

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PEBDs DE DIFERENTES
TECNOLOGIAS ALTA-PRESSÃO**

Paula Yuko Ogata

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PEBDs DE DIFERENTES
TECNOLOGIAS ALTA-PRESSÃO**

Paula Yuko Ogata

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2015

Esta Dissertação foi 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, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Fabiana Pires de Carvalho – BRASKEM

Dra. Larissa Stieven Montagna - UNIFESP

Prof^a. Dra. Nara Regina Atz - IFSUL

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, Akemi e Jorge, que sempre serão meus grandes exemplos. À minha orientadora professora Ruth, que confiou em mim e aos colegas da Braskem que muito contribuíram para este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Akemi e Jorge, pela dedicação e sacrifício de toda uma vida em prol da minha educação. Aos seus exemplos de disciplina e superação de obstáculos que inspiram a minha vida e a de muitos ao seu redor.

Às minhas queridas irmãs, Cíntia e Carolina, pela amizade incondicional.

À professora Ruth Santana pela confiança, amizade, incentivo, ensinamentos e orientação neste trabalho.

Às colegas Patrícia Rocha e Daiane Vargas, pelo compartilhamento de experiências do Mestrado.

Aos colegas da Braskem de Desenvolvimento de Produtos PE, em especial ao Omar Renck, que por muitas vezes transmitiu com paciência e clareza sua sabedoria.

E, por fim, agradeço a toda a equipe do Centro de Tecnologia & Inovação – Triunfo/RS, que tornaram possível a execução deste trabalho. Em especial à Simone Staub, Catia Ellwanger, Laura Nyland, Bruna Mendonça e Fernando Silveira.

TRABALHOS PUBLICADOS

- OGATA, P. Y., SANTANA, R. M. C. CORRELAÇÃO DA ESTRUTURA DE PEBDs COM PROPRIEDADES REOLÓGICAS. In: **21 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21 CBECIMAT** Cuiabá-Brasil, 2014 (trabalho completo).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 POLIETILENOS: TIPOS E APLICAÇÕES	5
3.1.1 Ramificações de cadeia	6
3.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	9
3.1.3 Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)	10
3.1.4 Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	11
3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PEBDs.....	12
3.2.1 Tecnologia tubular.....	14
3.2.2 Tecnologia autoclave	17
3.2.3 Comparação entre tecnologias.....	19
3.3 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE PEBDs.....	22
3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	24
3.4.1 Índice de fluidez do fundido	25
3.4.2 Reometria rotacional	25
3.4.3 Reometria capilar	29
3.4.4 Resistência do fundido	30
3.5 DMA (ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA).....	30
4. EXPERIMENTAL	32
4.1 MATERIAIS	32
4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	34
4.3.1 Ensaio físicos – Densidade	35
4.3.2 Análises térmicas - DSC	35
4.3.3 Análises estruturais - GPC	36

4.3.4	Ensaio reológico	37
4.3.4.1	Índice de fluidez	37
4.3.4.2	Reometria rotacional	38
4.3.4.3	Reometria capilar	38
4.3.4.4	Resistência do fundido	38
4.3.5	DMA (Análise dinâmico-mecânica)	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	PROPRIEDADES FÍSICAS – DENSIDADE	41
5.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS	42
5.3	MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO	44
5.4	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	47
5.4.1	Índice de fluidez	47
5.4.2	Reometria rotacional	48
5.4.3	Reometria capilar	57
5.4.4	Resistência do fundido	58
5.5	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	61
6.	CONCLUSÃO	63
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
8.	BIBLIOGRAFIA	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo mundial de polietilenos por tipo (2014 e 2019).....	1
Figura 2 – Demanda mundial de PEBD por aplicação.	2
Figura 3 - Evolução da capacidade global instalada de PEBD por tecnologia de produção. ...	3
Figura 4 - Fórmula química do polietileno e representação do par monômero/polímero.	6
Figura 5 - Exemplo de transferência de cadeia intramolecular com formação de butila [12]. .	7
Figura 6 - Exemplo de transferência de cadeia intermolecular com formação de ramificação.	7
Figura 7 - Representação esquemática de uma cadeia de polietileno com ramificações de diferentes tamanhos. Me = metila. Et = etila. Bu = butila. LCB = ramificação de cadeia longa [12].	8
Figura 8 - Representação das cadeias de polietilenos (linha sólida=cadeia principal; linha pontilhada= SCB e LCB).....	10
Figura 9 - Reações básicas que ocorrem na polimerização em cadeia (radicalar).....	13
Figura 10 – Ilustração de compressores primários e secundários (hiper-compressores).	15
Figura 11 – Ilustração da configuração de reatores tubulares.....	16
Figura 12 - Esquema representativo do processo tubular.	16
Figura 13 - Ilustração da configuração de reatores autoclave.	18
Figura 14 – Esquema representativo do processo autoclave.	19
Figura 15 – Comparativo entre distribuição de massa molar entre tubular e autoclave.....	21
Figura 16 - Representação esquemática da extrusão tubular [25'].....	23
Figura 17 – Esquema representativo da extrusão plana.	23
Figura 18 – Esquema representativo do processo de revestimento por extrusão	24
Figura 19– Esquema representativo da geometria placa-placa em reometria rotacional.....	26
Figura 20 - Fluxo oscilatório em cisalhamento.	27
Figura 21 – Curva mostrando o parâmetro G' ($G''=500\text{Pa}$).	29
Figura 22 - Esquema representativo de um reômetro capilar.....	30
Figura 23 - Extrusora monorosca Oryzon.	33

Figura 24 - Reômetro Rheotens acoplado ao Haake.	39
Figura 25 - Reômetro capilar Thermo Haake Rheomex.	39
Figura 26 - Termogramas de cristalização (exotérmico) dos PEBDs e suas misturas.	43
Figura 27 - Termogramas de fusão (endotérmico) dos PEBDs e suas misturas.	44
Figura 28 - Distribuição de massa molar das amostras, obtidos em GPC.	45
Figura 29 – Encolhimento do filme no sentido transversal, conhecido como <i>neck-in</i> (NI). ...	46
Figura 30 - Perfis comparativos do módulo elástico em cisalhamento das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.	49
Figura 31 - Perfis comparativos do módulo viscoso em cisalhamento das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.	49
Figura 32 - Perfis comparativos de viscosidade complexa das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.	51
Figura 33- Efeito isolado de PD e Mw nas curvas reológicas.	52
Figura 34 – Correlação de viscosidade com Mw, mostrando a massa molar crítica Mc.	53
Figura 35 - Correlação de viscosidade zero e Mw para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	54
Figura 36 - Curva de $\log G''$ vs $\log G'$ para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	55
Figura 37 - Curvas reológicas obtidas em reometria capilar para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	57
Figura 38 – Curvas de resistência do fundido obtidas para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	59
Figura 39 - Força máxima do fundido das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	59
Figura 40 – Velocidade máxima de ruptura das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de PE [4,8].	8
Tabela 2 - Características de reatores tubulares e autoclave.	20
Tabela 3 - Polietilenos de baixa densidade utilizados no estudo.	32
Tabela 4 - Condições de extrusão das misturas de PEBDs	33
Tabela 5 - Misturas de PEBDs autoclave (A1) e tubular (T1).	34
Tabela 6 - Ensaio de caracterização realizados nas amostras do estudo.	34
Tabela 7 - Parâmetros obtidos no ensaio de GPC [33].	37
Tabela 8 - Resultados de densidade dos PEBDs e misturas.	41
Tabela 9 - Resultados de propriedades térmicas das amostras, obtidos em ensaio de DSC.	42
Tabela 10- Resultados de massas molares e polidispersividade das amostras.	45
Tabela 11- Índices de fluidez dos PEBDs e misturas.	48
Tabela 12 - Parâmetros calculados de viscosidade zero e $G'(G''=500\text{Pa})$ dos PEBDs.	56
Tabela 13 - Resultados de módulo de armazenamento dos PEBDs obtidos em ensaio de DMA.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DD	<i>Draw-down</i> (estirabilidade do filme)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTBO	Di-tert-butil-peróxido
E'	Módulo elástico em elongação
E''	Módulo de dissipação viscosa em elongação
E _h	Energia de ativação horizontal
E _v	Energia de ativação vertical
EVA	Etileno acetato de vinila
G*	Módulo complexo de cisalhamento
G'	Módulo elástico em cisalhamento ou módulo de armazenamento
G''	Módulo viscoso em cisalhamento ou módulo de perda
GPC	Cromatografia de permeação de gel
IF	Índice de fluidez do fundido
LCB	<i>Long-chain branch</i> ou ramificação de cadeia longa
M _n	Massa molar numérica média
M _w	Massa molar ponderal média
M _z	Massa molar Z-média
n	Grau de polimerização
NI	<i>Neck-in</i> (encolhimento do filme)
PD	Polidispersão ou índice de polidispersividade
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear

PEMD	Polietileno de média densidade
PEMDL	Polietileno de média densidade linear
RI	Índice de refração
SCB	<i>Short-chain branch</i> ou ramificação de cadeia curta
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
TAPPI	Tert-amil-peroxipivalato
TBPB	Tert-butil-peroxibenzoato
TBPPI	Tert-butil-peroxipivalato
Tc	Temperatura de cristalização
TCB	1,2,4-tri-cloro-benzeno
Tm	Temperatura de fusão
VI	Viscosidade intrínseca
Xc	Porcentagem de cristalinidade
ω	Velocidade angular
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de cisalhamento
η^*	Viscosidade complexa
η_0	Viscosidade zero
$\tan \delta$	Coeficiente de amortecimento ou atrito interno
γ_0	Amplitude de deformação
γ	Deformação de cisalhamento
τ_0	Amplitude da tensão de cisalhamento
δ	Ângulo de defasagem em relação à deformação
$\dot{\gamma}_0$	Amplitude da taxa de cisalhamento

RESUMO

Os primeiros polietilenos de baixa densidade (PEBDs) foram produzidos em reatores de alta-pressão de tecnologia autoclave, resultando em materiais com boas propriedades ópticas e facilmente processáveis em injeção, extrusão de filmes plano ou balão e revestimento por extrusão, tanto na forma pura quanto em misturas com polietilenos de baixa densidade linear (PEBDLs). No entanto, as plantas autoclave têm se tornado cada vez mais escassas no mundo, já que novos investimentos têm sido realizados em unidades industriais maiores e mais produtivas de tecnologia tubular. Assim, a compreensão das diferenças físicas, estruturais e principalmente reológicas entre PEBDs destas duas tecnologias é o objetivo principal deste trabalho. Além disso, pretende-se estudar o comportamento reológico destes PEBDs no processo de revestimento por extrusão, que é um dos mais críticos em termos de reologia. Para isso, foram selecionados três PEBDs de tecnologia autoclave (A1, A2 e A3) e um de tecnologia tubular (T1) e foram preparadas misturas de T1 e A1. As amostras foram caracterizadas em relação à densidade, temperaturas de fusão e cristalização e grau de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura (DSC), massas molares médias (M_n , M_w , M_z) e polidispersão (PD) por cromatografia de permeação de gel (GPC); e com relação ao comportamento reológico, tendo sido avaliadas quanto ao índice de fluidez, reometria rotacional, reometria capilar, resistência do fundido e análise dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados indicam que as amostras de PEBDs de tecnologia autoclave avaliadas foram produzidos em condições de reação distintas, cada qual resultando em determinada polidispersão e quantidade de cadeias de alta massa molar, responsáveis pelo aumento da elasticidade e resistência do fundido. O PEBD de tecnologia tubular apresentou menor PD, refletindo em menor grau de elasticidade e pseudoplasticidade. O acréscimo de diferentes teores de A1 (mais ramificado) em T1 (menos ramificado) resultou em uma interessante combinação entre as características reológicas das duas amostras de PEBDs. Finalmente, conclui-se que diferenças significativas de propriedades físicas, térmicas, estruturais e reológicas entre os PEBDs podem influenciar o desempenho de *neck-in* e *draw-down* em processamento e também no produto final.

ABSTRACT

The first low density polyethylenes (LDPEs) were produced in high-pressure reactors and autoclave technology, resulting in materials with good optical properties and easily processed in injection, cast and blown film extrusion and extrusion coating, either pure or blended with linear low density polyethylene (LLDPEs). However, autoclave plants have become increasingly scarce in the world, as new investments have been made in larger and more productive plants based on tubular technology. Thus, understanding the physical, structural and rheological differences between LDPEs of these two technologies is the main objective of this work. Furthermore, this work aims to study the rheological behavior of the LDPEs in the extrusion coating process, which is one of the most critical in terms of rheology. For this purpose, three autoclave LDPEs (A1, A2 and A3) and one tubular LDPE (T1) were selected and some blends were prepared with different proportions of A1 and T1. The samples were characterized with respect to density, melting/crystallization temperatures and degree of cristalinity by differential scanning calorimetry (DSC), average molecular weight distribution (M_n , M_w , M_z) and polydispersity (PD) by gel permeation chromatography (GPC), and also the rheological characterization was performed by assessing melt index, rotational rheometry, capillary rheometry, melt strength and dynamic-mechanical analysis (DMA). The results indicate that the autoclave LDPEs were produced at distinct reaction conditions, each one resulting in particular polydispersity and level of long chain branching, which are responsible for elasticity and melt strength. The tubular LDPE presented lower PD, reflecting a lower degree of elasticity and shear thinning. The addition of A1 (more branched) in hot blends with T1 (less branched) resulted in an interesting combination of rheological characteristics of the two LDPEs. Finally, it was concluded that distinct physical, thermal, structural and rheological properties between the LDPEs may influence neck-in and draw-down performance during processing and also the final product characteristics.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os plásticos têm sido empregados nos mais diversos produtos e segmentos de mercado. É cada vez mais ampla sua utilização em embalagens para alimentos e bebidas, construção civil, automóveis e autopeças, bens de consumo, produtos farmacêuticos e médico-hospitalares, agricultura, entre outros [1]. A produção mundial de plásticos chegou a 288 milhões de toneladas em 2012, mais concentrada na Ásia, Europa e América do Norte [2].

Os polietilenos (PE's) representam aproximadamente 38 % do mercado global de termoplásticos, com demanda estimada em 79 milhões de toneladas em 2012 [3]. A sua utilização em larga escala pode ser explicada pela combinação de características desejáveis em diversas aplicações, como boa tenacidade, estabilidade térmica, resistência química, baixo coeficiente de atrito e baixíssima absorção de água, além de fácil processabilidade, [4].

Dependendo da estrutura química, densidade e processo de produção, os polietilenos podem ser classificados em polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD). A divisão de consumo mundial por tipo de polietileno de 2014 (realizado) a 2019 (previsão) pode ser observada na Figura 1:

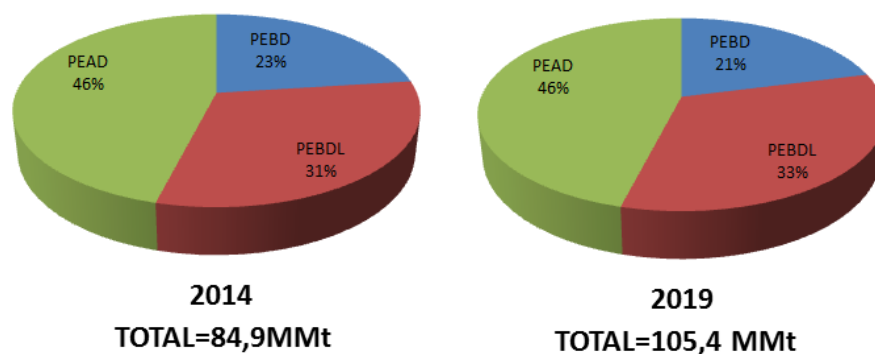


Figura 1 – Consumo mundial de polietilenos por tipo (2014 e 2019).

Ao longo das 3 últimas décadas, houve queda na demanda de PEBD devido à concorrência com o PEBDL convencional e metalocênico, além de plastômeros [5].

De acordo com o gráfico da Figura 1, esta tendência de queda será mantida nos próximos anos, porém a uma taxa mais reduzida [3]. Isso porque a utilização do PEBD tem crescido em aplicações especiais, em que suas propriedades ópticas (transparência e brilho) e processabilidade (estabilidade do balão e filme plano) não podem ser atingidas por PEBDLs [5].

Os polietilenos de baixa densidade são amplamente utilizados em filmes e laminados, revestimento por extrusão, injeção, fios e cabos, entre outras aplicações [3,5]. A demanda mundial de PEBD por tipo de aplicação tende a permanecer praticamente inalterada nos próximos anos, de acordo com o gráfico da Figura 2:

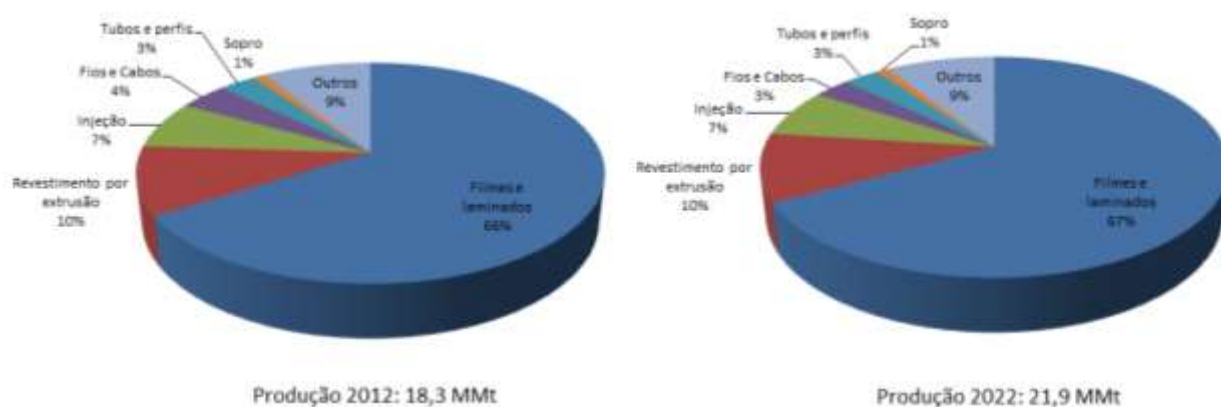


Figura 2 – Demanda mundial de PEBD por aplicação (2012-2022).

Há duas tecnologias de alta-pressão consolidadas para produção de PEBD: autoclave e tubular. A menor capacidade dos reatores autoclave (100-140 kt/ano) em relação aos tubulares (400 kt/ano) gera um elevado custo de investimento por tonelada de produto, cerca de duas vezes maior. Além disso, estima-se um custo de produção de aproximadamente US\$125/ton a mais de resina produzida em processo autoclave em relação ao tubular [3]. Esta discrepância tem levado as petroquímicas a investirem em tecnologia tubular em detrimento à autoclave ao longo dos anos, sendo que em 2020 a previsão é de que as plantas de tecnologia autoclave representem apenas 31 % da capacidade mundial, conforme Figura 3:

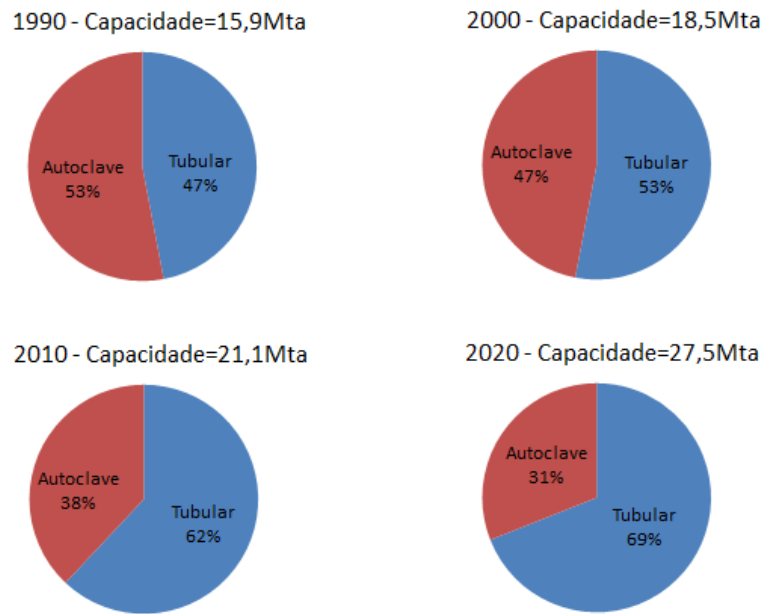


Figura 3 - Evolução da capacidade global instalada de PEBD por tecnologia de produção.

Assim, a tecnologia autoclave é cada vez mais escassa no mundo, sendo sua produção dedicada a aplicações *premium* ou especialidades, como produtos revestidos por extrusão (embalagens cartonadas assépticas para alimentos e bebidas e não-assépticas para revestimento de cartuchos, rafia para sacaria, entre outros) e copolímeros de acetato de vinila para adesivos [5].

Além de propriedades finais adequadas, como resistência mecânica, soldabilidade e brilho, os PEBDs para revestimento por extrusão devem apresentar características reológicas ideais que permitam o seu processamento. Apesar de a tecnologia autoclave possuir vocação para produção de PEBD com maior resistência do fundido e, conseqüentemente, melhor processabilidade em grades para revestimento por extrusão, tem-se estudado cada vez mais blends de PEBDs de tecnologia autoclave e tubular para esta aplicação, como forma de contornar a escassez de PEBD autoclave [3,5].

