

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

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADE DO POLIETILENO COM  
A SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM**

Leandro De Castro Tomasi

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

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

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADE DO POLIETILENO COM  
A SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM**

Leandro De Castro Tomasi

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 – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

2013

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.

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

Banca Examinadora:

Dr. Benjamin M. Carvalho - UEPG

Dr. Fernando C. Franceschini - BRASKEM

Dra. Alessandra F. Baldissera - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker  
Coordenador do PPGEM

*“O que for a profundidade do teu ser, assim será o teu desejo,  
O que o for o teu desejo, assim será tua vontade,  
O que for a tua vontade, assim serão teus atos,  
O que forem teus atos, assim será o teu destino.”*

Brihadaranyaka Upanishad

## **AGRADECIMENTOS**

À orientadora e amiga Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação neste trabalho e pelo incentivo incondicional ao longo deste percurso.

Às colegas Patrícia Rocha e Regina Penzo pelo incentivo para realizar esta pós graduação e companheirismo durante o período.

Ao colega Dr. Fernando Castiglia Franceschini pela ajuda na revisão deste trabalho.

À Braskem S/A e pelos líderes que tive no período: Fábio Lamon, Renato Di Thommazo e Alessandro Cauduro, pelo apoio e disponibilização dos recursos necessários à realização deste trabalho.

Ao colega Joab Pinto da empresa A.Schulman pela realização do teste de rotomoldagem piloto.

Aos colegas da Braskem: Wilman Terçariol, Aline Renz, Mariele Kaipers, Adriana Florisbal, Eliomar Pimenta, Fernanda Anderle, Marcelo Farah, Ana Azeredo, Cátia Elwanger, Marco Antônio da Silva, Francisco Paulo dos Santos, Regina Funck Nonemacher, Fernando Silveira, Priscila Dos Santos, Thais Nyland, Cléia Barbosa, Amanda Dill e Carla Kremer pela ajuda na realização dos ensaios e discussão dos resultados.

Aos familiares e amigos pelo incentivo e compreensão nos momentos de ausência.

À minha mãe pelo exemplo de fibra e determinação e ao meu pai, onde quer que esteja, pelo exemplo de honestidade e simplicidade.

Ao amigo Dante Bettanin por despertar em mim um dos veículos mais importantes para a busca do conhecimento: a curiosidade.

À minha amada e querida companheira, amiga e mulher, Fernanda. A quem agradeço pelo apoio e suporte durante esta caminhada e a quem dedico esta grande conquista.

À Deus pelo conjunto de toda esta natureza.

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

Leandro de C. Tomasi, Ruth M.C. Santana. CORRELAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA DO POLIETILENO COM A SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO NO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM. In 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012,. Joinville, SC-Brasil, de 04 a 08 de Novembro, 2012. pp. 10466-10473. ISSN 2179-328X., (trabalho completo).

Leandro de C. Tomasi; Ruth M.C. Santana. INTERAÇÕES ANTAGÔNICAS ENTRE ESTABILIZANTES PARA O POLIETILENO. In 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012,. Joinville, SC-Brasil, de 04 a 08 de Novembro, 2012. pp. 11527-11533. ISSN 2179-328X., (trabalho completo).

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Processos de transformação do polietileno .....	5
3.1.1 Extrusão .....	5
3.1.2 Injeção.....	6
3.1.3 Sopro.....	7
3.2 Rotomoldagem .....	8
3.2.1 Processo de rotomoldagem .....	9
3.2.2 Tipos de máquinas de rotomoldagem .....	11
3.2.3 Tipos de moldes para rotomoldagem .....	15
3.2.4 Considerações sobre processamento .....	16
3.3 Materiais para rotomoldagem .....	22
3.3.1 Polietileno e seus tipos.....	23
3.3.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD) .....	26
3.3.3 Polietileno de Baixa e Média Densidade Linear (PEBDL e PEMD).....	27
3.3.4 Catalisadores para produção de PEBDL.....	28
3.4 Micronização.....	30
3.5 Sinterização .....	32
3.6 Influência da tensão superficial na sinterização.....	37
3.7 Influência do comportamento reológico na sinterização .....	38

4 EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Materiais .....	46
4.2 Metodologia .....	47
4.2.1 Preparação dos corpos de prova .....	47
4.2.2 Ensaio de sinterização .....	47
4.3 Caracterização.....	48
4.3.1 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) .....	49
4.3.2 Reometria Rotacional (DSR).....	50
4.3.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	51
4.3.4 Fracionamento por Cristalização (Crystaf®) .....	52
4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	54
4.3.6 Caracterização das peças rotomoldadas .....	54
4.4 Rotomoldagem piloto .....	55
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	56
5.1 Análise de sinterização no microscópio .....	56
5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	59
5.3 Reometria rotacional (DSR).....	63
5.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	66
5.5 Crystaf .....	67
5.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	69
5.7 Avaliações das peças geradas no teste de rotomoldagem piloto .....	71
6 CONCLUSÃO.....	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	76
BIBLIOGRAFIA .....	77



