM   | Distribuição de massa molar                           |
| DSC   | Calorimetria exploratória de varredura                |
| DSR   | Reometria Rotacional                                  |
| DTUL  | Temperatura de deflexão sob carga                     |
| ESC   | Tensofissuramento ambiental                           |
| ESCR  | Resistência ao tensofissuramento ambiental            |
| EFW   | Trabalho Essencial da Fratura                         |
| FNCT  | Teste de fluência com entalhe                         |
| FPZ   | Zona de processo de fratura                           |
| FRR   | Relação entre taxas de fluxo (Polidispersão)          |
| GPC   | Cromatografia por Permeação em Gel                    |
| IF    | Índice de fluidez                                     |
| IR    | Infravermelho   |
| ISO   | <i>International Organization for Standardization</i> |
| LCB   | Ramificações de cadeia longa                          |
| LEFM  | Mecânica da fratura linear-elástica                   |
| LS    | Espalhamento de luz                                   |
| MFR   | Índice de fluidez                                     |
| MM    | Massa molar   |
| NDR   | Razão de estiro natural - <i>Natural draw ratio</i>   |
| ODCB  | Ortodiclorobenzeno                                    |
| PE    | Polietileno   |
| PEAD  | Polietileno de alta densidade                         |
| PEBD  | Polietileno de baixa densidade                        |
| PEBDL | Polietileno de baixa densidade linear                 |
| PIB   | Produto Interno Bruto                                 |
| RMN   | Ressonância magnética nuclear                         |
| SCB   | Ramificação de cadeia curta                           |
| SCG   | Crescimento lento da fissura                          |
| SEC   | Cromatografia por Exclusão por Tamanho                |
| TCE-d | Tetracloroetano deuterado                             |
| UV    | Ultravioleta  |
| VIS   | Viscosímetro  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|             |   |
|-------------|---|
| $R^2$       | coeficiente de correlação de Pearson  |
| $l$         | comprimento do ligamento  |
| $t$         | espessura do corpo  |
| $F_{50}$    | estimativa de falha de 50% dos corpos de prova                                      |
| $\beta$     | fator de forma relacionado com a dimensão de zona plástica normal à linha da trinca |
| $\omega$    | frequência angular  |
| bar         | bar   |
| g           | gramas  |
| $g/cm^3$    | gramas por centímetro cúbico  |
| °           | graus   |
| h           | horas   |
| J           | joules  |
| L           | Litros  |
| m           | massa   |
| $M_n$       | massa molar numérica média  |
| $M_w$       | massa molar ponderal média  |
| $M_z$       | massa molar Z-Média   |
| MHz         | mega-hertz  |
| MPa         | megapascal  |
| m           | metros  |
| $m^2$       | metros quadrados  |
| $\mu L$     | microlitros   |
| mg          | miligramas  |
| mL          | mililitros  |
| mm          | milímetros  |
| min         | minutos   |
| $G'$        | módulo elástico (ou de armazenamento)   |
| N           | newtons   |
| %           | percentual  |
| $X_c$       | percentual de cristalinidade  |
| $\lambda_M$ | ponto central   |
| $\lambda_R$ | ponto de ruptura  |
| $\lambda_i$ | ponto inicial “i”   |
| kg          | quilogramas   |
| kJ          | quilojoules   |
| kN          | quilonewtons  |
| $\lambda$   | razão de estiro do material   |

|                       |  |
|-----------------------|--|
| s                     | segundos   |
| $\langle G_p \rangle$ | módulo de endurecimento - <i>strain hardening modulus</i>    |
| $\dot{\gamma}$        | taxa de cisalhamento   |
| $T_c$                 | temperatura de cristalização                                 |
| $T_m$                 | temperatura de fusão   |
| $T_{m2}$              | temperatura de fusão no 2º aquecimento                       |
| °C                    | temperatura em graus Celsius                                 |
| $W_e$                 | trabalho essencial de fratura                                |
| $W_p$                 | trabalho não essencial da fratura                            |
| $W_f$                 | trabalho total de fratura                                    |
| $\Delta H_m$          | variação da entalpia de fusão                                |
| $\Delta H^\circ_m$    | variação da entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino |
| $\eta^*$              | viscosidade complexa   |
| $\eta_0$              | viscosidade zero   |
| 1000C                 | mil átomos de carbono  |

## SUMÁRIO

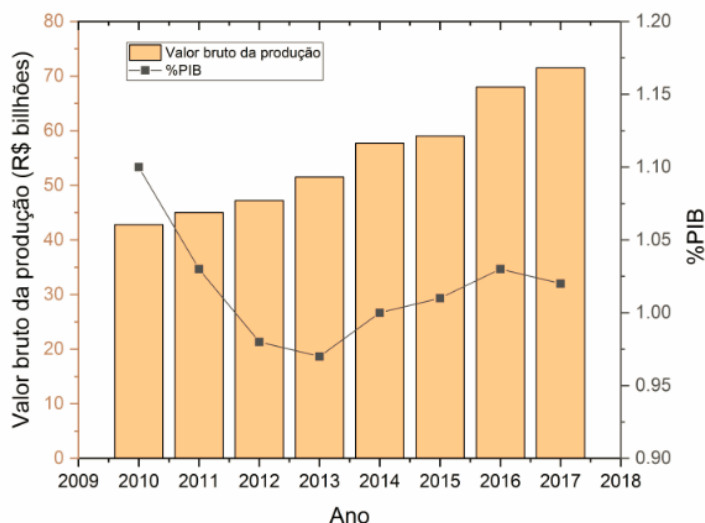
|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| RESUMO .....                        | 9  |
| ABSTRACT .....                      | 10 |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....           | 16 |
| LISTA DE TABELAS .....              | 17 |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS..... | 18 |
| LISTA DE SÍMBOLOS .....             | 19 |
| SUMÁRIO.....                        | 21 |
| 1. INTRODUÇÃO .....                 | 16 |