Portanto, neste trabalho pretende-se avaliar o comportamento reológico de PEBDs de diferentes tecnologias de alta-pressão, bem como suas misturas (blendas). Além disso, pretende-se relacionar a estrutura molecular com as propriedades reológicas, inferindo o comportamento dos materiais no processamento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi realizar um estudo comparativo das propriedades física, térmica e estrutural de resinas PEBD produzidas em tecnologia autoclave e tubular, relacionando com as suas propriedades reológicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar diferentes métodos de caracterização reológica em PEBDs, entendendo a sua sensibilidade em relação à estrutura molecular;
- Avaliar utilização de PEBD de tecnologia autoclave como um modificador reológico do PEBD de tecnologia tubular;
- Inferir relação entre propriedades física, estruturais e reológicas com o comportamento em processamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão revisados os fundamentos que fornecem embasamento técnico a este trabalho. Na primeira parte, serão apresentadas as características gerais dos polietilenos, com maior detalhamento nos PEBDs, com foco em estrutura, propriedades e tecnologias de produção. Em seguida, será apresentado um breve resumo de processos de transformação mais comuns de PEBDs, mostrando a necessidade de adequação de estrutura e processamento. Por fim, serão apresentadas as técnicas de caracterização reológica que serão aplicadas nos materiais em estudo.

3.1 POLIETILENOS: TIPOS E APLICAÇÕES

O polietileno teve origem na década de 1930 quando foi sintetizado pela *Imperial Chemical Industries* (ICI) [6,7]. Produzido em alta pressão e através de polimerização radicalar, o primeiro polietileno de baixa densidade foi empregado em recobrimento de fios e cabos durante a II Guerra Mundial e desde então, inúmeras outras tecnologias e tipos de polietileno foram desenvolvidos, evoluindo para se tornar o polímero mais consumido no Brasil e no mundo. A expectativa de crescimento do consumo mundial de polietileno é de 4,4 % nos próximos 5 anos [5].

Os polietilenos são obtidos através da polimerização do monômero etileno, formando macromoléculas compostas basicamente por carbonos ligados covalentemente com um par de átomos de hidrogênio ligados em cada carbono e terminações de cadeia constituídas por grupos metila (Figura 4) [8,9].

A fórmula química do polietileno em sua forma pura é $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o chamado grau de polimerização, que pode variar desde 100 (ceras) até 250.000 (polímeros de alta massa molar), isto é, massa molar de 1.400 a 3.500.000 g/mol. Na prática, são constituídos por um conjunto de macromoléculas com uma distribuição de massa molar, grau de ramificação e com insaturações e outros defeitos de cadeia [10].

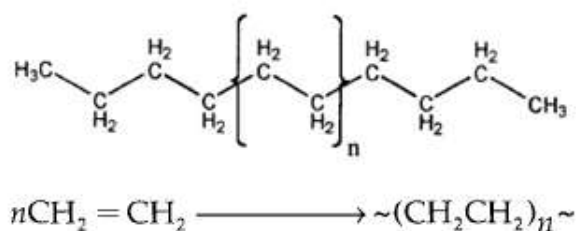


Figura 4 - Fórmula química do polietileno e representação do par monômero/polímero [6].

A depender das condições reacionais e do sistema catalítico, os polietilenos podem ser produzidos com determinados tipos de ramificação de cadeia e, conseqüentemente, com diferentes densidades, sendo classificados em polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de baixa densidade (PEBD).

3.1.1 Ramificações de cadeia

As ramificações de cadeia ocorrem quando um radical terminal responsável pelo crescimento da cadeia abstrai um átomo de hidrogênio de uma cadeia de polietileno pré-existente, resultando na terminação do crescimento do sítio de origem e continuidade de propagação em um novo sítio [8,11,12].

Quando a transferência de radical ocorre de forma intramolecular (Figura 5), esta resulta em ramificações de cadeia curta, ou *short chain branches* (SCB). Por outro lado, quando a transferência de cadeia ocorre de forma intermolecular (Figura 6), ocorre a formação de ramificações de cadeia longa, ou *long chain branches* (LCB).

As ramificações de cadeia curta são geralmente metilas, etilas ou butilas que diminuem a cristalinidade e a densidade do polietileno [13], além de influenciar propriedades como tensão de escoamento, alongação e dureza. Elas são relativamente rígidas e evitam que as cadeias se aproximem demais umas das outras. As ramificações de cadeia longa, por sua vez, podem conter algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono, sendo que na maioria das vezes são tão longas quanto a cadeia principal do polímero [12]. Este tipo de ramificação tem

efeito sobre o processamento do polietileno, pois aumenta a viscosidade do fundido e estabilidade de processamento.

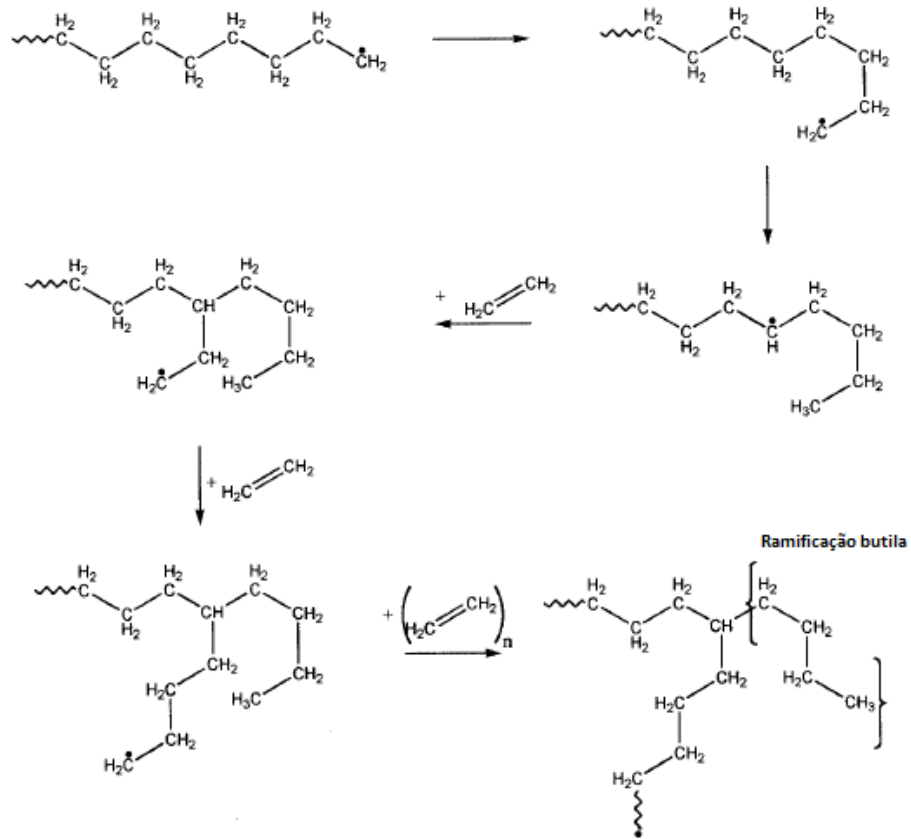


Figura 5 - Exemplo de transferência de cadeia intramolecular com formação de butila [12].

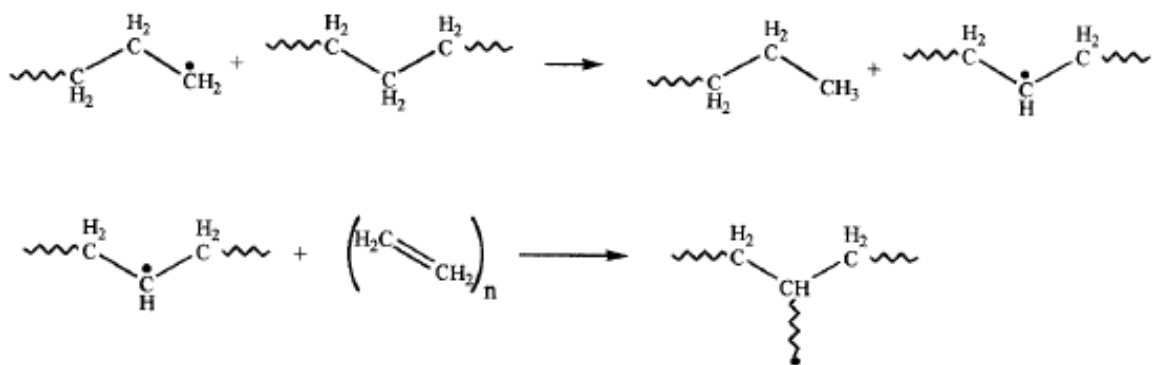


Figura 6 - Exemplo de transferência de cadeia intermolecular com formação de ramificação [12].

A Figura 7 ilustra uma cadeia de polietileno com ramificações de cadeia curta (Me, Et e Bu) e ramificações de cadeia longa (LCB).

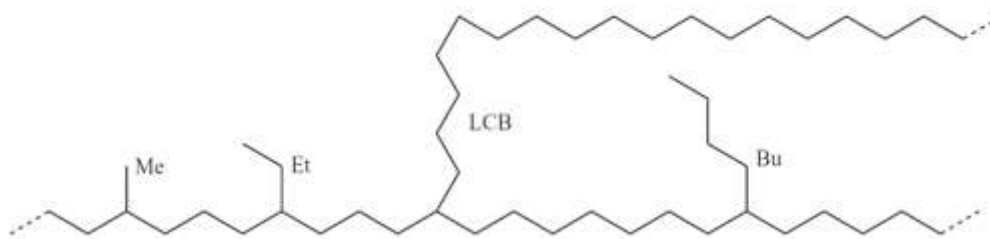


Figura 7 - Representação esquemática de uma cadeia de polietileno com ramificações de diferentes tamanhos. Me = metila. Et = etila. Bu = butila. LCB = ramificação de cadeia longa [12].

Na prática, o tipo e quantidade de ramificações na cadeia do polietileno definem o grau de cristalinidade dos polietilenos e, conseqüentemente, a sua densidade. Em geral, quanto maior o nível de ramificação, menor a densidade do material. As características dos diferentes polietilenos podem ser observadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Características dos diferentes tipos de PE [4,8].

Tipo de PE	Densidade (g/cm ³)	Número de ramificações (por 1000 átomos de carbono)	Grau de cristalinidade (%)	Tm (°C)	Comentários
PEBD	0,910 – 0,925	20-30 (metila)	42-62	98-115	Butilas originadas de transferência de radical intramolecular
		3-5 (butila)			
PEBDL	0,920 – 0,940	25-100	34-62	120-130	Contém apenas ramificações de cadeia curta.
PEAD	0,942 – 0,965	< 4 (Phillips)	62-82	132	Sem etilas ou butilas (Phillips);
		5-7 (Ziegler)			Etilas (Ziegler)

A norma ASTM D883-12 [14] classifica os polietilenos de acordo com a densidade:

- polietileno de alta densidade (PEAD): >0,941 g/cm³
- polietileno de média densidade linear (PEMDL): 0,926 - 0,940 g/cm³
- polietileno de média densidade (PEMD): 0,926 - 0,940 g/cm³
- polietileno de baixa densidade linear (PEBDL): 0,919 – 0,925 g/cm³
- polietileno de baixa densidade (PEBD) 0,910 - 0,925 g/cm³

Apesar da ASTM e outras instituições normativas apresentarem suas classificações, muitas vezes elas não são suficientes para descrever a ampla gama de polietilenos existentes na indústria. Assim, é comum encontrar no mercado classificações subjetivas e arbitrárias, de acordo com massa molar ou tipo de comonômero empregado pela empresa produtora. A seguir, serão apresentadas as 3 classificações mais comumente encontrados na indústria, da forma como são conhecidos no mercado.

3.1.2 Polietileno de alta densidade (PEAD)

Os polietilenos de alta densidade podem ser produzidos por inúmeros processos de baixa pressão, como fase gás, solução, *slurry* ou *loop slurry* [15] e com diferentes sistemas catalíticos baseados em cromo, titânio ou mesmo metalocenos [6,8]. Além disso, podem ser copolimerizados com uma concentração muito baixa (1 a 2 % em peso) de alfa-olefinas para redução do grau de cristalinidade. Os principais comonômeros são buteno, hexeno e octeno [4].

Por apresentar poucas ramificações de cadeia longa, isto é, menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos de carbono da cadeia principal [12], o PEAD é um polímero altamente linear, com baixíssimo nível de defeitos, e que mais se aproxima de uma estrutura de polietileno puro. Apesar das cadeias principais apresentarem ramificações de cadeia curta, as mesmas não inibem o empacotamento cristalino, resultando num material com alto grau de cristalinidade (acima de 90 %) [12,15] e alta densidade (0,94-0,97 g/cm³) [6,15]. A temperatura de fusão cristalina é de aproximadamente 132°C e a massa molar numérica média fica na faixa de 50.000 a 250.000 [9].

A alta cristalinidade do PEAD confere o maior módulo elástico (rigidez) e tenacidade entre os polietilenos, além de permitir maior temperatura de processamento, menor permeabilidade a gases e vapores e maior resistência ao *stress cracking*. Estas características favorecem a aplicação dos PEADs em filmes, tubos, tanques, embalagens sopradas para produtos químicos, entre outros [15].

3.1.3 Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)

Assim como os PEADs, os polietilenos de baixa densidade linear podem ser produzidos em baixa pressão, tanto em fase líquida (solução ou slurry) quanto em fase gás, além de em alta pressão em reatores tipo autoclave ou tubular [16]. Uma ampla gama de sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta ou metalocênicos resultam em PEBDLs com diferentes microestruturas de cadeia, massa molar e distribuição de comonômero, que influenciam diretamente nas propriedades finais.

Os PEBDLs são constituídos de macromoléculas lineares com ramificações de cadeia curta distribuídas aleatoriamente na cadeia, com média de uma ramificação a cada intervalo de 25-100 átomos de carbono [7,12]. Da mesma forma que os PEADs, são produzidos através de copolimerização de etileno com α -olefinas (5 a 12 % em peso) como buteno, hexeno e octeno, formando ramificações tipo etil, butil ou hexil, respectivamente. Além disso, podem conter nenhuma ou pequena quantidade de LCBs, porém o grau de complexidade é bem menor do que o encontrado nos PEBDs [5].

Desta forma, os polietilenos lineares possuem arquitetura molecular e propriedades intermediárias entre os PEADs e os PEBDs (Figura 8).

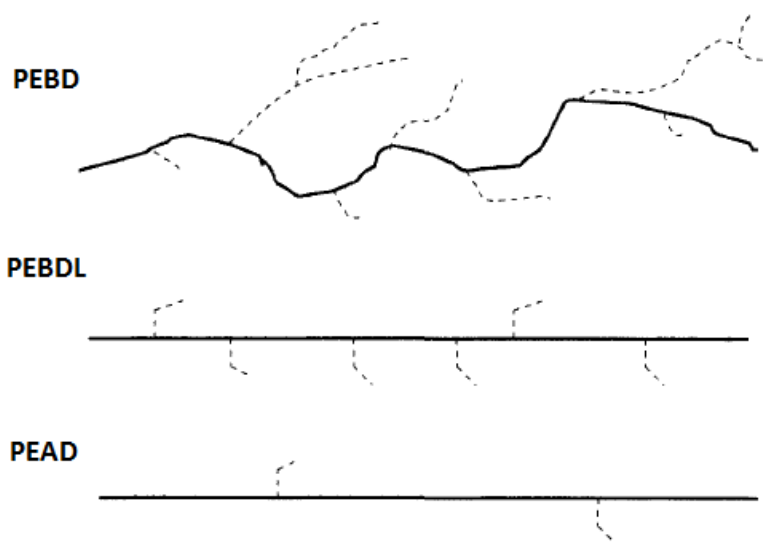


Figura 8 - Representação das cadeias de polietilenos (linha sólida=cadeia principal; linha pontilhada= SCB e LCB) [7].

A presença de mais ramificações de cadeia curta dos PEBDLs em relação aos PEADs gera uma maior blindagem à cristalização, reduzindo a densidade,

dureza e resistência à tração e aumentando a resistência ao impacto e ao rasgamento em filmes.

Apesar de possuírem mais cadeias laterais que os PEBDs, estas são mais curtas, o que promove aumento da rigidez, temperatura de fusão e resistência mecânica (perfuração, rasgo) do PEBDL em relação ao PEBD. Por outro lado, o processamento do PEBDL é mais difícil quando comparado ao PEBD, em função da maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido [16].

Os PEBDLs possuem densidade entre 0,92 e 0,94 g/cm³ e temperatura de fusão entre 120-130°C [6,15]. Devido à combinação de boas propriedades mecânicas, ópticas e de selagem, os PEBDLs são muito utilizados em embalagens flexíveis para os mais diversos gêneros (filmes para uso industrial, agrícola, bobina técnica, fraldas e absorventes, embalagens de aves e pães, ração animal, entre outros), podendo ser utilizados puros ou em blendas com PEAD e PEBD. Além disso, podem ser utilizados em injeção de peças (tampas, artigos farmacêuticos e hospitalares), além de revestimento de fios e cabos [12,16].

3.1.4 Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Os PEBDs são produzidos essencialmente em processos de alta pressão (reator tipo autoclave ou tubular) através polimerização radicalar, que gera estrutura com uma grande quantidade de ramificações. As tecnologias de produção de PEBDs serão melhor detalhadas no subitem 3.2. O PEBD possui densidade variando tipicamente de 0,910–0,925 g/cm³, temperatura de fusão de 98-115°C e cristalinidade de 30-54 %, que é relativamente baixa, quando comparada ao PEBDL e PEAD [7,8].

As inúmeras ramificações de cadeia curta, normalmente n-butila, etila e n-hexila, reduzem efetivamente o grau de cristalinidade e conseqüentemente a densidade do material. Por outro lado, as ramificações de cadeia longa são tão compridas quanto a cadeia principal do polímero (contendo dezenas ou centenas de átomos de carbono), o que resulta num maior grau de emaranhamento entre as cadeias, maior energia coesiva e, conseqüentemente, maior resistência ao fluxo do polímero fundido [12]

Porém, quando submetidas ao cisalhamento, as moléculas de PEBD com ramificações de cadeia longa tendem a se orientar na direção do fluxo e formar um perfil molecular mais compacto, reduzindo os enrosocos moleculares que impedem o fluxo, isto é, reduzindo acentuadamente a viscosidade quanto maior a taxa de cisalhamento.

Assim, a presença das ramificações de cadeia longa ajuda a compreender o comportamento pseudoplástico mais acentuado nos PEBDs, combinando alta resistência do fundido com baixas viscosidades nas altas taxas de cisalhamento, características que são essenciais para garantir o bom processamento nos diversos tipos de extrusão de filmes.

Os PEBDs são adequados ao processo de extrusão tubular (filme balão), extrusão plana (filme plano ou filme *cast*), revestimento por extrusão, injeção, entre outros.

3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PEBDs

Conforme já citado anteriormente, existem dois processos de alta-pressão para produção de PEBDs: autoclave e tubular. Ambos os processos consistem basicamente na polimerização de etileno em reatores de alta-pressão (1000-3500 bar) [5], através de reação em cadeia via radical livre.

Inicialmente, em determinada temperatura de reação, ocorre a decomposição do iniciador (ou mistura de iniciadores), geralmente peróxidos orgânicos, como por exemplo o di-*tert*-butil-peróxido (DTBP), *tert*-butil-peroxipivalato (TBPPI), *tert*-butil-peroxibenzoato (TBPB) e *tert*-amil-peroxipivalato (TAPPI), formando radicais livres (R^*). A representação das reações de polimerização é mostrada na Figura 9.

A iniciação da reação ocorre quando o radical livre (R^*) reage com o monômero de etileno (M), formando um novo radical livre ($R_1\cdot$). Em seguida, o radical livre reage com um novo monômero, propagando a reação e aumentando o tamanho da cadeia. O término da reação se dá quando dois radicais se encontram, formando uma ou duas cadeias poliméricas (terminação por combinação ou desproporcionamento, respectivamente).

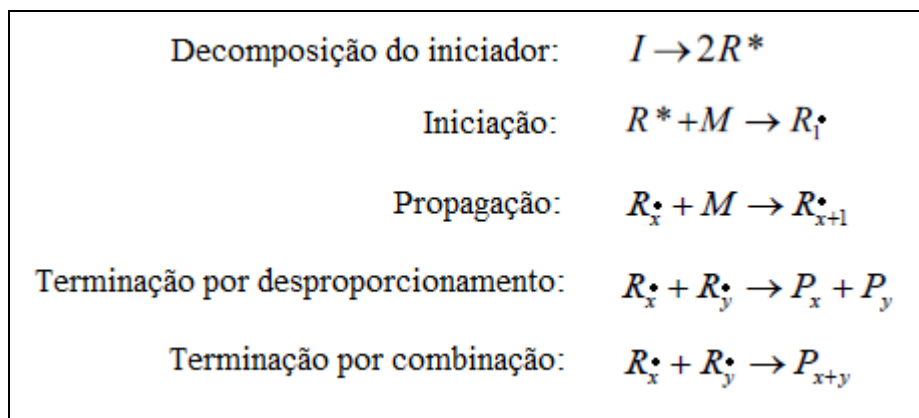


Figura 9 - Reações básicas que ocorrem na polimerização em cadeia (radicalar).

Além destas reações, pode ocorrer transferência de cadeia intra ou intermolecular, conforme explicado na seção 3.1.1. A reação de transferência de cadeia ocorre quando um radical livre reage com uma espécie não-radicalar, como o próprio monômero ou um agente de transferência de cadeia (telogênio), como propileno, isobutano, butano ou hidrogênio [3,5,8,12]. O hidrogênio atua diretamente como terminador de cadeia, enquanto que outros modificadores como o propileno irão produzir ramificações de cadeia curta, através de transferência de cadeia intramolecular. A adição de agentes de transferência de cadeia gera, portanto, redução do massa molar e menor conversão da reação [8].