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo mundial por tipo de polietileno em 2012. ....	2
Figura 2: Processo de extrusão de filme tubular. ....	6
Figura 3: Processo de Injeção. ....	7
Figura 4: Principais etapas no processo de sopro: a) extrusão parison; b) encapsulamento do parison; c) inserção do pino de sopro; d) sopro e resfriamento; e) ejeção. ....	7
Figura 5: Distribuição do mercado brasileiro (2012). ....	9
Figura 6: Representação esquemática do ciclo de rotomoldagem. ....	9
Figura 7: Três tipos de circulação do leito de pó. ....	11
Figura 8: Máquina de rotomoldagem do tipo carrossel. ....	12
Figura 9: Máquina de rotomoldagem do tipo <i>shuttle</i> mostrando moldes B no forno e moldes A no resfriamento. ....	13
Figura 10: Máquina de rotomoldagem do tipo <i>rock-and-roll</i> . ....	14
Figura 11: Máquina de rotomoldagem do tipo concha ( <i>clamshell</i> ). ....	14
Figura 12: Molde em aço. ....	16
Figura 13: Molde em níquel. ....	16
Figura 14: Molde em alumínio fundido. ....	16
Figura 15: Relação entre temperatura do molde e a temperatura do polietileno no ciclo de rotomoldagem. ....	17
Figura 16: Esquema da movimentação de um ponto da cavidade de um molde em relação ao material plástico numa razão de 4:1. ....	20
Figura 17: Representação esquemática da formação do PEBD. ....	23
Figura 18: Perspectiva da molécula de PE, indicando a estrutura conformacional em zigue-zague. ....	23

Figura 19: Avanço das tecnologias de processo do polietileno.....	24
Figura 20: Famílias de polietilenos.....	25
Figura 21: Moinho de discos e no detalhe, ampliação dos discos.....	31
Figura 22: Efeito da temperatura no formato das partículas moídas.....	31
Figura 23: Representação esquemática da coalescência de duas partículas.....	33
Figura 24: Microestruturas obtidas pelo empacotamento de esferas, mostrando dois tipos de empacotamento numa célula unitária.....	34
Figura 25: Célula unitária do modelo de poros abertos.....	35
Figura 26: Representação simplificada da sinterização e densificação.....	36
Figura 27: Representação esquemática das mudanças das partículas na superfície do molde durante: a) acomodação das partículas sólidas e b) sinterização e densificação através da espessura da peça [6,58].....	36
Figura 28: Variação da tensão superficial do polietileno em função da temperatura e do tempo.....	38
Figura 29: Curvas típicas de tensão-deformação segundo o modelo mecânico de Maxwell.....	39
Figura 30: Termograma de vários PE's comerciais. a) PEAD resfriado lentamente; b) PEAD resfriado rapidamente; c) PEBDL resfriado rapidamente; d) PEBD resfriado rapidamente.....	43
Figura 31: Fluxograma etapa experimental.....	45
Figura 32: Reômetro capilar usado na confecção dos extrusados.....	47
Figura 33: Microscópio e estágio com aquecimento.....	48
Figura 34: Desenho esquemático do sistema Crystaf.....	53
Figura 35: Rotomoldadora piloto.....	55
Figura 36: Razão de coalescência das amostras em função da temperatura.....	59
Figura 37: Termogramas de Tm2 das amostras (DSC) e ampliação picos de fusão.....	60
Figura 38: Termograma de Tm2 de fracionamento das amostras 1 e 2.....	61

Figura 39: Termogramas do resfriamento das amostras (DSC).....	62
Figura 40: Curva de viscosidade complexa em função da frequência das amostras. .....	63
Figura 41: Curva do módulo de armazenamento em função da frequência das amostras.....	65
Figura 42: Módulo de relaxação das amostras avaliadas. ....	66
Figura 43: Curvas de GPC das amostras avaliadas.....	66
Figura 44: Curvas de Crystaf das amostras 1, 2 e 3. ....	68
Figura 45: Espectro RMN 13C com as tríades da amostras. ....	70
Figura 46: Peças obtidas no teste de rotomoldagem piloto.....	71
Figura 47: Corte transversal das peças geradas no teste piloto.....	72
Figura 48: Vértices dos cubos das amostras 1 e 2.....	73
Figura 49: Superfície dos cubos das amostras 1 e 2. ....	73

## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1: Capacidades mundiais de produção de termoplásticos em 2007 .....	1
Tabela 2: Efeito das variáveis de processo no tempo de permanência no forno. ....	18
Tabela 3: Razão de giro recomendada para alguns desenhos comuns.....	21
Tabela 4: Efeito das características moleculares e morfológicas na T <sub>m</sub> .....	44
Tabela 5: Especificação dos polietilenos utilizados.....	46
Tabela 6: Técnicas usadas na caracterização dos polímeros.....	49
Tabela 7: Valores de massas molares e DMM obtidos para o padrão NBS 1475.....	52
Tabela 8: Imagens de coalescência na microscopia com aquecimento.....	57
Tabela 9: Relação dimensional das partículas coalescidas em função da temperatura.....	58
Tabela 10: Dados obtidos nas curvas de fusão e cristalização das amostras.....	62
Tabela 11: Viscosidade zero e índice de fluidez das amostras avaliadas.....	64
Tabela 12: Dados de massa molar e polidispersividade por GPC das amostras avaliadas.....	67
Tabela 13: Concentração do comonômero buteno em % mol e % massa (w).....	70