## 1. INTRODUÇÃO

A embalagem tornou-se ferramenta crucial para atender a sociedade em suas demandas de alimentação, saúde, conveniência, disponibilizando produtos com segurança e informação para o bem-estar das pessoas. Mundialmente, o setor de embalagens movimenta mais de US\$ 500 bilhões, representando dentre 1% e 2,5% do PIB (Produto Interno Bruto) de cada país [1]. No Brasil, esta movimentou em 2017 R\$ 71,5 bilhões (valor estimado), gerando mais de 200 mil postos de empregos diretos e formais (Figura 1) [2]. Os polímeros representam a maior participação no valor de produção, correspondente a 38,85% do total de embalagens produzidas, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 35,05%, metálicas com 18,15%, vidro com 4,44%, têxteis para embalagens com 2,53% e madeira com 1,95% [2].

**Figura 1** - Valor bruto estimado de produção de embalagens no Brasil entre 2010- 2017 em bilhões de reais



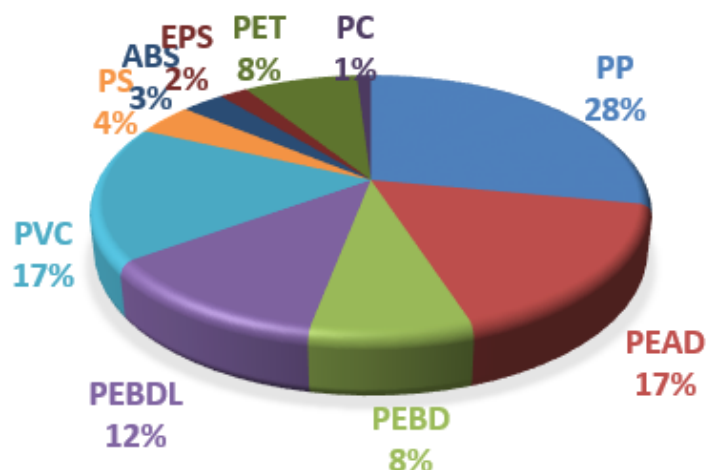
\*\* Dados estimados de 2016 e 2017

Fonte: adaptado de ABRE- Associação Brasileira de Embalagem [2]

A elevada utilização de termoplásticos na indústria de transformação se deve ao fato de serem materiais versáteis e de fácil processamento, destacando-se os polietilenos e os polipropilenos [3]. Outra grande vantagem dos polímeros é sua leveza, proporcionando grande economia no transporte das mercadorias, diminuindo o custo de coleta e destinação final e não apresentam riscos de manuseio [4]. Do ponto de vista de custo, os termoplásticos se destacam por serem de menor custo para se produzir quando comparados a outros materiais que poderiam ser utilizados para a mesma aplicação (vidros, por exemplo) [5].

A Figura 2 apresenta o mercado global de produção dos principais termoplásticos do mundo em 2017, com destaque para o polietileno (PE) [6], o qual representou 37% do mercado global de termoplásticos de um total de 257 milhões de toneladas (incluindo polietileno de baixa densidade linear, polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade) [7].

**Figura 2** - Mercado global com percentual de produção dos principais termoplásticos do mundo em 2017



Fonte: IHS Chemical. World Analysis-Polyethylene (2018) [7]

O PE, por ser um polímero de baixo custo e versátil, é utilizado em inúmeras aplicações, como recipientes domésticos e alimentícios, brinquedos, filmes e embalagens para produtos em geral, tampas, garrafas, bombonas e recipientes de grandes e pequenos volumes [7]. No Brasil, dentre os PEs, o polietileno de alta densidade (PEAD) lidera a capacidade produtiva, que gira em torno de 2 milhões de toneladas/ano. Dentre os processos de transformação, sopro e filmes representam cerca de 80% desse volume, seguido por injeção, extrusão rígida e rafia [8].

Através da moldagem por sopro do PEAD, são obtidas embalagens de pequeno volume, como garrafas e frascos utilizados para cosméticos e produtos de limpeza, por exemplo [8]. A base para obtenção de uma embalagem de pequeno volume de PEAD, que na sua maioria contém produtos tensoativos (detergentes, por exemplo), além do processamento, é a resina com a qual é produzida. Assim sendo, embora embalagens de pequeno volume possuam baixo valor agregado, a combinação dos requisitos técnicos que o mercado exige às propriedades da matéria-prima são necessárias [9].

Em um mercado altamente competitivo, o grande desafio dos produtores de resinas é proporcionar ao transformador final materiais com excelente balanço entre estrutura,

propriedades e processamento, e, também, a redução da espessura de suas embalagens (para baixar custos de consumo de matéria-prima e transporte) mantendo as propriedades do produto final. Na busca do atendimento e satisfação dos clientes, a indústria petroquímica busca alternativas para atender esse mercado cada vez mais exigente e competitivo, através de melhorias e/ou otimização nos seus processos ou investindo em pesquisa para obtenção de produtos inovadores.

Nesse sentido, a proposta desse trabalho é avaliar a relação entre a microestrutura e propriedades físicas e mecânicas do PEAD com aplicação no processo de sopro.