Nas reações de alta pressão, as ramificações de cadeia longa são formadas sem a necessidade de adição de comonômeros, pois ocorrem simplesmente por reações de transferência de cadeia intermolecular. Estas reações aumentam quanto maior a concentração do polímero, isto é, quanto maior a conversão e o tempo de residência, quanto maior a temperatura e quanto menor a pressão do reator [5].

Os processos de polimerização de alta-pressão comercialmente disponíveis são relativamente ineficientes, com taxa de conversão baixa menor que 20 %. A baixa eficiência se deve à limitação da capacidade de troca de calor, uma vez que a polimerização de etileno é um processo muito exotérmico, liberando em torno de 22 a 25 kcal/mol [7,8]. Se a temperatura de reação ultrapassar 300°C aproximadamente, a taxa de decomposição de etileno e polietileno aumenta, gerando descontrole reacional devido ao aumento da pressão do reator [3,5].

As condições reacionais de temperatura e pressão influenciam a cinética das reações de iniciação, propagação, ramificação, transferência de cadeia e terminação. A pressão de reator tem influência direta sobre a massa molar do

polímero, sendo que quanto maior a pressão, maior a aproximação de monômeros nos finais de cadeia reativos e maior o tamanho das moléculas obtidas. As pressões de reator podem ser alteradas para a produção de PEBDs com distribuição mais estreita ou larga [5,8].

A temperatura de reação, por sua vez, pode influenciar o grau de ramificação de cadeia, sendo que quanto maior a temperatura, maior é a energia para movimentação das cadeias e probabilidade de reações intramoleculares/intermoleculares, gerando maior grau de ramificação e menor densidade do polímero. A concentração e eficiência dos iniciadores são variáveis secundárias, isto é, não controladas diretamente [8].

3.2.1 Tecnologia tubular

A tecnologia de polimerização de PEBD em reator tubular foi inicialmente desenvolvida pela BASF e hoje é licenciada pela LyondellBasell. Atualmente, existem inúmeras empresas licenciadoras de tecnologia para produção de PEBD tubular, como a ExxonMobil, LyondellBasell e SABTEC (SABIC) e Versalis (Polimeri) [5]. Na tecnologia tubular, o monômero etileno e modificadores (agente de transferência de cadeia ou telogênio) são inicialmente comprimidos até 250-300 bar num compressor primário ou pré-compressor. O gás não reagido é realimentado no compressor primário após passar pelo separador de baixa-pressão.

Em seguida, o gás comprimido no compressor primário é alimentado no hipercompressor ou compressor secundário, onde a pressão é elevada até 2500-3200 bar, que é a pressão de reação [15] (Figura 10). Também é no compressor secundário que ocorre a adição de comonômeros polares, no caso de se produzir etileno acetato de vinila (EVA) ou outros grades.

O etileno e os iniciadores (ou mistura de iniciadores) são injetados no reator em diferentes pontos ao longo do comprimento, dividindo-o em 2 a 5 zonas de reação [12]. Usualmente, os iniciadores são diluídos em solvente inerte (como isoparafina, por exemplo), por questões de segurança e facilidade de operação.

Compressores primários



Hiper-compressores



Figura 10 – Ilustração de compressores primários e secundários (hiper-compressores).

Os reatores tubulares são construídos como um trocador de calor de tubo duplo, com comprimento típico de 500 a 3000m e diâmetros internos de 20 a 100 mm (Figura 11). Assim, o tubo interno é o reator propriamente dito, e o tubo externo é constituído pela jaqueta de resfriamento.

Além do resfriamento através da troca térmica com a jaqueta, pode ser adicionado monômero resfriado ao longo do comprimento do reator para melhorar a eficiência. As pressões de reação giram em torno de 2000 a 3100 bar e as temperaturas máximas ficam em torno de 260-320°C.

O processo tubular possui conversão de monômero relativamente maior em relação ao processo autoclave, chegando até a 40 %, com um tempo de residência de 20 a 60 s[12]. O polímero fundido que se forma é transportado por diferença de pressão até uma extrusora de rosca simples, onde aditivos podem ou não ser adicionados na extrusão. Em seguida, os pellets (grânulos) são resfriados e seguem por etapa de silagem, ensaque (embalagem) e estocagem (Figura 12):

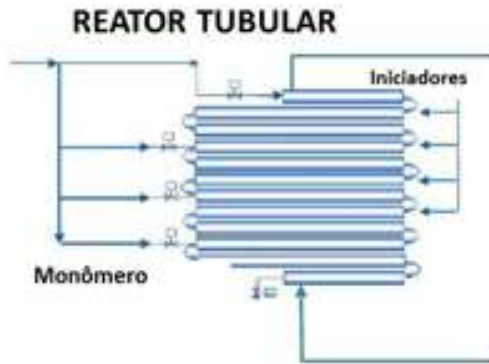
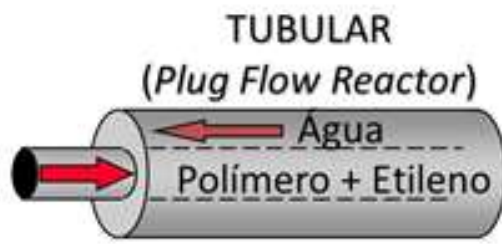


Figura 11 – Ilustração da configuração de reatores tubulares.

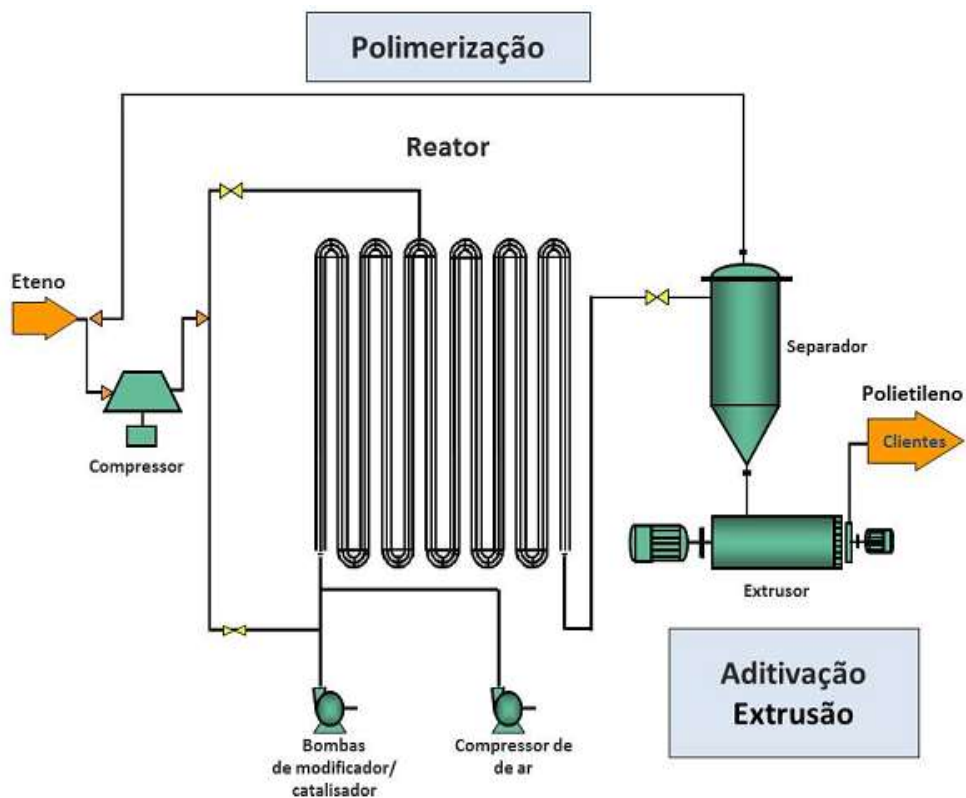


Figura 12 - Esquema representativo do processo tubular [5].

Uma das principais diferenças entre os processos tubular e autoclave é a homogeneidade da resina. Como no reator tubular não há agitação em larga escala, as concentrações de iniciador, etileno e modificador variam ao longo do comprimento do reator. A concentração relativa do telogênio no etileno, por exemplo, aumenta ao longo do comprimento do reator, de modo que as moléculas produzidas na parte inicial do tubo possuem massa molar maior que as moléculas produzidas no final do reator. Assim, a depender das condições operacionais, o material produzido em reator tubular pode se aproximar de uma blenda de dois ou mais componentes produzidos em reatores autoclave separados.

Atualmente, existem patentes de diversas configurações de reatores possíveis além da configuração mais comum, que é a de um reator simples. Assim, cada vez mais se estudam possibilidades de múltiplos reatores em paralelo ou em série na mesma linha de produção, permitindo a obtenção de resinas com uma ampla distribuição de propriedades.

Reatores tubulares produzem PEBD com distribuição de massa molar larga e com boas propriedades ópticas para filmes, além de grades de injeção, fios e cabos e copolímeros com até 30 % de acetato de vinila [3,5]. Mesmo assim, a polidispersão (PD) fica entre 4 e 7, que é em geral menor em reatores tubulares do que em autoclave.

3.2.2 Tecnologia autoclave

A tecnologia de produção de PEBD por processo tipo autoclave é atualmente licenciada por uma variedade de empresas, sendo as principais DuPont, ExxonMobil, LyondellBasell (Equistar) e Versalis (Polimeri Europa/EniChem) [5]. No processo autoclave, o reator é um cilindro com paredes grossas (mais de 35 cm), razão altura/diâmetro de 2:1 a 20:1 e volumes típicos entre 1000 a 2000 L [15]. As dimensões do reator influenciam nas propriedades do polímero. Os reatores são encamisados e equipados com agitador, o que garante uma boa homogeneidade do material (Figura 13).

O processo autoclave é adiabático, assim não há remoção de calor significativo durante o processo. Assim como no processo tubular, o reator autoclave é dividido em múltiplas zonas (de quatro a seis) [5], cada uma trabalhando num perfil

de temperatura, o que permite o ajuste da composição de massa molar e ramificação do material. A pressão de reação varia de 1200 a 2200 bar e a temperatura de 160 a 310°C. A temperatura de decomposição do etileno ocorre acima de 380°C, por isso, a reação é mantida sob controle com a adição de etileno resfriado em vários pontos do reator. É possível realizar estudos de modelagem e simulação de reatores auto-clave para produção de PEBDs com diferentes características [17].

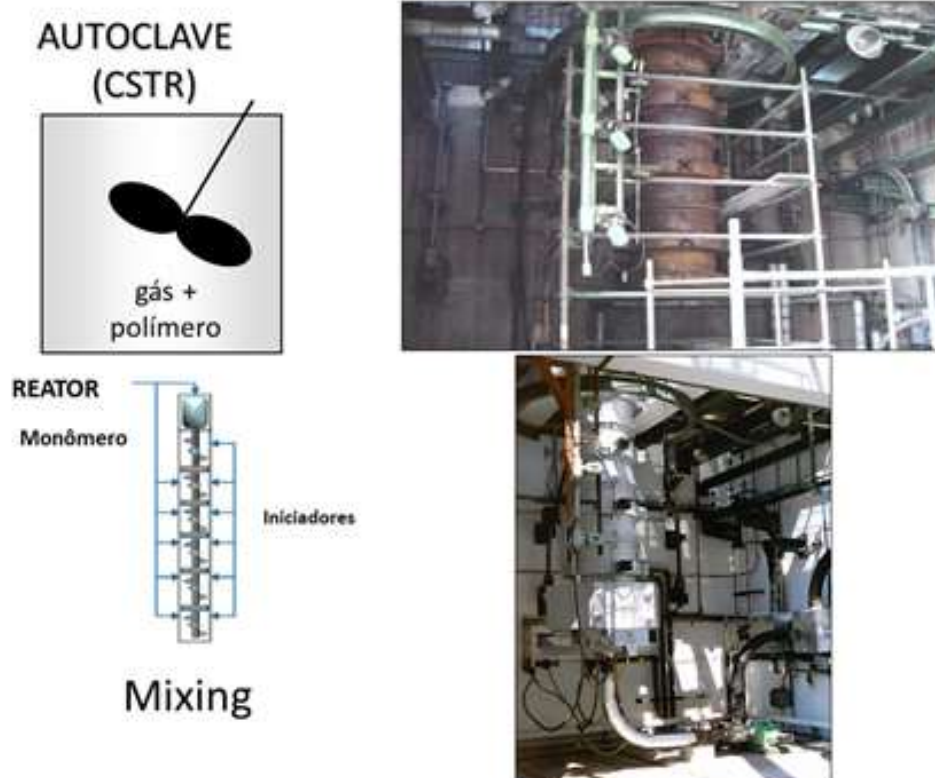


Figura 13 - Ilustração da configuração de reatores auto-clave..

Como a pressão do reator no processo auto-clave é menor que no processo tubular, o compressor secundário opera com pressões menores, porém é necessária uma maior capacidade do hipercompressor, por causa da menor conversão (até no máximo 25 %).

Usualmente, são utilizadas misturas de iniciadores tipo peróxido para cobrir uma gama ampla de temperatura de reação. Na primeira zona de reação, normalmente é utilizado um iniciador de decomposição à baixa temperatura, seguido de iniciadores de maior temperatura de decomposição nas demais zonas.

Existem configurações tipo single (1 reator) ou dual (2 reatores), sendo que nesta última, os reatores são colocados em série para aumentar a conversão. Atualmente, já existem diversas patentes de composições de reatores em série, sendo dois autoclaves ou uma autoclave e um tubular [18-22]. O esquema representativo do processo autoclave pode ser observado na Figura 14.

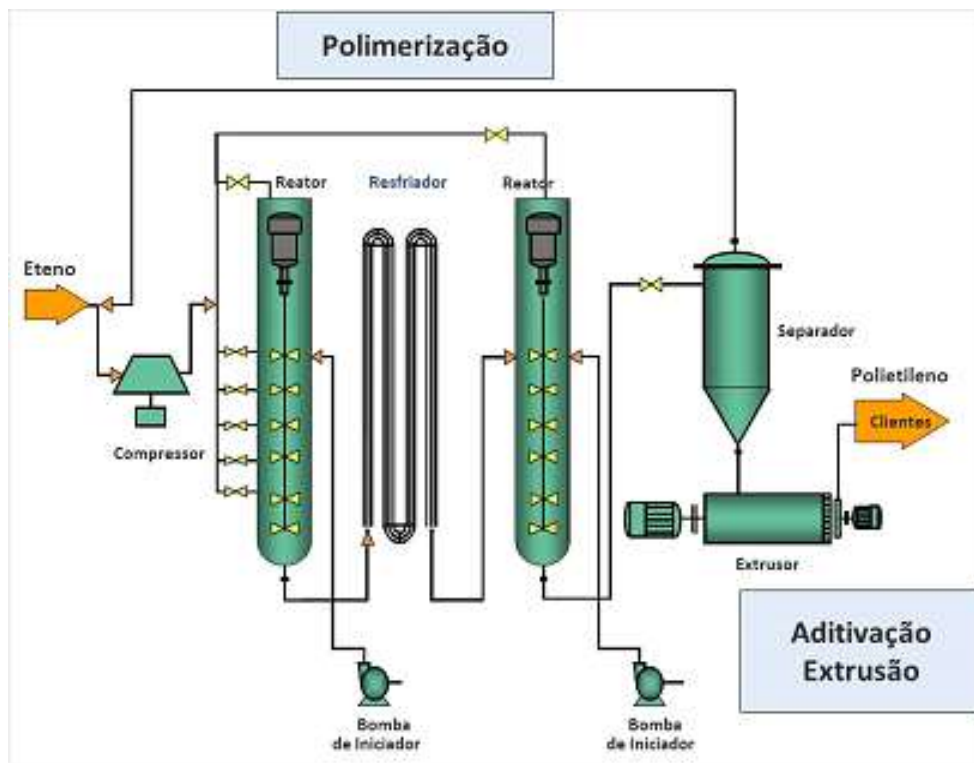


Figura 14 – Esquema representativo do processo autoclave [5].

Reatores de tecnologia autoclave possuem vocação para produção de PEBDs mais ramificados ($PD=5-10$) para revestimento por extrusão e copolímeros com até 40 % de acetato de vinila.

3.2.3 Comparação entre tecnologias

A Tabela 2 resume as principais diferenças entre os processos e produtos obtidos em reator autoclave tubular:

Tabela 2 – Características de reatores tubulares e autoclave [3,5].

	Autoclave	Tubular
Processo	Conversão até 22 %	Conversão até 36 %
	Pressão de 1100 a 2000 bar	Pressão de 2000 a 3500 bar
	Temperatura de 160 a 310°C	Temperatura de 260 a 320°C
	Hipercompressor maior, porém menor pressão	Alta carga no hipercompressor pode levar a maiores custos de manutenção
	Custo capital anual por tonelada ligeiramente maior que para reator tubular	Alta eficiência de monômero
	Utiliza peróxidos orgânicos como iniciadores, mais caros e complexos que oxigênio. Maior consumo de iniciador.	Ainda se utiliza oxigênio como iniciador, mas o uso de peróxidos orgânicos vem aumentando. Menor consumo de iniciador devido à alta pressão de operação e diferente perfil de temperatura.
	Mais susceptível à composição se a reação não for cuidadosamente controlada.	Raramente sofre decomposição total, mas decomposições parciais podem ocorrer.
	Modelagem do reator com diversas zonas permite controle preciso da distribuição da massa molar e de ramificação, e o índice de fluidez e densidade podem ser especificados independentemente.	Reatores tubulares longos resultam e distribuição de massa molar mais larga e menor nível de ramificação de cadeia longa devido ao tempo de residência uniforme.
	Pode operar em reação em duas fases para controle de formação de LCB para aplicação em revestimento por extrusão.	Pontos múltiplos de injeção no reator impulsiona a reação
Pode produzir copolímeros EVA com até 40 % de acetato de vinila.	Alguns processos tubulares utilizam uma válvula oscilante para aumentar temporariamente o fluxo e manter o reator limpo, outros utilizam apenas maior velocidade, e alguns utilizam as duas técnicas.	
Produto	Distribuição de massa molar mais larga.	Distribuição de massa molar mais estreita.
	Maior grau de ramificação de cadeia longa	Menor nível de ramificação de cadeia longa
	Estrutura de ramificação complexa, com LCB e SCB	Estrutura de ramificação mais simples
	Menor cristalinidade	Maior cristalinidade
	Maior opacidade e nível de géis.	Ótimas propriedades ópticas.
	Alta resistência do fundido.	Menor resistência do fundido, porém maior estirabilidade (filmes finos).

Em resumo, reatores tubulares produzem polímeros com estrutura de ramificação de cadeia longa menos complexas que reatores autoclave. A distribuição de massa molar do PEBD autoclave é diferenciada, principalmente na região de maior massa molar, conforme esquema da Figura 15.

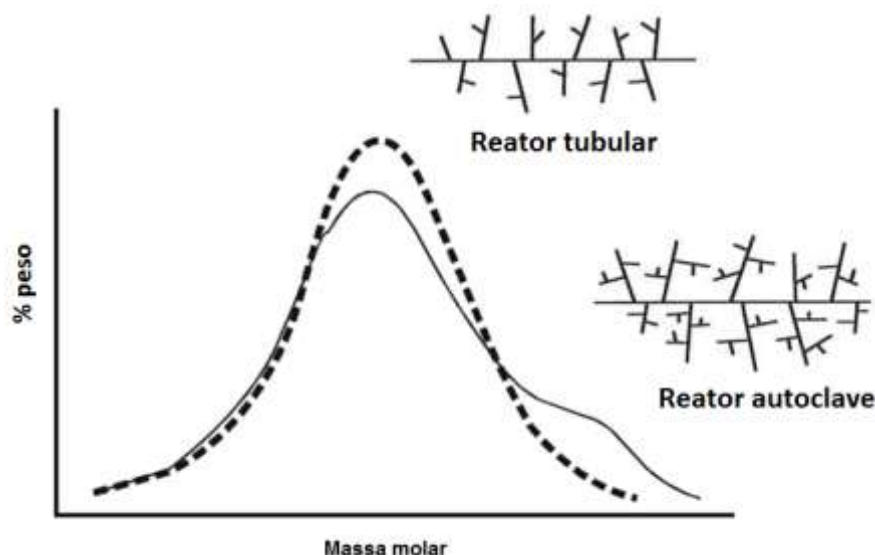


Figura 15 – Comparativo entre distribuição de massa molar entre tubular e autoclave [5].

Esta distribuição de massa molar típica dos PEBDs autoclave, composta por uma fração de alta massa molar, é de extrema importância para o processamento, conferindo propriedades reológicas adequadas ao processo de revestimento por extrusão, como boa extensibilidade (*drawn-down*), combinada à resistência do fundido e estabilidade do filme plano com baixo *neck-in*.

Conforme exposto anteriormente, em função da escassez futura de PEBD produzido em tecnologia autoclave, as empresas vêm buscando alternativas para produzir PEBDs em tecnologia tubular, porém com alargamento da distribuição de massa molar, na tentativa de se aproximarem dos perfis de tecnologia autoclave. Os trabalhos encontrados na literatura vêm seguindo duas linhas de atuação:

1. Alargamento da polidispersão utilizando diferentes concentrações de agentes de transferência de cadeia em zonas múltiplas do reator tubular;
2. Copolimerização com um monômero bi-funcional como α,ω -dienos ou acrilatos.