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

Crystaf = *Crystallization analysis fractionation*

$D_{ap}$  = Densidade aparente

DMM = distribuio de massa molar

DSC = Calorimetria exploratória de varredura

DSR = Reologia em reômetro rotacional

EAA = Acrilato de etila

$\Delta H_m$  = Entalpia de fusão

PE = Polietileno

PEAD = Polietileno de alta densidade

PEBD = Polietileno de baixa densidade

PEBDL = Polietileno de baixa densidade linear

PEMDL = Polietileno de média densidade linear

RPM = Rotaes por minuto

$T_c$  = Temperatura de cristalizao

$T_m$  = Temperatura de fusão

VLDPE = Polietileno de baixíssima densidade

$X_c$  = Percentual de cristalinidade

## RESUMO

A rotomoldagem é a forma de transformação do polietileno que mais cresce no Brasil e por ser relativamente nova, ainda tem muito para se desenvolver tecnicamente. Esse processo é capaz de produzir peças ocas de grandes dimensões e formas que são inviáveis por processos como sopro, injeção, entre outros. Os moldes e as máquinas estão avançando no sentido de melhor qualidade de acabamento, fechamento, controle do processo, eficiência nos fornos, novas técnicas de resfriamento etc. Com isso, os fabricantes de resina precisam acompanhar a evolução e projetar resinas com características que atendam plenamente os crescentes requisitos por ciclos mais rápidos, menor empenamento, acabamento superficial e propriedades mecânicas da peça final. O polietileno (PE) figura como a principal matéria-prima empregada na rotomoldagem (~90%). Devido à relevância do PE nessa aplicação, é de fundamental importância o conhecimento da relação entre a sua estrutura e o desempenho no ciclo de processamento, que é basicamente dividido em quatro etapas: carregamento, aquecimento, resfriamento e desmoldagem. A sinterização ocorre dentro da etapa de aquecimento, onde se dá a formação da peça e, conseqüentemente, é determinante no tempo de ciclo de processamento, bem como nas propriedades mecânicas que a peça pode alcançar. A proposta deste trabalho foi correlacionar a estrutura do polietileno com o seu desempenho na sinterização, através da comparação entre três resinas de PE que deveriam apresentar desempenho semelhante visto que possuem propriedades básicas (Índice de fluidez e densidade) similares. Outro objetivo foi o desenvolvimento de um método para medir o processo de sinterização e prever o comportamento prático das resinas. Os resultados mostraram que este método apresenta boa correlação com resultados práticos. Em relação às questões estruturais, a distribuição de comonômero homogeneamente ao longo das cadeias de diferentes tamanhos mostrou-se como fator determinante no desempenho de sinterização. A mesma impacta na cristalinidade e conseqüentemente reduz a temperatura de fusão, possibilitando que a sinterização inicie em temperatura menor. Além disso, observa-se também uma relação com o módulo de relaxação, também afetado pela distribuição de comonômero.

## ABSTRACT

The rotational molding is the polyethylene processing with the biggest growth rate in Brazil and due to its youth, has a lot to be technically developed. This processing is capable to produce big hollow parts with shapes unviable by processing like blown molding, injection molding, and others. Molds and machines are advancing in the direction of better finishing quality, joints, process control, oven efficiency, new cooling techniques etc... With it, resin producers have to follow this evolution and design resins that fully meet growing requirements for faster cycle times, less warpage, finishing and mechanical properties of the final part. Polyethylene (PE) represents the main raw material used for rotational molding (~90%). Due to this PE relevance, it is of fundamental importance the knowledge of the relation between its structure and the performance in the processing cycle, that is basically divided in four steps: charging, heating, cooling and demolding. Sintering happens within heating step, where the part is formed, and consequently are determinant for the cycle time, as well as the mechanical properties that the final part can achieve. The proposal of this work was correlate the structure of PE with its performance on sintering, throw the comparison of three PE resins that should present similar behavior considering its basic properties (melt flow rate and density). Another objective was the development of method to measure and predict practical performance of the resins. Results showed that the developed method presents good relation with practical results. Regarding structural matters, the homogeneity of comonomer distribution along different chain sizes has shown itself to be a determinant factor in the sintering performance. It impacts crystallinity and consequently reduces melting temperature, allowing the sintering to start at lower temperatures. Besides that, its seen a relation with the relaxation modulus, that is impacted by the comonomer distribution too.

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação dos polímeros na indústria e no dia-a-dia cresceu muito desde sua descoberta até os dias de hoje, sendo os polímeros termoplásticos, os mais usados. Dentre os termoplásticos, as poliolefinas destacam-se por serem materiais versáteis e de fácil processamento, sendo os polietilenos e polipropilenos os mais usados. Com o polietileno não foi diferente, embora este tenha sido produzido muitas vezes ao acaso antes de ter sua aplicação e utilidade reconhecidas [1]. Atualmente o polietileno figura como a resina termoplástica de maior capacidade produtiva no mundo, como mostra a Tabela 1 [2]. Em 2012 o consumo mundial girou em torno de 78 milhões de toneladas, sendo que a distribuição percentual por tipo de polietileno segue o descrito na Figura 1 [3].