Na primeira linha de atuação, existem estudos envolvendo a adição de 500-4000 ppm de peróxido no separador de alta pressão para induzir a formação de ramificações de cadeia longa [23-25].

Na segunda linha de atuação, também há estudos envolvendo a adição de aproximadamente 1,2 %(p) de um comonômero bifuncional para produção de um copolímero. O comonômero deve possuir um grupo capaz de rapidamente reagir com a cadeia de etileno (exemplo: acrilato ou metacrilato, amida ou dupla ligação) e outro grupo atuando como um agente de transferência de cadeia, porém com baixa probabilidade de ser incorporado à cadeia (exemplo: aldeído, cetona, álcool ou dupla ligação). Um exemplo de comonômero seria o ácido-4-oxo-butil éster acrílico. Durante a polimerização, o primeiro grupo rapidamente é polimerizado com a cadeia deixando um grupo pendente que rapidamente captura um radical livre, iniciando uma nova cadeia ou grafitizando numa cadeia existente, ambos gerando uma ramificação de cadeia longa [26].

3.3 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE PEBDs

Os PEBDs são adequados a diversos processos de transformação, como extrusão de matriz tubular (filme balão), extrusão de matriz plana, revestimento por extrusão, injeção, entre outros.

No processo de extrusão tubular (filme balão), um fino filme é produzido por meio da extrusão do polímero fundido através de uma matriz anelar [8,26,27]. O material fundido é extrusado e moldado na forma de um tubo é inflado para formar um balão orientado biaxialmente, conforme esquema da Figura 16. Na extrusão tubular, a capacidade de estiramento está intimamente relacionada à viscosidade elongacional do polímero [28]. Além disso, associa-se a estabilidade do balão com a presença das ramificações de cadeia longa.

Apesar de em menor escala, os PEBDs também podem ser utilizados no processo de extrusão plana (filme plano ou filme cast), que consiste na extrusão de um filme fundido que é puxado através de uma matriz plana, seguido de cristalização sob um rolo resfriado [26,27,29], conforme esquema da Figura 17. Neste processo, o material sofre apenas orientação uniaxial na direção da máquina, e resinas com menor massa molar podem ser utilizadas [8].

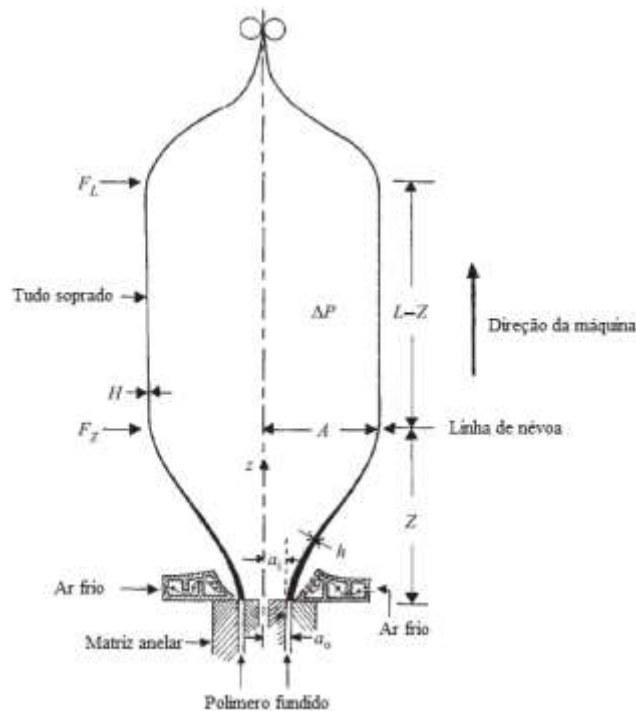


Figura 16 - Representação esquemática da extrusão tubular [25'].

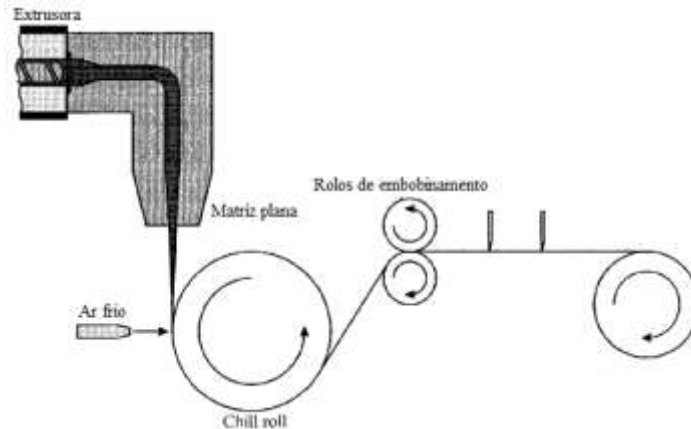


Figura 17 – Esquema representativo da extrusão plana [8].

Outra aplicação típica dos PEBDs é no processo de revestimento por extrusão, que consiste em recobrir substratos como papel, papelão, chapas metálicas, filmes plásticos e rafia com uma fina camada de plástico, conferindo propriedades específicas como impermeabilização, resistência à abrasão e soldabilidade. As principais aplicações deste processo incluem embalagens assépticas (para alimentos e bebidas), além de não-assépticas (uso geral). O processo de revestimento por extrusão exige em alguns casos extremos polímeros

com características reológicas específicas, pois deve se submeter a altíssimas temperaturas (acima de 270°C) e velocidades de puxamento (450-600 m/min). Neste caso, associa-se a baixa variação de *neck-in* (NI), que é o encolhimento da direção transversal ao puxamento, e a resistência ao *draw-down* (DD) à fração de alta massa molar típica dos PEBDs para esta aplicação [30,31].

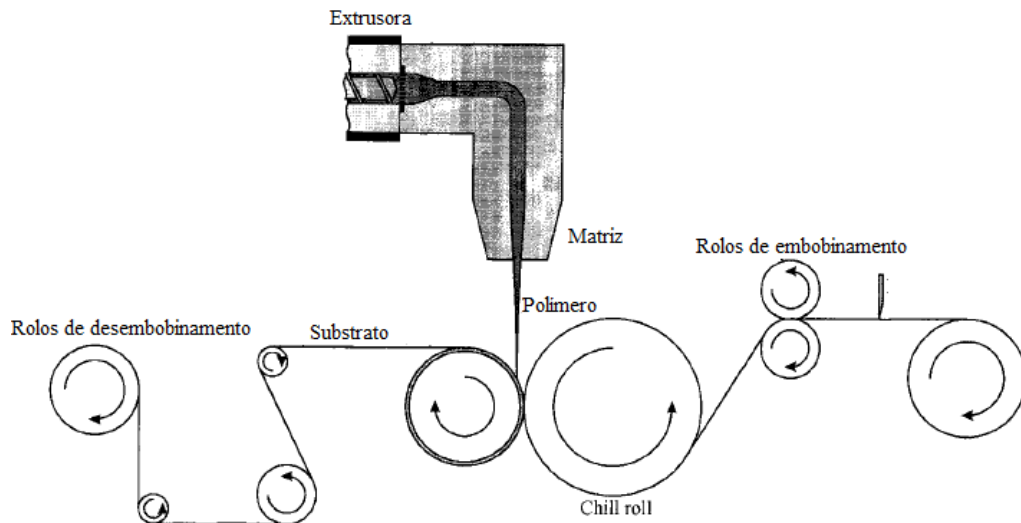


Figura 18 – Esquema representativo do processo de revestimento por extrusão [8].

3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação de um corpo (sólido, líquido ou gasoso) quando sob influência de tensões [26,32]. Em geral, os polímeros tanto no estado sólido quanto no estado fundido possuem comportamento viscoelástico, isto é, ao sofrerem ação de uma tensão, respondem com uma deformação elástica (recuperável após a retirada da tensão) e viscosa (não recuperável após a retirada da tensão). Ainda dentro deste tipo de comportamento, podem ser classificados como fluidos pseudoplásticos, pois a sua viscosidade diminui com o aumento da energia ou tensão de cisalhamento aplicada.

A parte da reologia que se preocupa com a definição das geometrias dos equipamentos para realizar essas medidas é chamada de reometria e os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos, semi-sólidos e fluidos são chamados de reômetros. O fluxo laminar devido ao cisalhamento em líquidos pode ocorrer de diversas formas: entre duas placas paralelas; no espaço

anelar entre dois cilindros concêntricos; através de dutos, tubos ou capilares; e entre duas placas paralelas ou entre um cone e uma placa paralela de reômetros rotacionais [32].

3.4.1 Índice de fluidez do fundido

O índice de fluidez (IF) é uma medida padrão adotada pela indústria para classificação de resinas quanto à sua aplicação e forma de processamento, sendo inclusive um parâmetro de controle de qualidade.

O ensaio de IF consiste basicamente em aquecer o polímero num barril padronizado, e submetê-lo à pressão de um pistão acionado por uma massa padrão [33]. O polímero fundido é forçado a passar pelo capilar e mede-se a massa de material, em gramas, que flui pelo capilar em 10 min. O equipamento para medição do IF é chamado de plastômetro. De acordo com a ASTM1238, fixa-se para o polietileno o peso de 2,16 kg e temperatura de 190°C [34].

Quanto maior o IF do material, menor é sua viscosidade nas condições de temperatura e taxa de cisalhamento do ensaio. Como o IF é uma medida isolada da viscosidade em uma determinada taxa de cisalhamento (baixa), pode ser interpretada de maneira inadequada, não refletindo as condições reais de processamento, que muitas vezes ocorrem a taxas de cisalhamento muito superiores.

3.4.2 Reometria rotacional

O reômetro de placas paralelas (Figura 19) é constituído de uma placa fixa e outra placa móvel, que gira a uma velocidade angular (ω). As propriedades reológicas do polímero são medidas a partir de sua resposta à imposição de um fluxo de arraste.

No equipamento tipo DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), o polímero é submetido à tensão oscilatória, dentro do regime de viscoelasticidade linear, isto é, quando as propriedades viscoelásticas não variam com a tensão ou a deformação [35].

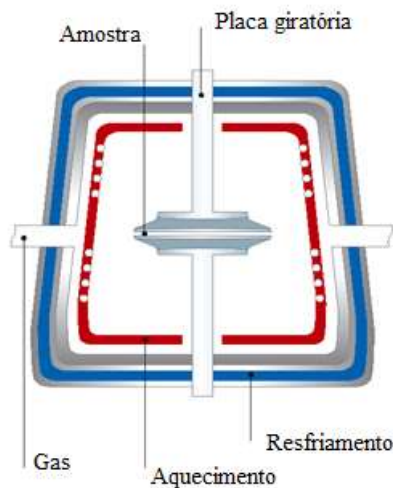


Figura 19– Esquema representativo da geometria placa-placa em reometria rotacional.

É importante definir o fluxo oscilatório, no qual a deformação de cisalhamento (γ) varia com o tempo de forma senoidal, conforme a Equação 1:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (1)$$

em que γ_0 é a amplitude de deformação (positiva) e ω a frequência.

A taxa de cisalhamento é obtida através da derivação de (1) em relação ao tempo:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 i \omega e^{i\omega t} = \dot{\gamma}_0 i e^{i\omega t} \quad (2)$$

em que $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$ é a amplitude da taxa de cisalhamento (positiva).

Outro parâmetro importante é a tensão de cisalhamento (τ), que oscilará com a mesma frequência, mas fora de fase (atrasada) com a deformação:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (3)$$

em que τ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento (positiva) e δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação. (Figura 20):

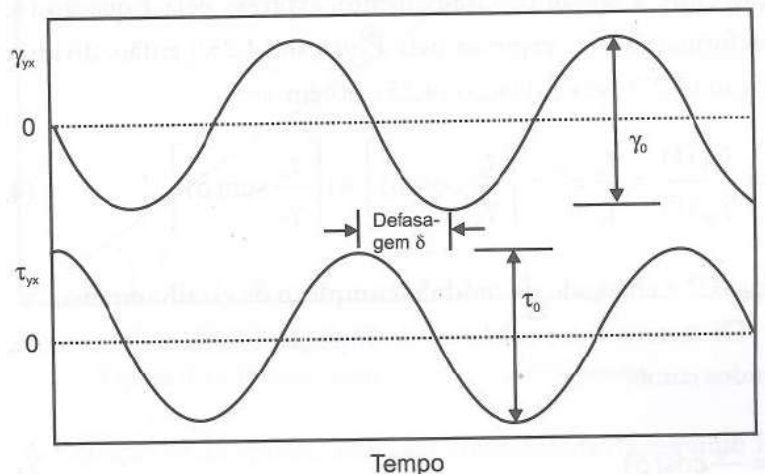


Figura 20 - Fluxo oscilatório em cisalhamento [32].

A relação entre a tensão e a deformação se cisalhamento é chamada de módulo complexo de cisalhamento (Equação 4) e as suas contribuições elástica e viscosa podem ser separadas (Equações 5 e 6):

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] + i \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta) \right] \quad (4)$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (5)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta) \quad (6)$$

O G' é o módulo de armazenamento ou módulo elástico em cisalhamento e está associado à componente em fase com a deformação, representando a contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo. Já o G'' é o módulo de perda ou módulo viscoso em cisalhamento, sendo associado à componente fora de fase com a deformação, isto é, à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo.

O coeficiente de amortecimento é a relação entre G'' e G' , que indica o quão longe o material viscoelástico está do comportamento puramente elástico:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (7)$$

Assim, se o comportamento do material é puramente elástico (sem dissipação de energia), não há defasagem entre tensão e deformação de cisalhamento, observando-se que $\tan(\delta)=0$. Por outro lado, se o material é puramente viscoso e sofre grande amortecimento, há uma defasagem máxima entre tensão e deformação de cisalhamento e, portanto, $\tan(\delta)=\infty$ ($\delta=90^\circ$). Materiais viscoelásticos como os polímeros possuem comportamento intermediário entre estes dois extremos e apresentam δ variando entre 0° e 90° e $\tan(\delta)$ variando entre 0 e ∞ .

Além disso, é possível relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, definindo a viscosidade complexa (η^*), conforme Equação 8:

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta) \right] - i \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{cos}(\delta) \right] \quad (8)$$

As propriedades viscoelásticas lineares (G' , G'' , η' , η''), por serem obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações na massa molar média e distribuição de massa molar e nas ramificações em polímeros.

Estudos realizados por diversos pesquisadores objetivam encontrar parâmetros reológicos que correlacionem o comportamento dos PEBDs para revestimento por extrusão no processamento [30,33,38]. É possível correlacionar o índice de fluidez com a viscosidade zero ou com o módulo elástico em cisalhamento. Além disso, há uma relação linear entre $\log G''$ e $\log G'$ no intervalo de 200-900 Pa de G'' . Nesta região, é possível obter o valor de G' quanto G'' é igual a 500 Pa ($\log 500 = 2.7$), conforme mostrado no gráfico da Figura 21.

Este parâmetro mede G' em uma região em que a contribuição viscosa G'' é baixa, sendo mais sensível à fração de mais alta massa molar, responsável pelas características elásticas do polímero em estado fundido. Assim, mostrou boa correlação com o comportamento dos PEBDs no processamento, sendo que quanto maior o seu valor, menor o *neck-in* (NI) e menor o *draw-down* (DD), em revestimento por extrusão [38].

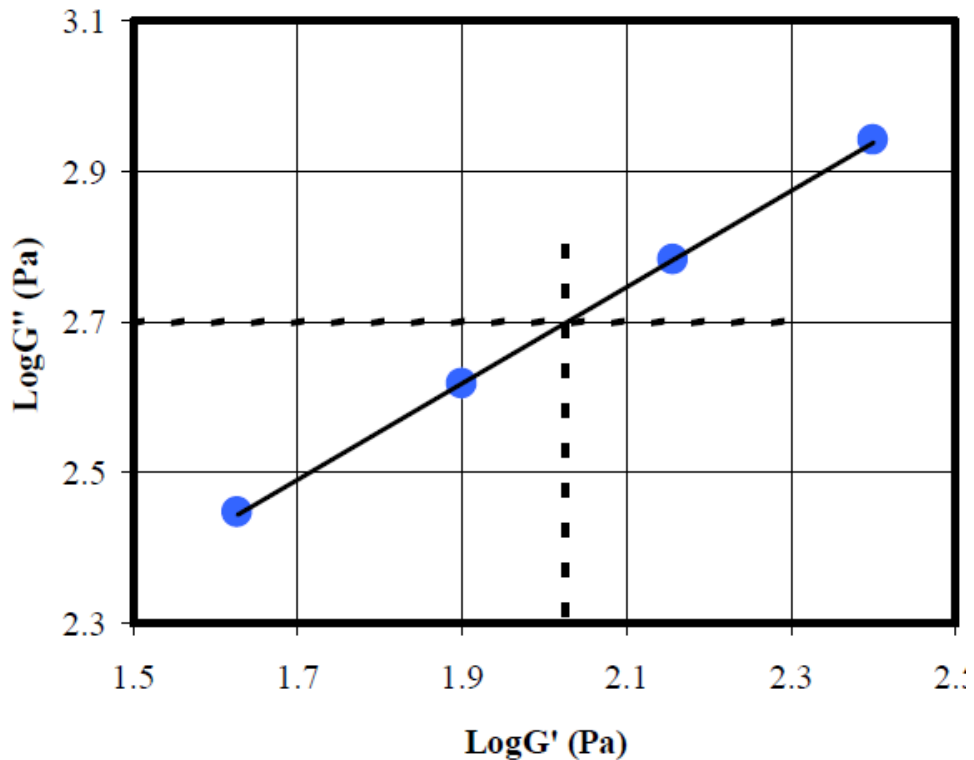


Figura 21 – Curva mostrando o parâmetro G' (G''=500Pa).

3.4.3 Reometria capilar

A reometria capilar mede as propriedades reológicas numa faixa de cisalhamento maior, entre 10 e 10^3 s^{-1} , que se aproxima mais das taxas de cisalhamento dos processos de transformação como extrusão e injeção. O ensaio consiste em aquecer o polímero dentro de um barril e extrudá-lo através de um capilar de dimensões definidas (Figura 22). A queda (variação) de pressão através do capilar é monitorada, a uma determinada vazão volumétrica. No capilar, considera-se que o fluxo está em regime estacionário, assim o valor absoluto da tensão de cisalhamento na parede está relacionado à pressão ao longo do comprimento do capilar. Através dos valores de pressão, é possível plotar um gráfico de viscosidade por taxa de cisalhamento.

A viscosidade e a taxa de cisalhamento são obtidas dos valores de pressão (ou força) e da vazão (ou velocidade), respectivamente, medidas durante o ensaio.

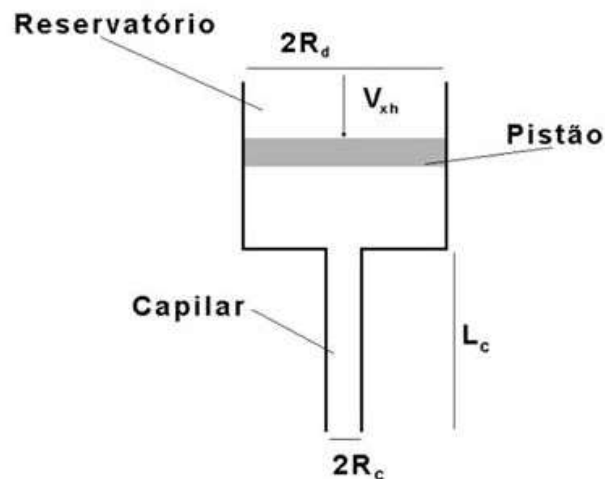


Figura 22 - Esquema representativo de um reômetro capilar [28].

3.4.4 Resistência do fundido

O ensaio de resistência do fundido de um material mede a sua capacidade de estiramento ao sair da matriz, além da máxima tensão que pode ser aplicada à massa polimérica, sem que ocorra ruptura ou rasgamento. Portanto, trata-se de uma medida de propriedade elongacional do polímero no seu estado fundido [26]. Quanto maior a resistência do fundido, menor a sua extensibilidade ou *draw-down*.

O ensaio de resistência do fundido consiste em estirar uniaxialmente, as diversas velocidades e com aceleração constante, até a ruptura, o filamento fundido do polímero gerado por um capilar. A análise permite obter a resistência ao estiramento do polímero fundido, bem como a sua extensibilidade numa determinada condição de ensaio. Permite obter, também, uma curva de viscosidade elongacional aparente por taxa de elongação.

3.5 DMA (ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) relaciona as propriedades macroscópicas às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

Assim, a técnica de DMA fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento.

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Para realização deste estudo, foram selecionados PEBDs de tecnologia autoclave e tubular, utilizados em diferentes aplicações [38], que são apresentados na Tabela 3. A seleção destes polímeros foi feita mantendo-se valores não muito distintos de índice de fluidez entre os PEBDs, isto é, de 4 a 8 g/10min, que é a faixa em que encontram polímeros destinados a extrusão plana.

Tabela 3 - Polietilenos de baixa densidade utilizados no estudo.

Amostra	Tecnologia	IF (g/10min)	Densidade (g/cm ³)	Processo	Aplicação
T1	Alta pressão tubular	3,8	0,922	Extrusão de filme plano	Filmes para fraldas e absorventes e misturas com PEBDL e PEAD
A1	Alta pressão autoclave	5,0	0,917	Revestimento por extrusão	Revestimento de substratos, misturas com PEBDL.
A2	Alta pressão autoclave	8,1	0,918	Revestimento por extrusão, laminação	Revestimento de substratos, laminação, injeção.
A3	Alta-pressão autoclave	5,0	0,924	Revestimento por extrusão	Revestimento de substratos,

4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Além dos materiais puros, foram obtidas misturas de T1 (conhecidamente com menor polidispersão) e A1 (maior polidispersão), em extrusora monorosca Oryzon OZ-E-EX-L-25 de diâmetro 25 mm e razão L/D=25 (Figura 23), utilizando-se as condições de extrusão da Tabela 4:



Figura 23 - Extrusora monorosca Oryzon.

Tabela 4 - Condições de extrusão das misturas de PEBDs

Zona	Temperatura (°C)	Parâmetros de processamento	
1	120		
2	150	Furos da matriz	3
3	180	Rotação da rosca (rpm)	60
4	190	Amperagem/Torque (A / %)	51
5	180	Velocidade (m/min)	8
6	160	Pressão de massa (bar)	1,2
Massa	179		

As condições de extrusão foram determinadas de maneira a garantir a mistura adequada dos PEBD sem causar estresse térmico excessivo na resina. Foram obtidas as seguintes misturas, apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Misturas de PEBDs autoclave (A1) e tubular (T1).

Nome	Composição
T1/A1 (85/15)	85 % T1 + 15 % A1
T1/A1 (70/30)	70 % T1 + 30 % A1
T1/A1 (55/45)	55 % T1 + 45 % A1

As misturas foram realizadas sempre com a menor proporção do PEBD A1, pois era esperado que este polímero apresentasse a estrutura molecular mais ramificada dentre todos os polímeros em estudo. O PEBD T1 foi então adicionado progressivamente em mistura com o PEBD T1, cuja estrutura esperada seria a menos ramificada de todas

4.3 CARACTERIZAÇÃO

A Tabela 6 resume os ensaios de caracterização realizados nas amostras em estudo:

Tabela 6 - Ensaios de caracterização realizados nas amostras do estudo.

<i>Tipo de avaliação</i>	<i>Equipamento / Técnica</i>	<i>Parâmetros obtidos</i>
Física	Balança de deslocamento de líquido	Densidade (g/cm ³)
Térmica	DSC	T _m (°C) T _c (°C) X _c (%)
Estrutural	GPC	M _n (g/mol) M _z (g/mol) M _w (g/mol) PD
Reológica	Plastômetro	IF 190°C/2,16kg (g/10min)
	Reometria rotacional	Curvas de G'/G''/η vs f η ₀ @170°C (Pa.s) G' (G''=500Pa) (Pa)
	Reometria capilar	Curvas de η vs τ
	Reometria extensional	Resistência do fundido (cN) Velocidade máxima na ruptura (mm/s)
	Dinâmico-mecânica	E' (Pa)

As metodologias de preparação dos corpos de prova e de caracterização são descritas a seguir.

4.3.1 Ensaio físico – Densidade

As amostras dos PEBDs, na forma de grânulos, foram prensadas em placas de 3 mm em prensa hidráulica até 180°C e mantidas sob pressão, seguido de resfriamento a taxa controlada de aproximadamente 0,2°C/s. As placas foram condicionadas por 24 h em temperatura de 23 ± 2°C.

Em seguida, para cada amostra foram cortados 3 pedaços de diferentes regiões da placa de no mínimo 3 g e a densidade foi medida em uma balança de deslocamento de líquido modelo Toyoseiki Densimetry H, de acordo com a norma ASTM D792 [39]. Os resultados foram expressos como uma média da triplicata, com seu respectivo desvio padrão.

4.3.2 Análises térmicas - DSC

As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), além da % ou grau cristalinidade (X_c) das amostras foram obtidas através de calorimetria diferencial de varredura no equipamento DSC QC100 TA Instruments, de acordo com as normas ASTM E793 e E794 [40,41].

Os PEBDs na forma de grânulos foram prensados entre folhas de Mylar® a 170°C por 15 s. Em seguida, o filme foi resfriado à temperatura ambiente e cortado em pedaços para nova prensagem na mesma condição, garantindo homogeneidade. As amostras foram recortadas dos filmes com auxílio de ferramenta perfuradora e colocada no cadinho com auxílio de pinça.

A quantidade de amostra utilizada nestas análises foi de 6 mg ± 1 mg, pesada em balança analítica. A cápsula foi selada com auxílio de prensa para encapsulamento das amostras, em panela não-hermética. A rampa de temperatura utilizada no ensaio é apresentada a seguir:

- 1º ciclo de aquecimento: equilíbrio a -20°C (isoterma por 5 min), rampa até 200°C a 10°C/min (isoterma por 5 min);
- Resfriamento: rampa até -20°C a 10°C/min (isoterma por 5 min);
- 2º ciclo de aquecimento: rampa de -20°C até 200°C a 10°C/min.

O grau de cristalinidade foi obtido através da Equação 9:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}} \times 100 \quad (9)$$

onde ΔH_f é o calor de fusão da amostra e ΔH_f° o calor de fusão do polietileno 100% cristalino, cujo valor é 290 J/g [8].

4.3.3 Análises estruturais – GPC

As massas molares (M_n , M_z , M_w) e polidispersão (PD) das amostras foram obtidos através de cromatografia de permeação de gel, ou cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

As amostras foram diluídas em 1,2,4-tri-cloro-benzeno (TCB), obtendo-se solução de aproximadamente 1mg/mL. As alíquotas das soluções diluídas foram bombeadas a 140°C por 60 min em uma sequência de 4 colunas de leito misto do tipo TSKgel GMHhr – H(S) HT, com limite de exclusão menor que 4×10^8 Da. O equipamento utilizado foi um GPC de alta temperatura, modelo GPC-IR, do fabricante PolymerChar. O equipamento possui detector integrado de infravermelho do tipo IR5 MTC e detector viscosimétrico.

As fórmulas que definem massa molar e polidispersividade, bem como a descrição da influência de cada parâmetro no valor calculado são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos no ensaio de GPC [33].

Massa Molar	Fórmula	Descrição
Massa molar numérica média	$M_n = \frac{\sum(N_i \times M_i)}{\sum N_i}$	Massa molar que leva em conta mais fortemente o número de cadeias.
Massa molar ponderal média	$M_w = \frac{\sum(N_i \times M_i^2)}{\sum(N_i \times M_i)}$	Massa molar que leva em conta a massa das cadeias poliméricas. Cada fração contribui de maneira ponderada para a média.
Massa molar Z-média	$M_z = \frac{\sum(N_i \times M_i^3)}{\sum(N_i \times M_i^2)}$	Massa molar mais sensível às frações de mais alta massa molar do que as demais médias de potência inferior.
Polidispersão ou índice de polidispersividade	$PD = \frac{M_w}{M_n}$	Mede dispersão de massa molar, sendo que quanto maior o valor de PD, mais larga é a distribuição.

4.3.4 Ensaios reológicos

4.3.4.1 Índice de fluidez

O índice de fluidez foi medido no equipamento INSTRON CAF MF30, com temperatura de 190°C e peso padrão de 2,16 kg. A matriz de altura 8,000 ± 0,025 mm e orifício com diâmetro de 2,0955 ± 0,0051 mm é padronizada de acordo com a norma ASTM D1238 [34].

Para o ensaio de índice de fluidez, foram utilizados os grânulos dos PEBDs T1, A1, A2 e A3 e os grânulos extrudados das misturas T1/A1 (85/15), T1/A1 (70/30) e T1/A1 (55/45). A quantidade de amostra para cada ensaio variou de 4 a 8 g e mediu-se em balança analítica a massa de material que passou pelo capilar em 1

min. O valor de massa obtido foi multiplicado por 10, obtendo-se o resultado na unidade padrão (g/10min).

4.3.4.2 Reometria rotacional

Para ensaio no reômetro rotacional foram preparadas amostras de discos prensados em molde específico de diâmetro de aproximadamente 3 cm e espessura entre 3 e 4 mm. Os grânulos foram fundidos por 60s a uma temperatura de 150°C e mantidos a 2 min sob pressão para conformação dos discos. Os ensaios de reometria rotacional foram realizados no reômetro DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) marca ARES G2, com geometria de placas paralelas, no modo varredura de frequência invertida de 20 a 0,01 Hz. A tensão de oscilação utilizada foi de 200 Pa e a temperatura do ensaio de 170°C.

Para cálculo da viscosidade zero (η_0), e G' ($G''=500\text{Pa}$), as curvas foram aproximadas pelo modelo de Cross.

4.3.4.3 Reometria capilar

Os ensaios de reometria capilar foram realizados no equipamento Thermo Haake Rheomex, a 200°C. As dimensões do capilar utilizadas foram L=20 mm e D=2 mm (L/D=10).

Foram obtidas medidas de viscosidade para 10 rotações diferentes, variando a taxa de cisalhamento a partir de 10 rpm até a fratura do fundido. A pressão de máquina não ultrapassou 80 % do limite superior do transdutor. A cada rotação, foi medida a vazão mássica do material, pesando-se em balança analítica a quantidade de polímero extrudado em um determinado tempo. A taxa de cisalhamento foi calculada através do software Poly Lab Win Cap.

4.3.4.4 Resistência do fundido

O ensaio de resistência do fundido foi realizado no equipamento Rheotens 71.97, do fabricante Gottfert, que foi acoplado abaixo da extrusora Haake (Figura 24), que gera o filamento de polímero fundido. O fio extrudado a 190°C no capilar de 2 mm e L/D=10 foi estirado através de duas roldanas metálicas, a uma aceleração de 60 mm/s², até o seu rompimento (Figura 25).

Através do software do equipamento, é gerada uma curva de força (N) por velocidade (mm/s). Os valores obtidos são a média de 8 medidas de força máxima (cN) e velocidade de estiramento/extensibilidade (cm/s).



Figura 24 - Reômetro Rheotens acoplado ao Haake.



Figura 25 - Reômetro capilar Thermo Haake Rheomex.

4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise de DMA foi realizada no equipamento Q800, do fabricante TA Instruments. Os corpos de prova foram retirados da mesma placa prensada para o ensaio de densidade, com 3 mm de espessura, 15 mm de largura e 30 mm de

comprimento. As amostras foram condicionadas por pelo menos 40 horas em sala com temperatura controlada de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

O ensaio foi realizado no modo frequência dinâmica de 1Hz, a 23°C (forno aberto) e sob flexão de 3 pontos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADE FÍSICA - DENSIDADE

Os resultados da densidade das amostras de PEBDs (tubular e autoclave) e das misturas (T1/A1) são apresentadas na Tabela 8. Os resultados estão de acordo com os valores esperados para PEBDs (0,910 – 0,925 g/cm³).

Tabela 7 - Resultados de densidade dos PEBDs e misturas.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Desvio	Lei da aditividade teórica
T1	0,9228	0,0001	-
A1	0,9171	0,0002	-
A2	0,9184	0,0001	-
A3	0,9232	0,0001	-
T1/A1 (85/15)	0,9226	0,0002	0,9219
T1/A1 (70/30)	0,9219	0,0003	0,9211
T1/A1 (55/45)	0,9203	0,0003	0,9202

Observa-se que a densidade do PEBD tubular (T1) é maior que os PEBDs (A1 e A2), porém menor que a amostra A3. Com relação às densidades das misturas de PEBDs (T1/A1) nas três proporções verifica-se que estas apresentaram coerência com a lei de aditividade [33], isto é, quanto maior adição do PEBD autoclave A1 (menor densidade), menores as densidades das misturas quando comparado com o PEBD tubular T1, porém ainda acima de 0,920 g/cm³.

Conforme será constatado adiante, a densidade dos PEBDs é determinada pela sua distribuição de massa molar, sendo que quanto maior o grau de ramificação, menor a densidade. No que diz respeito ao produto final (filmes, embalagens), quanto menor a densidade do polietileno, menor sua temperatura inicial de selagem e tempo de selagem e melhores propriedades ópticas. Por outro

lado, quanto maior a densidade, melhores são as propriedades mecânicas (tenacidade), de barreira e resistência à abrasão [42,43].

5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os resultados obtidos pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), tais como T_c (temperatura de cristalização), T_{m2} (temperatura de fusão do segundo aquecimento), entalpia de fusão e grau de cristalinidade (X_c) são apresentados na Tabela 9:

Tabela 8 - Resultados de propriedades térmicas das amostras, obtidos em ensaio de DSC.

Amostra	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	X_c (%)
T1	59 / 97	111	131	46
A1	53 / 92	105	113	40
A2	56 / 92	106	113	40
A3	60 / 97	111	126	44
T1/A1 (85/15)	59 / 98	111	130	45
T1/A1 (70/30)	59 / 97	110	125	44
T1/A1 (55/45)	57 / 96	109	122	43

Verifica-se que as propriedades térmicas dos PEBDs apresentadas acima estão em concordância com os resultados de densidade (Tabela 8), discutidas anteriormente, uma vez que tanto as amostras T1 quanto A3, que possuíam maior densidade, apresentaram também maiores temperaturas e entalpias de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade quando comparado às amostras A1 e A2. Assim, quanto maior presença de ramificações de cadeia longa no PE, maior a dificuldade de formação de cristais espessos, por não se acomodarem na rede cristalina, diminuindo tanto o grau de cristalinidade quanto a temperatura de fusão [8].

Em relação às misturas, observou-se que quanto maior a adição da amostra A1, menores as temperaturas de fusão e cristalização, e menor a cristalinidade

quando comparados à amostra T1, também, em concordância com a lei da aditividade.

Estas diferenças podem ser melhor visualizadas nas Figuras 26 e 27, correspondentes aos eventos exotérmicos (cristalização) e endotérmicos (fusão), em que é observado um deslocamento a esquerda de 4 a 6 °C dos picos correspondentes às temperaturas de cristalização e de fusão respectivamente das amostras A1 e A2 e das misturas de T1/A1. Cabe ressaltar que o formato dos picos das amostras T1 e A3 foram mais estreitos e de maior intensidade, destacando-se a amostra T1, o poderia indicar uma homogeneidade do tamanho e das fases cristalinas e, portanto, no maior grau de cristalinidade do polímero [8].

De modo geral, os PEBDs de tecnologia autoclave A1 e A2 visivelmente apresentam temperaturas de fusão, cristalização e grau de cristalinidade menores que A3 e T1. É provável que as condições de síntese (temperatura, pressão, tipo de iniciador, telogênio) do PEBD A3 sejam distintas das condições de síntese de A1 e A2, apesar de serem ambos produzidos em reator autoclave.

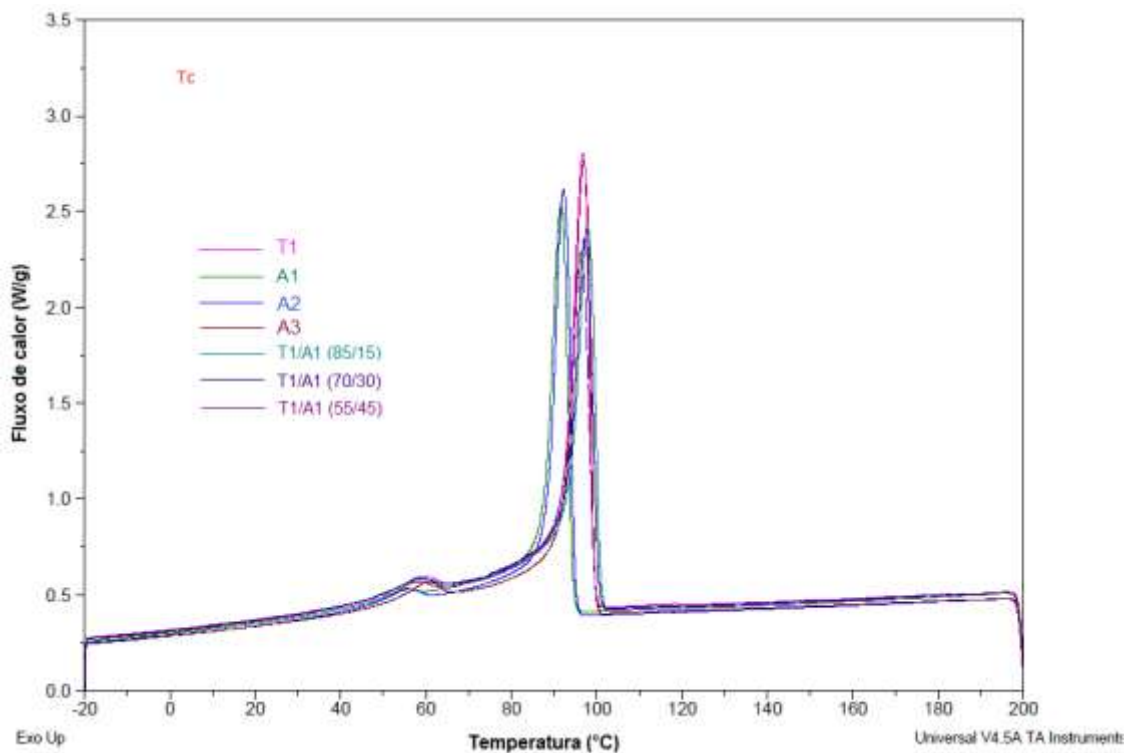


Figura 26 - Termogramas de cristalização (exotérmico) dos PEBDs e suas misturas.

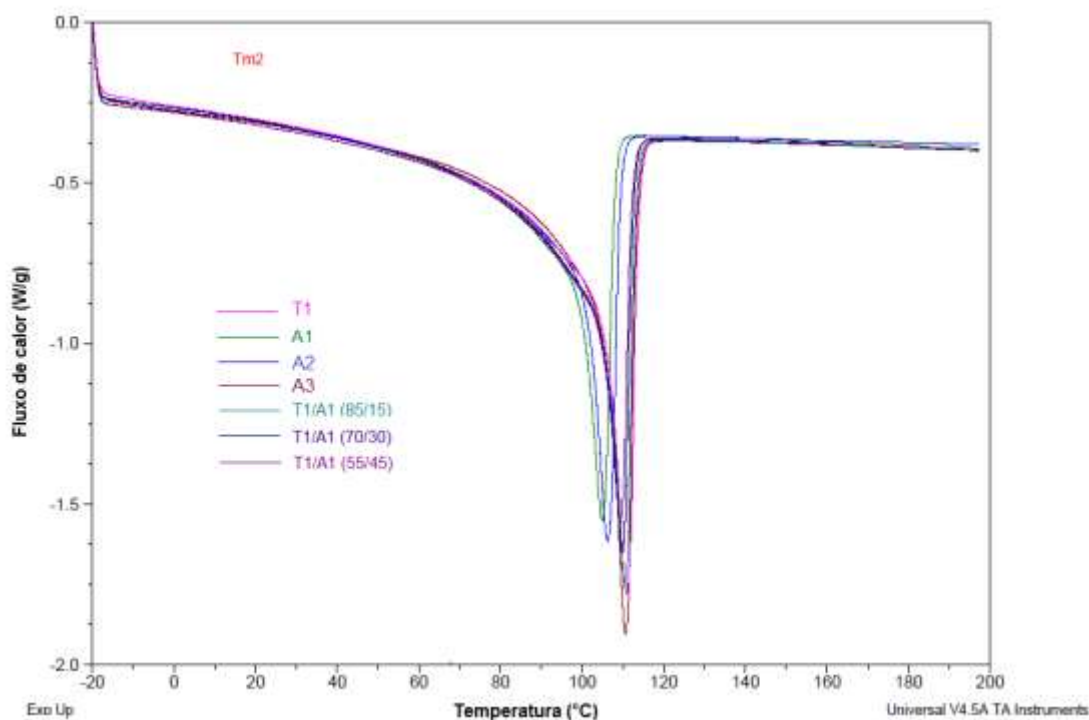


Figura 27 - Termogramas de fusão (endotérmico) dos PEBDs e suas misturas.

As misturas de A1 e T1 resultaram em propriedades térmicas mais parecidas com T1, com temperaturas de fusão entre 109-111°C e grau de cristalinidade entre 42-46 %, mais próximas das características de T1, em conformidade com a lei da aditividade.

5.3 MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO

Os cromatogramas de distribuição de massa molar das amostras em estudo são apresentados na Figura 28 e os respectivos valores calculados de massas molares médias e polidispersividade são apresentados na Tabela 10.

A análise do gráfico da Figura 28 e valores numéricos de massas molares médias evidencia que o PEBD T1 (PD=5,84), produzido em tecnologia tubular e utilizado em extrusão de matriz plana, apresentou distribuição mais estreita que as demais amostras, seguido do PEBD A3 (PD=7,43). Tanto o PEBD A1 quanto o A2 apresentaram maior polidispersão, em função do seu valor mais alto de M_w , que é afetado pelas cadeias de alta massa molar. No caso de A1, a distribuição é quase bimodal, sendo provavelmente sintetizado em reator autoclave com condições específicas para produzir uma fração representativa de altíssima massa molar.