Tabela 1: Capacidades mundiais de produção de termoplásticos em 2007

<b>Polímero</b>	<b>Capacidade kton/ano</b>
Polietileno – PE	81.762
Poli(tereftalato de etileno) – PET	55.876
Polipropileno – PP	49.300
Poli(cloreto de vinila) – PVC	43.279
Poliestireno - PS sólido	16.417
Poliamida - PA 6, PA 66	9.157
Acrilonitrila butadieno estireno – ABS	8.962
Copolímero de estireno e acrilonitrila – SAN	
Poliestireno Expandido – EPS	6.384
Policarbonato – PC	3.685
Poli(metil metacrilato) – PMMA	1.585



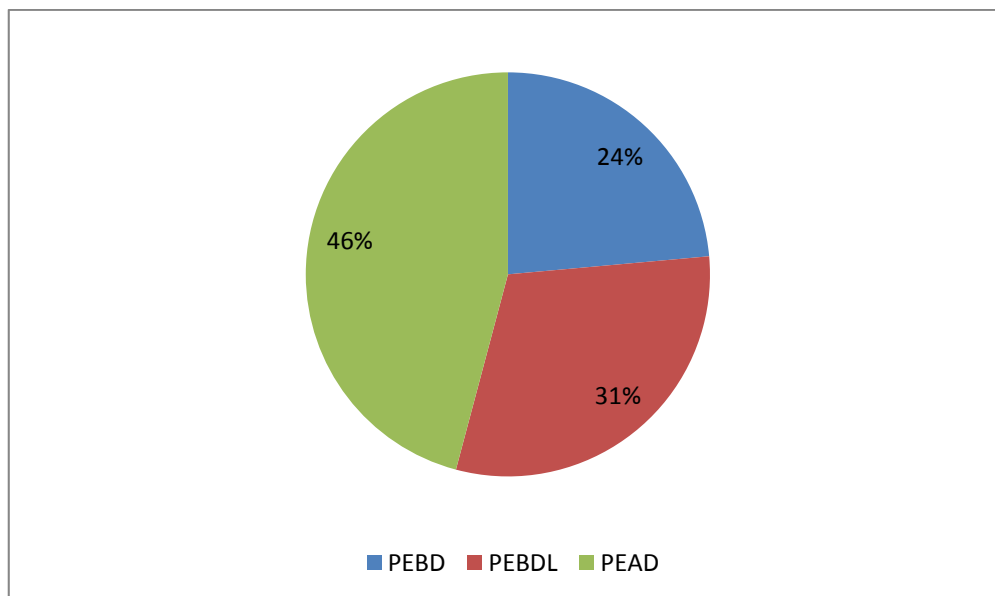


Figura 1: Consumo mundial por tipo de polietileno em 2012.

Das poliolefinas podem ser obtidos inúmeros artigos por diferentes processos de transformação, sendo os mais utilizados os de extrusão e injeção. Porém, para alguns casos onde se requer peças ocas de grande porte e com maior espessura, os processos tradicionais (injeção, extrusão e sopro) se tornam inviáveis econômica e tecnicamente. Nestes casos é recomendável a utilização do processo de rotomoldagem. Neste processo são empregados basicamente os PEBDL, sendo que a rotomoldagem representa apenas 4% do uso mundial desta família. No Brasil a representatividade chega a 12% [4].

Apesar da rotomoldagem representar uma pequena fatia dos demais processos de transformação do polietileno, este tipo de processamento é o que apresenta as maiores taxas de crescimento no Brasil. Isto se deve principalmente ao fato da rotomoldagem representar um mercado em estágio de crescimento no Brasil, enquanto que nos países da Europa e nos EUA este mercado já atingiu sua maturidade [5].

As características do processo de rotomoldagem são únicas em relação aos demais processos de transformação do polietileno, principalmente porque todo o conjunto (molde + polímero) precisa ser aquecido e resfriado junto [6]. É um processo que permite a produção de peças ocas, sendo que os processos que

competem com ele são: injeção, sopro e termoformagem. Entretanto, quando se falam em peças de grande volume ( $> 2\text{m}^3$ ) poucos processos competem com rotomoldagem. Além disso, o custo dos moldes quando comparado aos demais processos é praticamente insignificante.

O PE é a principal matéria-prima empregada na rotomoldagem, representando aproximadamente 85% dos materiais rotomoldados [7]. Devido à relevância deste material, é de fundamental importância o conhecimento da relação entre a sua estrutura e as etapas deste processo. A sinterização e a densificação ocorrem dentro da etapa de aquecimento, onde se dá a formação da peça, e conseqüentemente, são determinantes no tempo de ciclo de processamento, bem como nas propriedades mecânicas finais que a peça pode alcançar [8].

A porosidade final da peça produzida por rotomoldagem depende da finalização do processo de sinterização do polímero e da remoção das bolhas. A sinterização pode ser descrita como a formação de uma massa fundida homogênea através da coalescência das partículas sob ação de uma tensão superficial [9]. A sinterização é um fenômeno fundamental para processos como rotomoldagem e revestimento *coating* com pó. O desenvolvimento de um método capaz de medir a velocidade de sinterização do PE é de fundamental importância para poder comparar diferentes resinas e prever o seu desempenho no processo de rotomoldagem. Sabe-se que propriedades como viscosidade, módulo elástico, tensão superficial, tamanho da partícula, número e ângulo de contato têm muita importância na taxa de coalescência de um material.

Existem inúmeras resinas de PE disponíveis para a aplicação em rotomoldagem, provenientes de diferentes tecnologias de produção. Algumas destas resinas apresentam propriedades básicas semelhantes. Entretanto, seu desempenho no processo de rotomoldagem muitas vezes é diferente. Com base nisto, a proposta deste trabalho é correlacionar a estrutura do PE com o seu desempenho na sinterização, através da comparação entre resinas de PE que possuem propriedades básicas (índice de fluidez e densidade) similares.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar resinas comerciais de polietileno, sendo que duas delas (amostra 1 e 2) são específicas para o mercado de caixas d'água e, embora possuam macropropriedades semelhantes, apresentam desempenho distinto no ciclo de moldagem.

### **2.2 Objetivos específicos**

Diversos objetivos específicos orientam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral mencionado:

- Estudar a influência das características estruturais, reológicas e térmicas do polietileno na etapa de sinterização no processo de rotomoldagem;
- Desenvolver a técnica de avaliação da etapa de sinterização através da microscopia ótica com estágio aquecido;
- Comparar os resultados obtidos no ensaio laboratorial de coalescência com os resultados obtidos durante o processamento de rotomoldagem piloto.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O objetivo deste capítulo é apresentar o processo de rotomoldagem e diferenciá-lo dos demais processos de transformação do polietileno, para que se possa ter uma ideia da diferença entre os mesmos. Como o trabalho está focado em rotomoldagem, obviamente que o detalhamento maior será dado para este tipo de transformação. Assim como para o polietileno que é o principal material empregado na rotomoldagem. Por fim, será feita uma revisão sobre o processo de coalescência e apresentação do método desenvolvido para medir este efeito.

#### **3.1 Processos de transformação do polietileno**

O objetivo de todos os processos de transformação do PE é converter péletes ou pó em artigos sólidos úteis através da manipulação do mesmo no estado fluído. A maioria destes processos inclui as etapas de fusão, homogeneização, moldagem e resfriamento [1]. O PE pode ser processado por todas operações de processamento conhecidas, incluindo moldagem por injeção, extrusão de fibras e filamentos, compressão, sopro, termoformagem, *casting*, sinterização e *coating*, e rotomoldagem [10].

##### **3.1.1 Extrusão**

A moldagem por extrusão é um processo contínuo e consiste basicamente em forçar a massa de polímero fundido através de uma matriz com o perfil desejado e posteriormente, resfriado por água ou ar, a peça vai solidificando progressivamente. O produto extrudado pode ser enrolado em bobinas, cortado em dimensões especificadas, ou cortado em grânulos regulares através de uma faca rotativa [11]. Os produtos de extrusão são frequentemente subdivididos em grupos que incluem filamentos de seção transversal circular, perfis irregulares, tubos assimétricos e

produtos planos como chapas e filmes [10]. Na Figura 2 é fornecido um exemplo de processo de extrusão para produção filme tubular.



Figura 2: Processo de extrusão de filme tubular.

### 3.1.2 Injeção

O processo de injeção utiliza resinas de PE com elevado índice de fluidez (baixa viscosidade) e distribuição de massa molar estreita. O processo envolve o preenchimento pressurizado da cavidade de um molde resfriado, que causa a solidificação do material líquido [10]. Posteriormente, o molde que normalmente é composto por duas partes, se abre e a peça é expulsa. Em seguida, o molde volta a se fechar e está pronto para receber uma nova carga de material fundido, caracterizando assim um processo cíclico. A injeção apresenta uma grande produtividade, sendo capaz de produzir centenas de peças por minuto. Um limitante é o elevado custo dos moldes que dificulta a troca do formato da peça com facilidade.

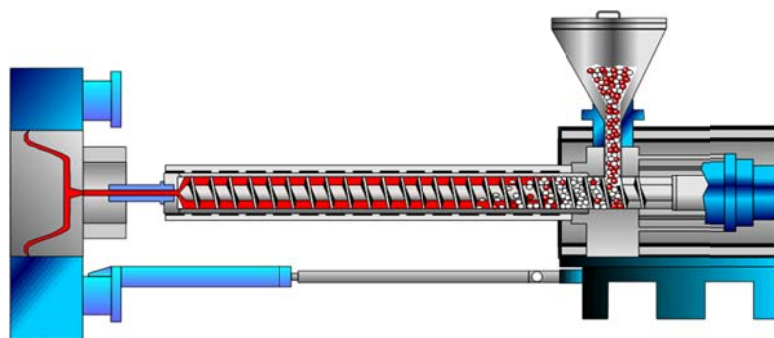


Figura 3: Processo de Injeção.