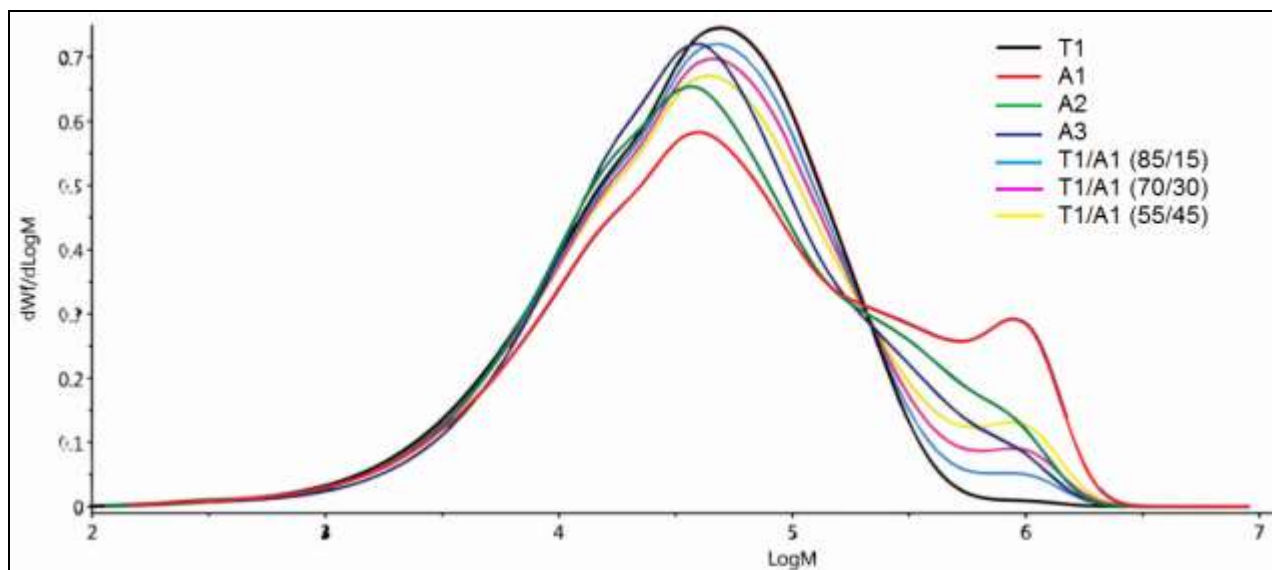


Figura 28 - Distribuição de massa molar das amostras, obtidos em GPC.

Tabela 9- Resultados de massas molares e polidispersividade (PD) das amostras.

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	PD -
T1	11.619	67.866	207.098	5,84
A1	12.793	200.365	783.411	15,66
A2	11.443	125.485	533.016	10,97
A3	14.441	107.253	475.657	7,43
T1/A1 (85/15)	12.198	86.972	402.184	7,13
T1/A1 (70/30)	11.578	104.023	453.268	8,98
T1/A1 (55/45)	11.498	123.570	605.599	10,75

Nota-se, de maneira geral, que os PEBDs típicos para processo de revestimento por extrusão (A1, A2 e A3), produzidos em tecnologia autoclave, possuem maior fração de alta massa molar (Mw e Mz), e, conseqüentemente, maior polidispersão quando comparados ao PEBD T1. Tal fato pode ser entendido pelas exigências do processo de revestimento por extrusão, que muitas vezes são realizados a velocidades de estiramento e temperaturas superiores à extrusão de matriz plana, gerando espessuras de revestimento muito finas [30,31,50].

Devido ao puxamento do filme a altíssimas velocidades (até 600 m/min) [50], o PEBD tem a tendência de encolher no sentido transversal (ao longo da largura da matriz), o que é conhecido na indústria como *neck-in* (NI) [51]:

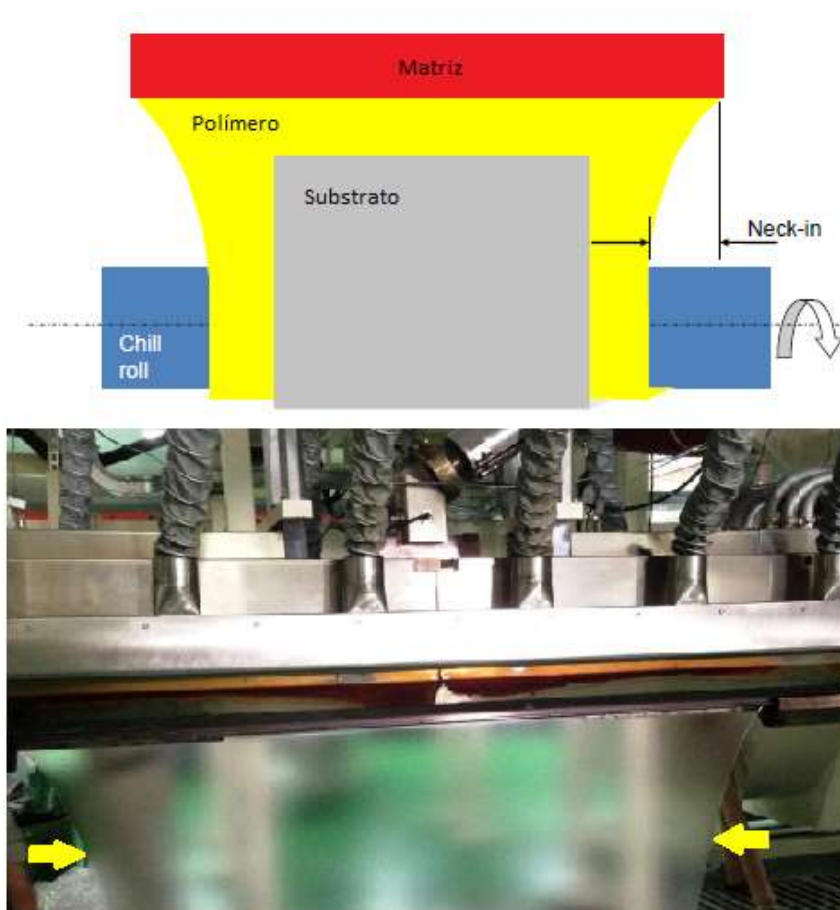


Figura 29 – Encolhimento do filme no sentido transversal, conhecido como *neck-in* (NI).

Quanto maior o *neck-in*, maior é o encolhimento do polímero (com engrossamento do filme nas bordas) e menor é o aproveitamento do recobrimento sobre o substrato, gerando perdas de produtividade consideráveis. Estudos empíricos realizados na indústria têm atribuído menores níveis de NI não apenas com a maior resistência do fundido (elasticidade), mas também com a distribuição de massa molar, sendo que quanto mais larga a distribuição e maior a fração de alta massa molar, menor é a tendência ao NI e maior à estabilidade da cortina [52].

Além disso, outro fator importante em termos de processabilidade é o *draw-down* (DD), que é a máxima velocidade (ou menor peso de recobrimento) que o polímero pode ser puxado sobre um substrato a uma determinada condição de extrusão. Com as demandas de aumento de produtividade, os equipamentos têm se

tornado cada vez mais velozes, com tendência de evolução para PEBDs capazes de suportar maiores níveis de DD. Sabe-se, no entanto, que uma distribuição de massa molar mais estreita como a do PEBD T1 ou A3 podem proporcionar maiores níveis de DD devido à menor elasticidade, sendo que o filme polimérico pode ser estirado mais facilmente (com menor gasto energético) quando puxado em altas velocidades [50].

A combinação de baixo NI e alto DD em função da arquitetura molecular do polímero é um desafio, e há alguns estudos na literatura mostrando que blendas de poliolefinas com diferentes massas molares apresentaram desempenho interessante em revestimento por extrusão [44-46].

Neste sentido, avaliando-se as misturas de A1/T1, constatou-se que a adição de A1 em mistura com T1 aumentou a fração de alta massa molar quando comparado à distribuição inicial mais estreita, aumentando consequentemente os valores de M_w , M_z e PD. Apesar de as curvas de distribuição não se sobreporem, os valores numéricos de massas molares da mistura T1/A1 (70/30) se aproximaram mais de A3 e da mistura T1/A1 (55/45) se aproximaram mais de A2. Os resultados de distribuição de massa molar dos PEBDs e suas blendas serão correlacionados com a caracterização reológica nos itens subsequentes.

5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

5.4.1 Índice de fluidez

O índice de fluidez medido das amostras de PEBDs e das misturas de T1/A1 (três composições) na condição de 190°C/2,16 kg são apresentados na Tabela 11.

O índice de fluidez dos PEBDs T1, A1 e A3 ficou próximo de 4,0g/10min, e o do A2 ficou acima deste patamar, em torno de 8,0g/10min. É válido lembrar que o índice de fluidez é uma medida pontual (isolada) do comportamento reológico de um polímero, uma vez que mede qual a massa de polímero que flui numa condição específica de deformação imposta pela massa padrão, podendo ser considerado um teste a baixas taxas de cisalhamento.

Tabela 10- Índices de fluidez dos PEBDs e misturas.

Amostra	IF (g/10min)	Desvio padrão
T1	3,90	0,01
A1	4,41	0,03
A2	7,95	0,12
A3	3,72	0,05
T1/A1 (85/15)	3,82	0,05
T1/A1 (70/30)	3,89	0,02
T1/A1 (55/45)	3,95	0,04

Devido à simplicidade e rapidez na obtenção dos resultados, o índice de fluidez é utilizado como teste de controle de qualidade e especificação pelos fabricantes de resinas, porém não reflete o comportamento do material no processamento, que envolve altas taxas de cisalhamento de até 10^3 s^{-1} no caso da extrusão [26], e altas elongações, distanciando-se de regime de viscoelasticidade linear.

A análise simplista do índice de fluidez levaria à conclusão de que os PEBDs T1, A1 e A3, bem como todas proporções de misturas T1/A1, que possuem menor índice de fluidez, possuiriam também maiores massas molares e maiores viscosidades no estado fundido. No entanto, a avaliação pode ser incorreta, e deve ser complementada com outros ensaios reológicos com taxa de cisalhamento variável.

5.4.2 Reometria rotacional

Os PEBDs e suas misturas foram avaliados através de reometria rotacional, em modo de cisalhamento dinâmico (DSR – Dinamic Shear Rate), e dentro do limite de viscoelasticidade linear, com frequência e amplitude de tensão constante. Neste tipo de ensaio é possível separar a contribuição elástica e viscosa na propriedade total do polímero em relação à frequência angular [32,35].

As propriedades viscoelásticas lineares como G' (módulo elástico em cisalhamento), G'' (módulo viscoso em cisalhamento) e η^* (viscosidade complexa) foram medidas em diferentes taxas de cisalhamento, e os gráficos são apresentados nas Figuras 30, 31 e 32:

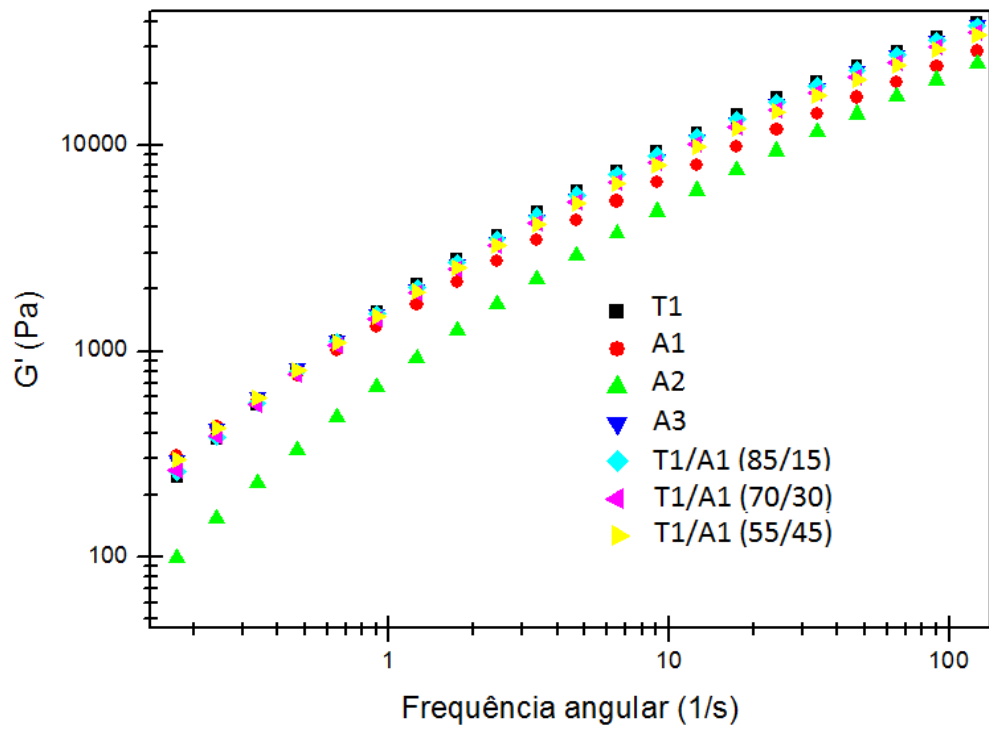


Figura 30 - Perfis comparativos do módulo elástico em cisalhamento das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.

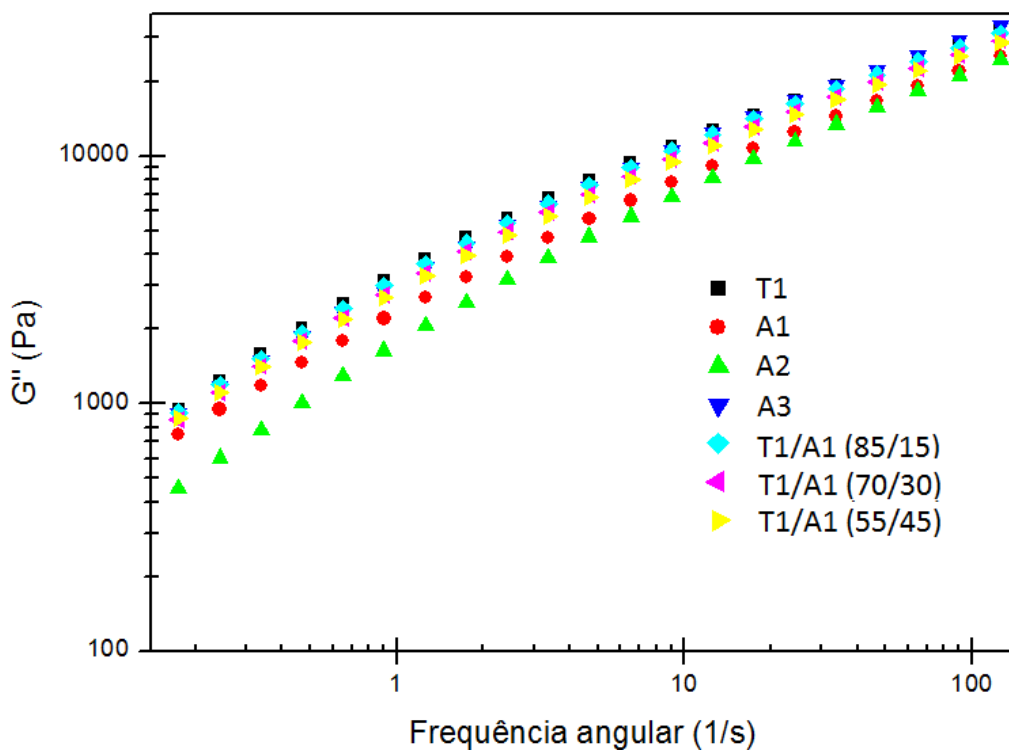


Figura 31 - Perfis comparativos do módulo viscoso em cisalhamento das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.

O módulo elástico em cisalhamento está associado à elasticidade do polímero fundido e o módulo viscoso em cisalhamento está associado à dissipação de energia ou amortecimento, sendo que ambos dependem tanto da distribuição de massa molar quanto da massa molar ponderal média (M_w) [32, 53]. As curvas das Figuras 30 e 31 mostram que em toda a faixa de frequência do ensaio, o PEBD A2 apresentou menores módulos em cisalhamento que os demais, em concordância com seu maior índice de fluidez. Além disso, comparando-se os módulos de T1, A1 e A3, verifica-se que tanto T1 quanto A3, que possuíam maior densidade e distribuição de massa molar mais estreita, apresentaram curvas deslocadas para cima e com maiores inclinações. Já a curva de A1, que apresentou maior valor de polidispersão e M_w , apresentou menor inclinação, se aproximando mais do comportamento de A2 em altas frequências.

Em geral, se fossem considerados polímeros com M_w similares, quanto maior a polidispersão, maiores os módulos viscoelásticos em escalas de tempo longos (baixas frequências), e estes decaem mais a tempos curtos (altas frequências). Em outras palavras, quanto maior a polidispersão, maior é o comportamento elástico (menor inclinação das curvas de módulo) e maior a pseudoplasticidade [53], conforme mostram as curvas da Figura 32. Além disso, se os polímeros tiverem polidispersões similares, a tendência é que quanto maior M_w , mais deslocada para a esquerda (menores frequências) se encontrará a curva de módulo [32].

As misturas A1/T1 apresentaram curvas intermediárias entre os dois PEBDs, aproximando-se da curva de A3, o que pode estar relacionado à similaridade de valores de massas molares médias evidenciadas anteriormente entre a mistura T1/A1 (85/15). No entanto, todas as misturas ainda apresentaram perfil com módulos elásticos muito maiores que A2 em toda a faixa de frequência.

As curvas da Figura 32 mostram o comportamento da viscosidade complexa das amostras de PEBDs e suas misturas analisadas em varredura de frequência.

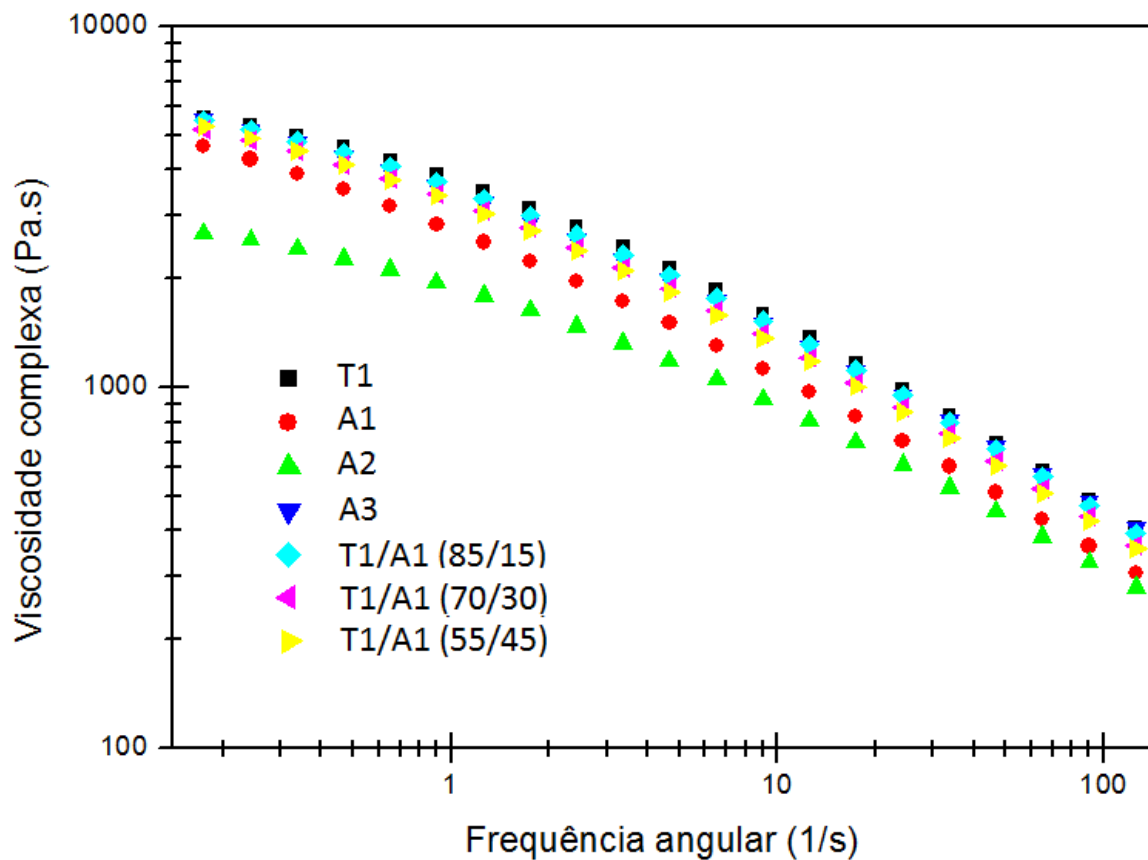


Figura 32 - Perfis comparativos de viscosidade complexa das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 em função da frequência angular.

Enquanto a massa molar ponderal média (M_w) afeta mais diretamente a região de baixas taxas de cisalhamento, a distribuição de massa molar e a quantidade de ramificações afeta mais a região de altas taxas de cisalhamento [32]. Se comparados polímeros com polidispersões similares, a viscosidade zero aumentaria com o aumento da massa molar M_w .

Além disso, quanto maior a inclinação da curva de viscosidade, maior é a polidispersão do polímero, isto é maior a sua pseudoplasticidade. A influência da distribuição de massa molar e de M_w nas curvas reológicas, se fossem avaliadas isoladamente, são demonstradas na Figura 33.