### 3.1.3 Sopro

O sopro é um processo de conversão muito versátil usado para produzir uma grande variedade de objetos inflando um tubo de polímero fundido (parison) dentro de um molde oco. No caso mais simples, a pré-forma é um tubo de polímero recém extrudado. No caso de frascos e garrafas que exijam maior resistência mecânica, a pré-forma é uma peça injetada com formato adequado. Itens comuns fabricados por este processo incluem frascos, tambores, tanques para armazenamento de produtos químicos e em menor escala brinquedos, com volumes que podem variar de 0,05 L até 500 L [1]. Com estes grandes volumes algumas vezes o sopro compete com a rotomoldagem, com a vantagem de uma produtividade muito maior e a desvantagem de um elevado custo de molde.

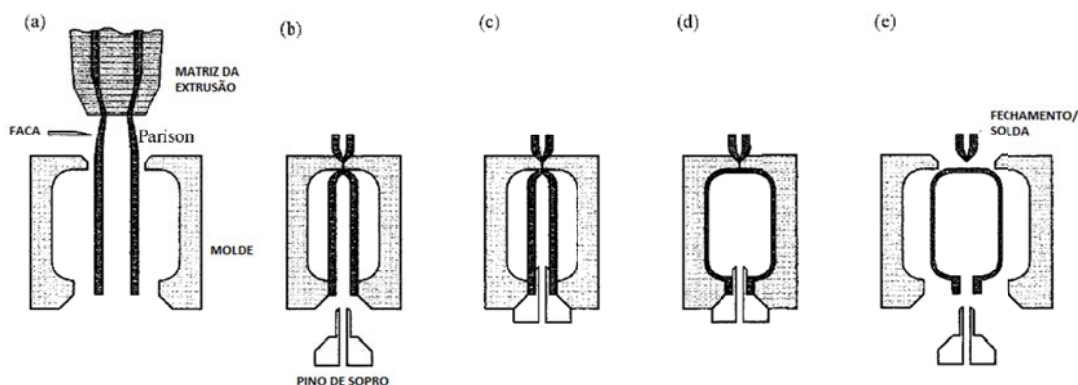


Figura 4: Principais etapas no processo de sopro: a) extrusão parison; b) encapsulamento do parison; c) inserção do pino de sopro; d) sopro e resfriamento; e) ejeção.

### 3.2 Rotomoldagem

A rotomoldagem, também conhecida como moldagem rotacional, é um processo de baixa pressão e alta temperatura utilizada para produzir peças ocas inteiriças. Assim como outros processos de transformação do plástico, a rotomoldagem também surgiu de outras tecnologias. O princípio básico de formação de uma camada na superfície interna de um molde rotante data de muitos séculos, mas o processo só ganhou reconhecimento como método de moldagem para plástico a partir dos anos 40. Na Suíça, por volta de 1600, a formação de objetos ocos, como ovos, seguiram o desenvolvimento dos ovos de chocolate. Uma patente britânica datada de 1855 (antes da existência dos plásticos) cita uma máquina de rotomoldagem contendo dois eixos girando através de um par de engrenagens cônicas. Ela se refere a um molde dividido contendo um tubo de ventilação para expulsão dos gases, água para o resfriamento do molde e o uso de um material fluído ou semi-fluído para produzir a peça oca [12].

As primeiras aplicações comerciais da rotomoldagem para transformação do plástico usaram plastissóis vinílicos. Os produtos típicos eram bolas e bonecas. Este processo usando PVC ainda é amplamente utilizado.

Nos anos 50 os dois principais desenvolvimentos foram a introdução de resinas de PE micronizado especialmente desenvolvidas para rotomoldagem [13, 14] e os fornos de ar quente. Com os novos materiais e equipamentos foi possível avançar rapidamente os tipos de produtos plásticos ocos possíveis de serem produzidos.

No Brasil a tendência segue o mercado europeu, concentrado em tanques para armazenamento de água. Sendo que uma das peculiaridades é a questão das caixas d'água para residências, que é praticamente um acessório básico. Esta característica não é observada em muitos outros países. Além das caixas d'água, um mercado que vem crescendo bastante são os tanques grandes, acima de 5000 L para armazenamento de água e produtos químicos. Por fim as aplicações de uso geral, peças agrícolas, caiaques etc. A Figura 5 mostra a divisão do mercado brasileiro [5].

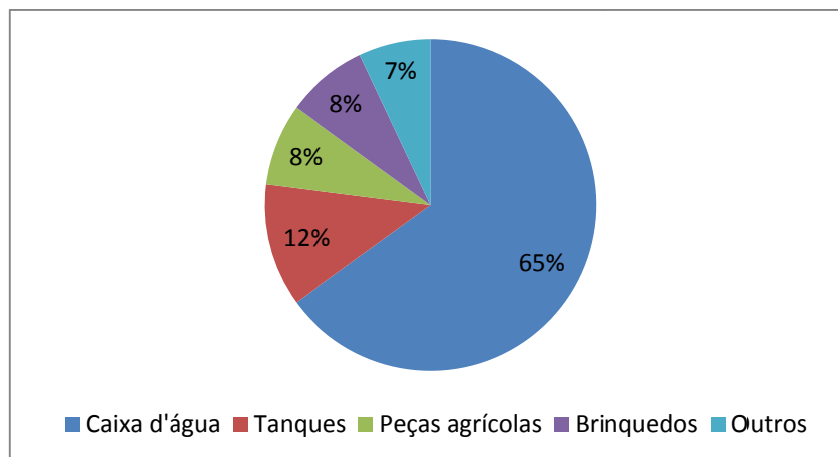


Figura 5: Distribuição do mercado brasileiro (2012).

### 3.2.1 Processo de rotomoldagem

O princípio da rotomoldagem de plásticos é simples. Basicamente o processo consiste em colocar uma quantidade conhecida de plástico na forma de pó, grânulos ou líquido viscoso dentro de um molde oco em duas partes, tipo uma concha, e girar para que o material tome a forma do molde [15].

O mesmo pode ser resumido em quatro etapas: carregamento do molde, rotação e aquecimento do molde, rotação e resfriamento do molde e, por fim, a remoção da peça. O processo básico é resumido através da Figura 6 [1]. Os termoplásticos usados neste processo são preferencialmente na forma pó, para facilitar a fusão e sinterização.

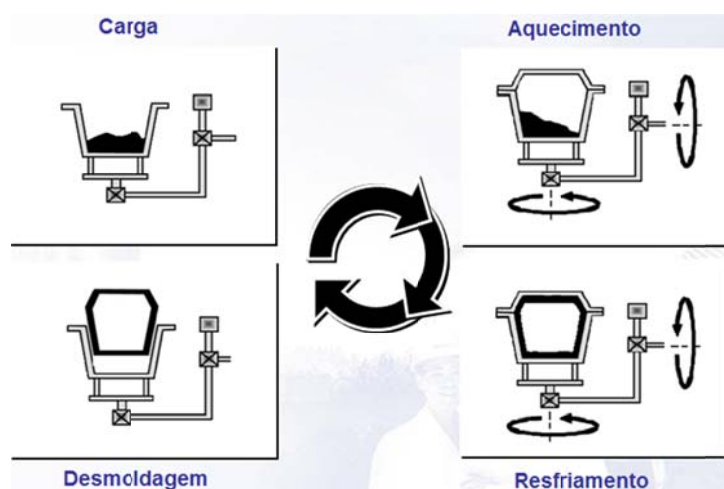


Figura 6: Representação esquemática do ciclo de rotomoldagem.



Uma quantidade pré-estabelecida de polímero é transferida para um molde frio que posteriormente é fechado. Este conjunto é transferido para dentro de um forno onde é aquecido e rotado. Temperaturas acima de 250°C são normalmente utilizadas. A rotação usualmente acontece simultaneamente em dois eixos perpendiculares, que distribui o pó de polímero na superfície interna do molde. A medida que a temperatura dentro do molde aumenta a resina começa a fundir e aderir nas paredes. Alguns minutos transcorrem até que todo pó pare de fluir livremente. À medida que as partículas de resina fundem elas começam a aderir na superfície interna do molde. Bolhas de ar ficam aprisionadas entre as partículas fundidas e eventualmente são eliminadas levando à densificação da peça [7]. Após atingir este ponto, a rotação é ainda mantida, mas inicia-se o processo de resfriamento com um spray de água fria ou ar soprado. Uma vez que o polietileno tenha se solidificado suficientemente, as duas metades do molde são separadas e a peça é removida [1].

Este processo difere dos demais processos de termoplásticos pois tanto o material quanto o molde devem ser aquecidos e resfriados simultaneamente durante cada ciclo de moldagem. Isto resulta em tempos de ciclos longos. A alta temperatura e o longo tempo de ciclo proporcionam uma oportunidade para degradação térmica do material plástico.

Durante a etapa de aquecimento do ciclo, o polímero quente fica em contato com o oxigênio do ar aprisionado no interior do molde. Isto pode levar a uma perda de propriedades físicas devido à oxidação do material plástico quente. Os polímeros especialmente desenvolvidos para rotomoldagem possuem uma quantidade de antioxidantes superior à média justamente para prevenir a oxidação [7]. A propriedade de resistência ao impacto, por exemplo, pode variar consideravelmente caso o pacote de antioxidantes esteja inadequado [16].

Não existem forças no material plástico que puxem ou empurrem o material em contato com a cavidade. Na rotomoldagem, o material permanece como uma poça ou piscina de material no fundo do molde, conforme tipos de circulação propostos na Figura 7 [17]. A medida que a máquina rotaciona o molde nos dois

eixos, todas as faces da cavidade repetidamente passam através da piscina de material. Para que este processo ocorra na ausência de pressão, as partículas individuais de pó devem ser capazes de fluir juntas para formar uma parede sólida homogênea [7].