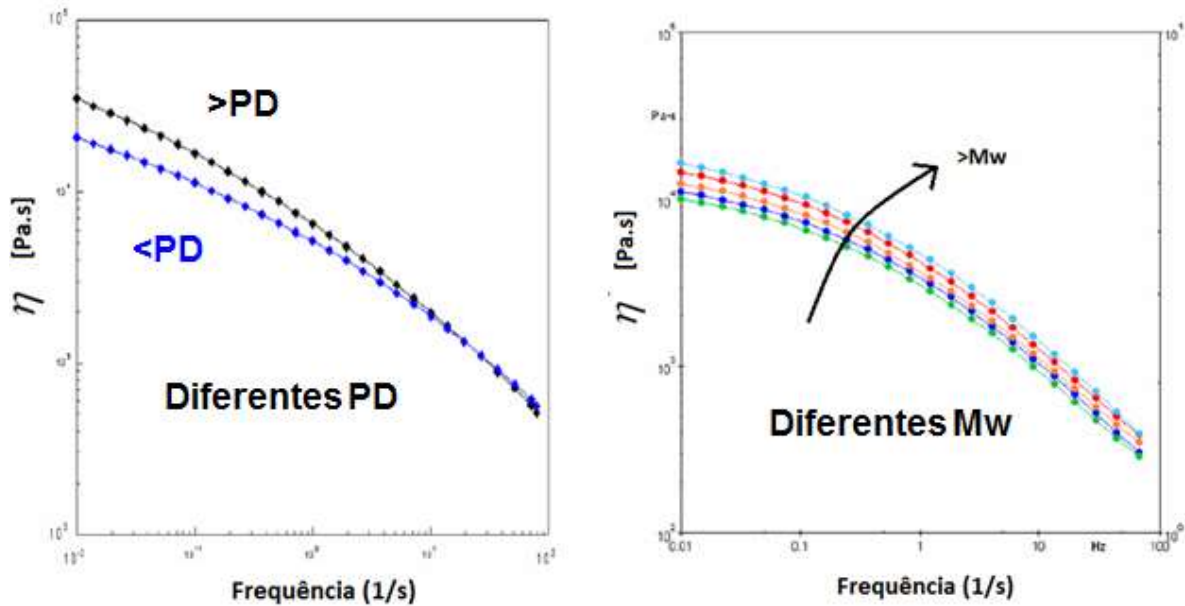


Figura 33- Efeito isolado de PD e Mw nas curvas reológicas.

Seguindo a mesma lógica das discussões anteriores (subitens 5.4.1 e 5.4.2) o PEBD A2 apresentou menores viscosidades em toda a faixa de frequência, em especial a baixas taxas de cisalhamento, o que pode estar relacionado novamente com o seu maior índice de fluidez (Tabela 11). É esperado que este PEBD A2 apresente ótimo desempenho em revestimento por extrusão, combinando boa fluidez (*draw-down*) e resistência do fundido, devido à existência de frações de alta massa molar (maior polidispersividade).

É possível observar também que o PEBD A1 possui a maior inclinação dentre as curvas de viscosidade e, portanto, maior pseudoplasticidade, provavelmente em função de possuir fração considerável de alta massa molar (distribuição quase bimodal). Assim, supõe-se que as ramificações de cadeia longa, que são tão compridas quanto à cadeia principal, resultam num maior grau de emaranhamento entre as cadeias e maior energia coesiva em comparação com os demais PEBDs. Porém, quando submetidas ao cisalhamento, as moléculas de alta massa molar tendem a se orientar na direção do fluxo e formar um perfil molecular mais compacto, reduzindo os enrosocos moleculares que impedem o fluxo, isto é, reduzindo mais acentuadamente a viscosidade [60]

Os PEBDs T1 e A3 apresentaram viscosidades superiores e menores graus de pseudoplasticidade, talvez por apresentarem distribuição de massa molar mais

estreita que os demais. Ao se avaliar o comportamento das misturas T1/A1, observa-se que as curvas de T1/A1 (85/15) estão muito próximas tanto de A1 quanto de A3.

A partir da extrapolação da viscosidade para frequência zero, utilizando interpolação do software pelo modelo de Cross (similar ao modelo de Carreau-Yasuda sem patamar newtoniano a altas taxas de cisalhamento), foi possível obter o parâmetro viscosidade zero (Tabela 12), que é o valor teórico de viscosidade à taxa de cisalhamento igual à zero.

A viscosidade zero é uma das propriedades reológicas fundamentais mais importantes, que se correlaciona muito bem com Mw, no caso de homopolímeros de cadeia linear flexível. Em teoria molecular, abaixo de um valor crítico Mc (massa molar crítica para enroscos, em que ocorre mais de um enroscos por molécula), a viscosidade zero seria proporcional à Mw. Acima de Mc, as cadeias apresentam-se ramificadas e com grau de entrelaçamento intermolecular no estado amorfo, e a viscosidade zero seguiria a Equação 10:

$$\eta_0 = k \cdot \overline{M}_{n,w}^\alpha \quad (10)$$

em que k é uma constante para um dado polímero a uma dada temperatura e α é a potência de aproximadamente 3,4-3,5, conforme gráfico da Figura 34 [8,26,32,47].

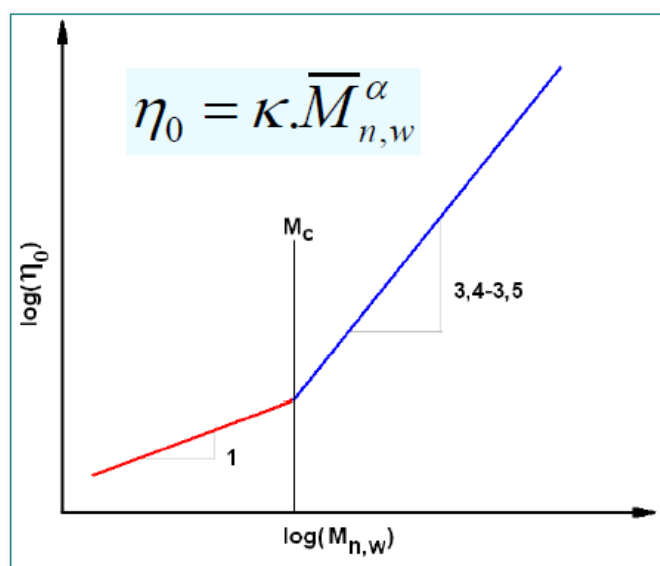


Figura 34 – Correlação de viscosidade com Mw, mostrando a massa molar crítica Mc.

A Figura 35 mostra a correlação de viscosidade zero com M_w para as amostras de PEBDs e as misturas em estudo. Sabe-se que a dependência da viscosidade zero em função de M_w para polímeros altamente ramificados como os PEBDs pode sofrer desvios consideráveis da regra convencional para polímeros lineares [54]. Apenas se este estudo considerasse polímeros com polidispersividades similares, seria possível obter informações da estrutura de ramificação dos PEBDs.

De modo simplista, T1 possui menores M_w e η_0 , enquanto A1 está no outro extremo, com maiores M_w e η_0 . As misturas de T1/A1 e A3 encontram-se em posições intermediárias, destacando a proximidade de A3 com T1/A1(70/30).

O ponto que desvia do comportamento do comportamento dos demais é o PEBD A2, sendo que para seu valor de M_w , seria esperado um valor de η_0 muito maior, em torno de 10.000 g/mol. No entanto, conforme já visto anteriormente, o PEBD A2, produzido em tecnologia autoclave, possui combinação de baixa elasticidade (alta fluidez), porém mantendo uma polidispersividade mais alta, devido à presença de frações de alta massa molar, o que pode ser correlacionado com a diferença de comportamento observada.

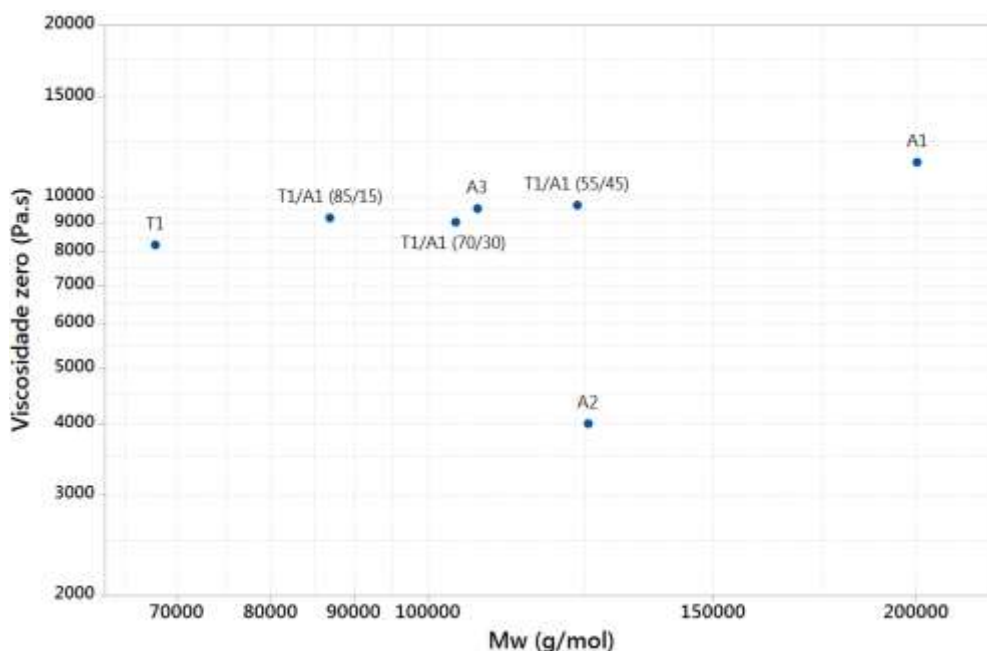


Figura 35- Correlação de viscosidade zero e M_w para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.

“Além disso, através dos gráficos de $\log G''$ vs $\log G'$, com G'' entre 200 e 900 Pa (região linear, conforme Figura 36), é possível obter o parâmetro G' ($G''=500\text{Pa}$), isto é, o valor de G' obtido quando $\log G''=2,7$. Tais valores são apresentados na Tabela 12.

Estudos têm correlacionado este parâmetro com o *neck-in*, sendo que quanto maior G' ($G'=500\text{Pa}$), menores os níveis de encolhimento, isto é, maior a elasticidade do polímero [36,37,51], porém menor o *draw-down*. O desenvolvimento deste parâmetro de controle na indústria de revestimento por extrusão tem se tornado muito útil, uma vez que não é possível correlacionar diretamente o *neck-in* com o índice de fluidez ou viscosidade zero, por exemplo. Além disso, tem se buscado encontrar correlações entre a polidispersão e quantidade de ramificações de cadeia longa com a energia de ativação vertical (E_v) e energia de ativação horizontal (E_h), que poderão evoluir para novos parâmetros auxiliares na correlação com o desempenho reológico em processamento [52,56,57].

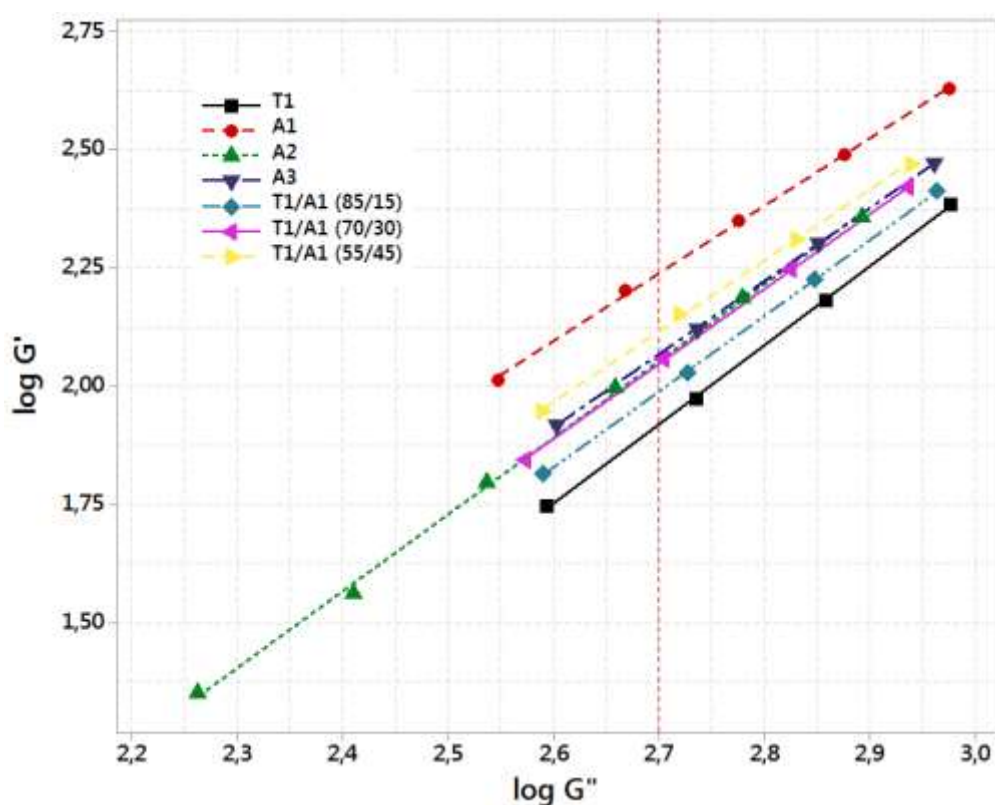


Figura 36 – Curvas de $\log G''$ vs $\log G'$ para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.

Tabela 11 - Parâmetros calculados de viscosidade zero e G' ($G''=500\text{Pa}$) dos PEBDs.

Amostra	η_0 (calculada) Pa.s	G' ($G''=500\text{ Pa}$) Pa
T1	8.249	78
A1	11.512	172
A2	4.009	111
A3	9.538	115
T1/A1 (85/15)	9.204	99
T1/A1 (70/30)	9.052	107
T1/A1 (55/45)	9.669	124

A análise conjunta de viscosidade zero e G' ($G''=500\text{Pa}$) pode fornecer importantes indicativos do comportamento reológico em revestimento por extrusão, sendo que o primeiro pode ser correlacionado com o M_w e o segundo pode dar importantes predições de *neck-in* e *draw-down*.

Os valores de viscosidade zero obtidos apenas reforçam o que já se esperava da observação das curvas viscosimétricas, sendo que a amostra A1 possui maior elasticidade e pseudoplasticidade, portanto deveria partir de uma viscosidade zero maior, em função de sua considerável fração de alta massa molar, refletindo também em seu maior parâmetro G' ($G''=500\text{Pa}$). Os PEBDs T1 e A3, de distribuição de massa molar mais estreita, apresentaram viscosidade zero similares, sendo a de A3 ligeiramente maior que T1, em função de sua maior polidispersão e M_w . Apesar disso, o parâmetro G' ($G''=500\text{Pa}$) para A3 ficou bem acima de A1, sendo esperado menor NI em processamento.

As misturas de A1/T1 apresentaram valores de η_0 e G' ($G''=500\text{Pa}$) intermediários, sendo que nenhuma delas se aproximou dos resultados de A3 em ambos os parâmetros simultaneamente.

Espera-se que a correlação destes parâmetros com o desempenho reológico no processamento final possa até mesmo gerar faixas de especificação adequadas, que reflitam uma janela de processamento estável.

5.4.3 Reometria capilar

As amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 foram analisadas em reômetro capilar a 200°C e as curvas dos perfis de viscosidade versus taxa de cisalhamento são apresentadas na Figura 37:

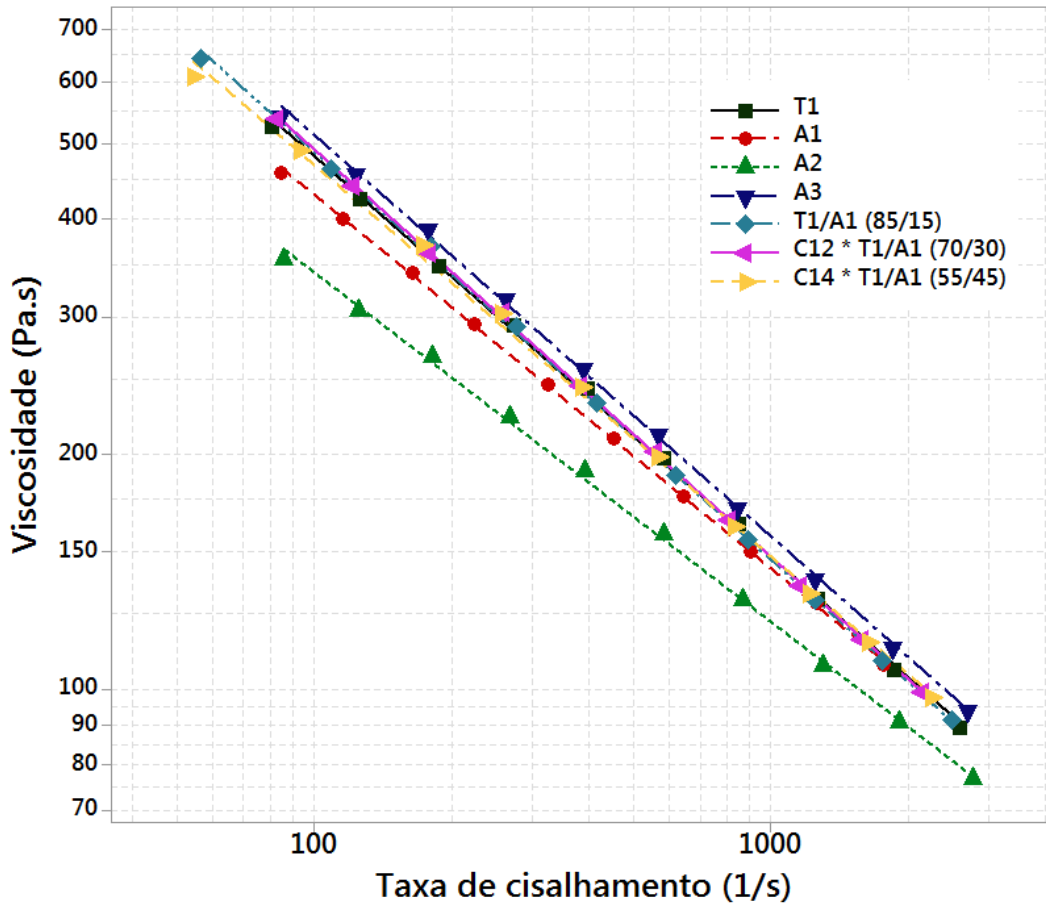


Figura 37 - Curvas reológicas obtidas em reometria capilar para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1

É válido lembrar que este ensaio de reometria capilar é realizado a taxas de cisalhamento maiores, da ordem de 10^2 a 10^3 s^{-1} , bem mais próximo das condições reais de processamento por extrusão.

De maneira geral, as curvas de reometria capilar apresentaram comportamento similar ao de reometria rotacional. O PEBD A2 novamente apresentou menor viscosidade ao longo de toda a faixa de cisalhamento, diferenciando-se dos demais. O PEBD A1, de distribuição mais larga de todas, apresentou maior inclinação da curva em comparação com A2, isto é, mostrando

maior grau de pseudoplasticidade [32] O PEBD A3 manteve-se com viscosidades ligeiramente maiores que T1 e suas misturas ao longo da faixa de cisalhamento. A polidispersão de A3 é maior que a de T1, devido à maior valor de M_w , o que poderia explicar este pequeno deslocamento para valores maiores de viscosidade.

As misturas T1/A1 apresentaram curvas com as maiores inclinações (maior pseudoplasticidade), se aproximando mais da curva de T1 em taxas reduzidas e da curva de A1 em altas taxas de cisalhamento. Este comportamento pseudoplástico das misturas, se combinado com boa resistência do fundido, seria interessante no processamento, pois em altas taxas, a viscosidade reduz, reduzindo o gasto energético para transformação [36,50].

5.4.4 Resistência do fundido

O ensaio de resistência do fundido é obtido em reometria extensional, isto é, a tensão aplicada não é cisalhante, mas sim alongacional (normal à superfície do material). Assim, como o processo de revestimento por extrusão é realizado a altas velocidades de puxamento, as informações de força máxima e velocidade de puxamento até o rompimento obtidas neste ensaio podem ser úteis na correlação com o *draw-down* (estirabilidade, ou capacidade de formar filmes finos) [58].

As curvas de resistência do fundido obtidas para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 são apresentados na Figura 38, e os resultados da força e velocidade máxima na fratura são apresentados nas Figuras 39 e 40

Em geral, os PEBDs apresentam comportamento de endurecimento sob tensão, isto é, sua viscosidade alongacional aumenta com o aumento da tensão de tração [26,47-49], em função das interações entre as ramificações, usualmente presentes em grande quantidade e com comprimento relativamente grande.

A viscosidade extensional afeta, além da extensibilidade do PEBD, outros parâmetros como mínimo peso do recobrimento (em função da vazão da matriz combinada com velocidade de puxamento do substrato), e fenômenos complexos de extrusado e formação de vórtices nas zonas de convergência da matriz [26].

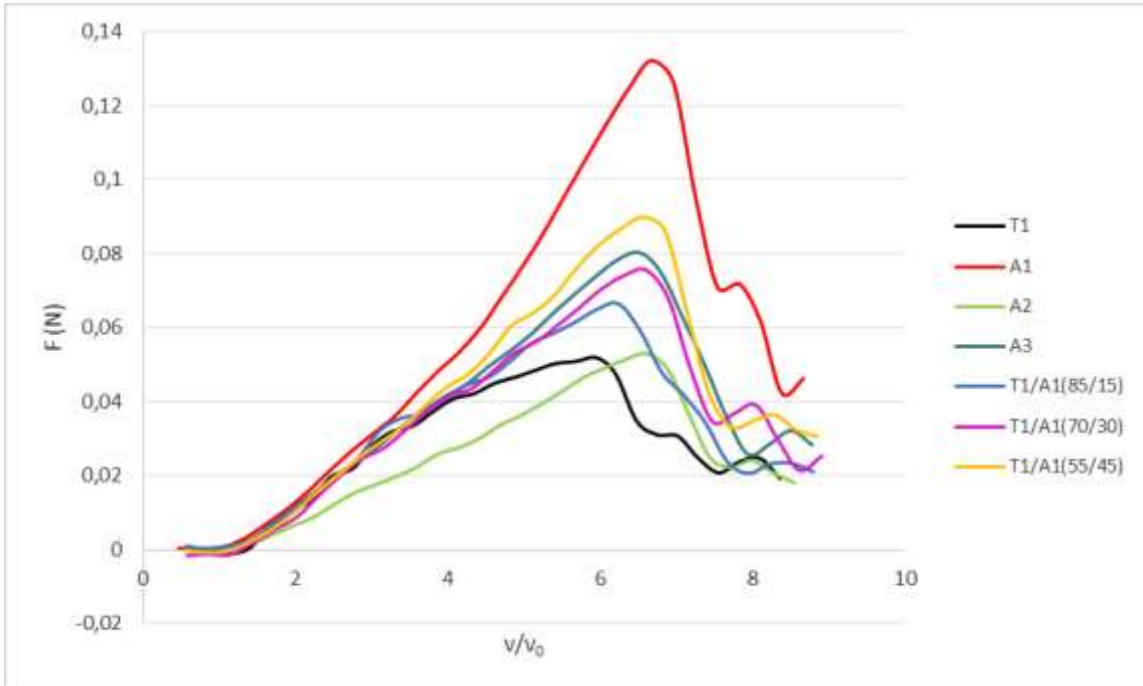


Figura 38 – Curvas de resistência do fundido obtidas para as amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.

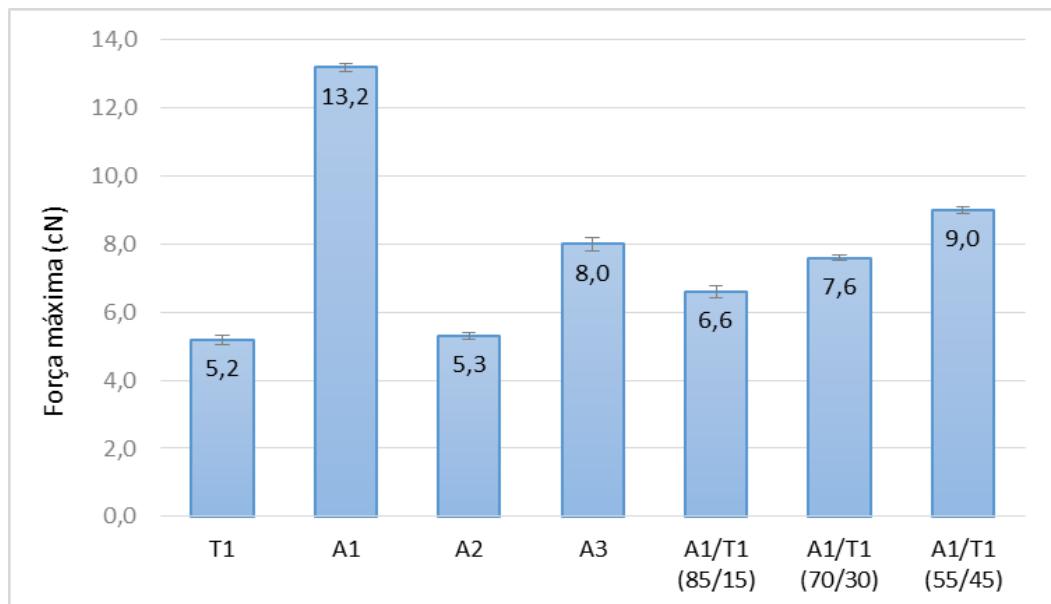


Figura 39 - Força máxima do fundido das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.

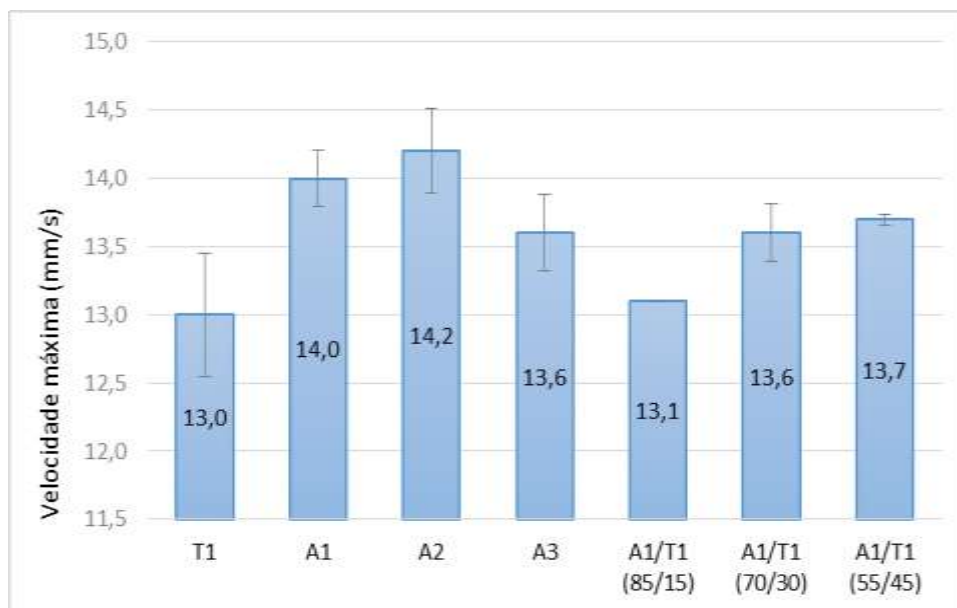


Figura 40 – Velocidade máxima de ruptura das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1.

O PEBD A1 foi o que apresentou maior força máxima (13,2 cN) isto é, maior endurecimento sob tensão, que pode ser correlacionado à sua considerável fração de alta massa molar, isto é, maior grau de emaranhamento entre cadeias no estado fundido. Seguindo a mesma linha de raciocínio, pode-se observar que o PEBD T1 apresentou menor valor de força máxima (5,2 cN), e iniciou rompimento a velocidades mais baixas, demonstrando que sua distribuição mais estreita e com menor M_w e PD, provocam menor interação entre as cadeias e menor resistência do fundido.

O PEBD A2 apresentou força máxima parecida com T1, porém suportou maiores velocidades de estiramento até o rompimento, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 39. O comportamento reológico do PEBD A2 é interessante, pois este PEBD requer menor energia (força) para estiramento, porém resistindo altas velocidades até ruptura.

Estudo realizado por STADLER (2008) busca correlacionar o comportamento de endurecimento sob tensão com a arquitetura molecular do PEBD, isto é, o comprimento das ramificações de cadeia longa, qual sua concentração e distribuição na cadeia principal e qual tamanho médio das cadeias [59]. De maneira geral, um maior número de pontos de ramificação por molécula aumenta o endurecimento sob tensão. Além disso, neste estudo citado concluiu-se que a introdução de fração de alta massa molar com médio grau de cadeias de ramificação longa (LCB) se mostrou

um meio eficiente de aumentar o endurecimento sob tensão (resistência do fundido) sem aumentar consideravelmente a viscosidade em cisalhamento. O PEBD A2 poderia ser formado por uma estrutura desta origem, isto é, no reator autoclave seriam geradas cadeias com menor número de pontos de ramificação, porém mais compridas, o que refletiria numa fração de alta massa molar que confere resistência do fundido (elasticidade), porém sem perder a extensibilidade (fluidez). Esta suposição poderia ser confirmada com estudo da estrutura molecular deste e dos demais PEBDs em estudos posteriores.

O PEBD A3 apresentou resistência do fundido parecida com a mistura T1/A1(70/30) e T1/A1(85/15). No entanto, a mistura T1/A1(85/15) apresentou menores velocidades até ruptura, mostrando resistência do fundido mais próxima de T1. Assim, pode-se dizer que a adição progressiva de A1 em T1 aumentou a resistência do fundido, pois a mistura final apresentou uma fração de alta massa molar responsável pela elasticidade. No entanto, caso as misturas A1/T1 fossem testadas em extrusão, mais energia (força) seria necessária para formar filmes finos em relação a A2.

5.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O módulo elástico (E') conhecido como módulo de armazenamento obtido pelo ensaio de DMA (análise dinâmico-mecânica) das amostras de PEBDs e as misturas de T1/A1 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 12 – Resultados de módulo elástico dos PEBDs obtidos em ensaio de DMA.

Amostra	E' (MPa)	Desvio padrão (MPa)
T1	432,5	3,5
A1	286,0	4,2
A2	312,5	6,4
A3	446,0	8,5
T1/A1(85/15)	443,0	1,4
T1/A1(70/30)	416,5	2,1
T1/A1(55/45)	393,5	3,5

Vale lembrar que resultados de DMA foram obtidos em temperatura ambiente, e reflete o comportamento do PEBD no estado sólido, sendo esperado correlação mais próxima a um possível ensaio mecânico de flexão em 3 pontos.

Nota-se que o PEBD A3 apresentou maior módulo que os demais, seguido do PEBD T1. Estes resultados relacionam-se com densidade e temperatura de fusão, sendo que ambos A3 e T1 apresentaram maiores valores de densidade, T_m e %cristalinidade (X_c) que os demais, isto é, são mais rígidos. É possível que estes PEBDs apresentem no produto final melhores características de dureza e resistência à abrasão que os demais, apesar que estas características dependerão muito da taxa de resfriamento e histórico térmico imposto ao material. Além disso, é esperado que cristalizem mais rapidamente no resfriamento do filme, isto é, a temperaturas maiores, uma vez que possuem maiores valores de T_c .

Tanto o PEBD A1 quanto A2 apresentaram menores módulos elásticos, seguindo a lógica de menores densidades, T_m e X_c . As misturas de A1/T1 apresentaram módulos elásticos mais próximos de T1.

6. CONCLUSÃO

A avaliação dos PEBDs de tecnologias distintas (autoclave e tubular) e suas misturas evidenciaram diferenças significativas de propriedades físicas, térmicas, estruturais e reológicas entre os materiais.

O PEBD T1 produzido em tecnologia tubular apresentou distribuição de massa molar mais estreita de todas e, conseqüentemente uma maior densidade, T_m/T_c e E' . Além disso, apresentou menor pseudoplasticidade tanto em reometria rotacional quanto capilar, e também menor resistência do fundido, suportando menores forças e velocidades em puxamento.

No outro extremo, o PEBD A1 apresentou maior polidispersão, em função da presença de uma fração de alta massa molar, produzida em condições específicas no reator autoclave. Esta fração foi responsável por conferir baixa densidade, T_m/T_c e E' , porém maior pseudoplasticidade, viscosidade zero e $G'(G''=500\text{Pa})$. Soma-se ainda a altíssima resistência do fundido, o que provavelmente geraria baixa estirabilidade (DD) do filme em processamento.

O PEBD A2 destacou-se por seu comportamento reológico distinto dos demais, combinando maior índice de fluidez, menores viscosidades complexas e módulos em cisalhamento, tanto em reometria rotacional quanto capilar, porém combinada com uma alta resistência do fundido. Supõe-se que este comportamento seja devido à presença de uma pequena fração de alta massa molar, que tende a conferir menor NI (alta resistência do fundido), porém sem sacrificar o DD (extensibilidade).

Por fim, apesar de as misturas A1/T1 apresentarem densidades ligeiramente menores que A3 produzido em reator alto-clave, podendo refletir numa menor dureza e resistência à abrasão do produto final, os comportamentos reológicos parecem se aproximar. O aumento do teor de A1 em T1 eleva progressivamente o módulo elástico em cisalhamento e a pseudoplasticidade, além da resistência do fundido, devido à introdução de mais cadeias de alta massa molar.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização dos tipos de ramificações curtas e longas através de outras técnicas como FTIR e RMN;
- Correlação das propriedades reológicas com processamento (*neck-in*, *draw-down*) de extrusão em escala laboratorial e em larga escala;
- Correlação de carbonos terciários (vinilidenos) com *neck-in* (elasticidade) e adesividade a substratos;
- Estudo da influência dos tipos de ramificação nas propriedades mecânicas, de selagem e de adesão dos PEBDs a substratos;
- Estudo da relação da energia de ativação vertical (EV) e energia de ativação horizontal (EH) com LCB e PD de PEBDs.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] ABIPLAST. **Perfil 2013 Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Abiplast** São Paulo, 2013.
- [2] PLASTICS EUROPE. **Plastics – the Facts 2013**. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. Brussels, 2013.
- [3] BELL, S.L. PEP Low Density Polyethylene Resins. LDPE. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Novembro. 2013
- [4] VASILE, C.; PASCU, M. Practical Guide to Polyethylene. Shrewsbury: **Rapra Technology Limited**, Fevereiro 2005.
- [5] FARREL, L.M. Low Density Polyethylene **PERP Program**. Nexant, Dezembro. 2013
- [6] VASILE, C. Handbook of Polyolefins. Nova Iorque: **Marcel Dekker**, p. 1-70, 2000.
- [7] MALPASS, D.B. Introduction to Industrial Polyethylene. Properties, Catalyst, Processes. Massachusetts: **Scrivener Publishing**, p. 85-118. 2012.
- [8] PEACOCK, A.J. **Handbook of Polyethylene**. Structures, Properties and Applications. First Edition. New York: Marcel Decker, 2000.
- [9]. MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2ª edição. São Paulo: Editora Blücher, 1999.
- [10] CALLISTER JR, W. D.; **Materials Science and Engineering**, an Introduction. 7th edition. New York : John Wiley & Sons. 2007. p. 516-517.
- [11] LUFT, G.L.; KAMPF, R.; DEIDL, H. Synthesis conditions and structure of low density polyethylene. Short and Long Chain Branching. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, vol 108, p. 203 – 217, 1982.
- [12] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

- [13] BLITZ, J.P.; McFADDIN, D.C.; The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 51, p.13-20. 1994.
- [14] ASTM. **STANDART TERMINOLOGY RELATING TO PLASTICS: ASTM D883 – 12**. West Conshohocken. 2013.
- [15] SRIRAM. P.; WATERS, R. High-Density Polyethylene Resins. HDPE. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Outubro. 2014.
- [16] BORUSO, A. V.; Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Resins. **CEH Marketing Research Report**, Plastics and resins, Junho. 2011.
- [17] SILVA, J. L. **Modelagem e Simulação de Reatores Autoclave para a Produção de PEBD**. Porto Alegre, 2012. 92p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [18] TOMURA, Y.; TANAKA, H.; KONAKA, T. Improved process for preparing ethylene polymers. EP 0072165, 16 fev. 1983.
- [19] DONALDSON, C.R.; STILE, C.L. Dual reactor apparatus for polymerizing ethylene. US Patent 4229416, 21 out. 1980.
- [20] TOMURA, Y.; SAKUMA, F.; SUZUKI, S.; SHIMIZU, M. Process for producing polyethylene. US Patent 4271280, 2 jun. 1981
- [21] ADRIAANS, J. L. J.; DEES, P.G. Process for producing polyethylene having constant physical and chemical properties. US Patent 4496698, 29 jan.1985.[22] SUTTER, H.; HAAS, K.; LEDET, W.P. Continuous process for the manufacture of low-density polyethylene in stirred autoclaves. US Patent 4607086, 19 ago. 1986.
- [22] BERAN, D.L.; MACK, A.P.; SARAF, A.W. Modifying tubular LDPE with free radical initiator. US Patent 8207277, 26 jun 2012.
- [23] VITTORIAS, I.; GALL, B. WEIAND, S. GONIOUKH, A.; SCHMITZ, S.; BERHALTER, K.; MANNEBACH, G.; BUSCH, M.; HERRMANN, T. Process for preparing ethylene homopolymers or copolymers in a tubular reactor with at least two reaction zones having different concentrations of chain transfer agent. US Patent 20130333832, 19 dez 2013.

- [24] PAKARINEN, A.N.; SULTAN, B.A.; VOIGT, B. M.; ANKER, M.; BERGGVIST, M.; GKOURMPIS, T. HJERTBERG, T. New polyethylene. US Patent 20140275427, 18 set. 2014.
- [25] LITTMAN, D.; LILGE, D.GALL, B.; VITTORIAS, I.; MANNEBACH, G.; BUSCH, M.; HERRMANN,T. Process for the Preparation of Ethylene Copolymers in the Presence of Free-Radical Polymerization Initiator by Copolymerizing Ethylene, a Bi- or Multifunctional Comonomer and Optionally Further Comonomers. US Patent 20130295289, 7 nov. 2013.
- [26] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos. Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção & Moldes.** São Paulo: Artliber, 2005.
- [27] GILES, H. F.; WAGNER, J. R.; MOUNT, E. M. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook**, Norwich: Wiliam Andrew Publications, 2005.
- [28] HAN, C.D. **Rheology and Processing of Polymeric Material.** Volume 2 Polymer Processing. New York:Oxford University Press, 2007.
- [29] CANNING, K.; BIAN, B; Film Casting of a Low Density Polyethylene Melt, **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, 20(5): p.366–376. 2001.
- [30] Kouda, S.; Prediction of Processability at Extrusion Coating for Low-Density Polyethylenes, **J. Polym Eng Sci**, 48, 1094, 2008.
- [31] EDWARDS, R. Polyolefin Properties in Extrusion Coating. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 1995.
- [32] BRETAS, R. E. S., DAVILA, M. A., **Reologia de polímeros fundidos.** São Carlos: EDUFSCar, 2000.
- [33] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros.** São Paulo: Artliber, 2006.
- [34].ASTM. **STANDARD TEST METHOD FOR MELT FLOW RATES OF THERMOPLASTICS BY EXTRUSION PLASTOMETERS:** ASTM D1238 – 04c. West Conshohocken. 2005.
- [35] CANEVAROLO JR. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2004.

- [36] Clevenhag, P; Oveby, C. Rheological indicators to predict the extrusion coating performance of LDPE. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 2004.
- [37] Kuusipalo, J. Starch-Based Polymers in Extrusion Coating. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 9, n° 3, Julho 2001.
- [38] FEIPLASTIC. Catálogo de Produtos – Poliolefinas Braskem., São Paulo, 2015.
- [39] ASTM. **STANDARD TEST METHODS FOR DENSITY AND SPECIFIC GRAVITY (RELATIVE DENSITY) OF PLASTICS BY DISPLACEMENT: ASTM D792 – 08**. West Conshohocken. 2008.
- [40] ASTM. **STANDARD TEST METHODS FOR ENTHALPIES OF FUSION AND CRISTALLIZATION BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY: ASTM E793**. West Conshohocken. 2006
- [41] ASTM. **STANDARD TEST METHODS FOR MELTING AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURES BY THERMAL ANALYSIS: ASTM E794**. West Conshohocken. 2006.
- [42] ABDEL-BARY, E. M. **Handbook of Plastic Films**, Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.
- [43] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; R. ALVES, M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens Plásticas Flexíveis**, Campinas: CETEA/ITAL, 2002. P.9.
- [44] Edwards, R.; Beall, W. Blending Different Molecular Weight Distributions: Its Effect on Extrusion Coating. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 1997.
- [45] KIM, M.H. Extrusion coating performances of iPP/LDPE blends, **Journal of Applied Polymer Science**, 111 (6): 3121-3127, 2009.
- [46] Auger, J.; Tas, P. Blending Novapol® Tubular LDPE in Autoclave LDPE for Extrusion Coating Application. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 2010.
- [47] HAN, C.D. **Rheology and Processing of Polymeric Material**. Volume 1 Polymer Rheology. New York:Oxford University Press, 2007.
- [48] MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of Polymer Processing**. New York: McGraw Hill, 1977

- [49] WHITE, J.L. **Principles of Polymer Engineering Rheology**. New York: Wiley Interscience, 1990.
- [50] Fehr, B. New High Efficient Coating LDPE. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 2015.
- [51] Schroeder, M. Process basics in extrusion coating. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 2015.
- [52] Pakarinen, A.N.; Bergqvist, M. High Pressure Tubular PE. *Polymers, Laminations & Coatings Conference – TAPPI*, 2015.
- [53] KAZATCHKOV, I.B.; BOHNET, N. GOY, S.K.; HATZIKIRLAKOS, S.G. Influence of Molecular Structure on the Rheological and Processing Behavior of Polyethylene Resins. **Polymer Engineering and Science**, Vol. 39, n°4, 1999.
- [54] MUNSTEDT, H.; AUHL, D. Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterization of polymers. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mech**, Vol. 128, p.62-69, 2005.
- [55] Clevenhag, P. Oveby, C. LDPE Activation Energy. *Polymers, Laminations & Coatings Conference, Session 5, Paper 2 – TAPPI*, 2015.
- [56] HATZIKIRIAKOS, S.G. Long Chain Branching and Polydispersity Effects on the Rheological Properties of Polyethylenes. **Polymer Engineering and Science**, Vol.40, n°11, 2000.
- [57] BARROSO, V.C.; MAIA, J.M. Influence of Long-Chain Branching on the Rheological Behavior of Polyethylene in Shear and Extensional Flow. **Polymer Engineering and Science**, p.984-997, 2005.
- [58] LUND, J.K.; Polythene extrusion coating. Development of melt strength apparatus for determining polymer processability. **British Plastics**, p.89-97, 1968.
- [59] STADLER, F.J.; KASCHTA, J.; MUNSTEDT, H.; BECKER, F.; BUBACK, M. Influence of molar mass distribution and long-chain branching on the strain hardening of low density polyethylene. **Rheol. Acta**, Vol.48, p.479-490, 2008.
- [60] BUECHE, F. **Physical Properties of Polymers**. New York: John Wiley, 1962.