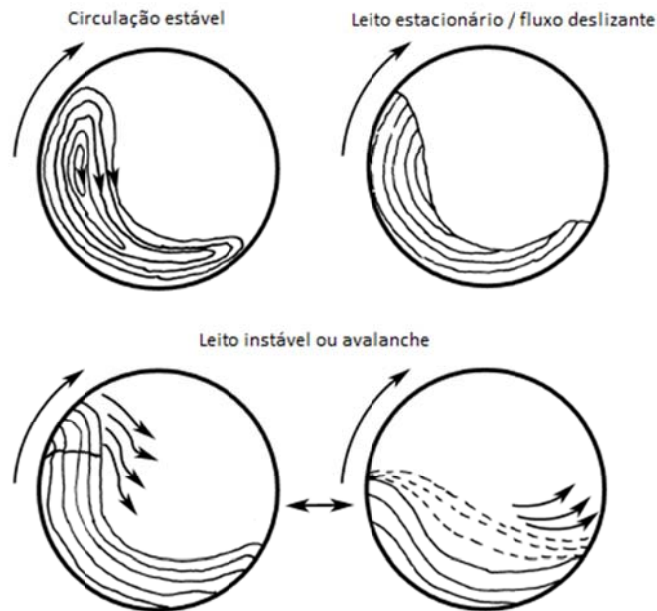


Figura 7: Três tipos de circulação do leito de pó.

### 3.2.2 Tipos de máquinas de rotomoldagem

Conforme mencionado previamente no capítulo sobre o processo, o aspecto comum a todas máquinas de rotomoldagem é que o molde e seu conteúdo precisam ser rotacionados, aquecidos e resfriados. É preciso também uma etapa para remover o produto do molde e recarregar com material. Como as peças geradas na rotomoldagem variam de 0,05 L até mais de 25.000 L, generalizações sobre as máquinas são difíceis. Entretanto, existem alguns modelos básicos de máquinas comerciais que são encontradas comumente na indústria [12].

Os fabricantes têm sido criativos no desenvolvimento de diferentes tipos de máquinas que desempenham os elementos básicos do processo de rotomoldagem. Muitos rotomoldadores não se preocupam com o tipo de máquina utilizada, pois

todas estas máquinas fazem o mesmo trabalho: todas aquecem e resfriam um molde que é rotacionado biaxialmente. Todas as máquinas são capazes de produzir peças ocas, mas existe uma diferença na forma como são moldadas [7].

As máquinas do **tipo carrossel** foram desenvolvidas para produções contínuas de peças relativamente grandes. Atualmente são as máquinas mais comuns na indústria. As primeiras máquinas deste tipo possuíam três braços separados  $120^\circ$  entre eles, estando cada braço em uma estação diferente: aquecimento, resfriamento e carregamento/serviço (Figura 8) [12]. Atualmente máquinas com até cinco braços estão disponíveis, sendo algumas estações repetidas para permitir que sua totalidade esteja em operação.

A principal necessidade que levou ao desenvolvimento deste tipo de máquina foi o aumento de produtividade, pois esta máquina desempenha todas as etapas do processo ao mesmo tempo [7]. É uma máquina que requer um investimento inicial maior, pois ao invés de um ou dois moldes, são necessários três. Além do preço inicial da máquina também ser maior. Para o rotomoldador que possui grande escala, este maior investimento inicial se justifica.

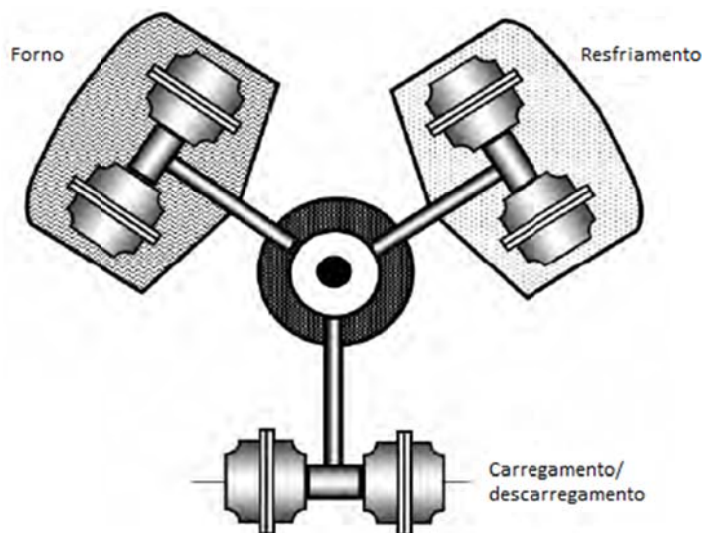


Figura 8: Máquina de rotomoldagem do tipo carrossel.

Outro tipo bastante comum são as máquinas do **tipo shuttle** que foram desenvolvidas para economizar área [12]. Existem vários modelos de esta máquina. Naquelas de apenas um braço, a montagem do molde é sobre um carrinho que



Neste tipo de máquina, normalmente, um molde único montado sobre o quadro ou aranha rota a baixa velocidade (tipicamente 3 reversões/minuto) e um ângulo de balanço (rock) de  $\pm 35^\circ$ . A utilização de chama aberta é um método efetivo de aquecimento de moldes feitos com chapa de metal e foi amplamente utilizado no início da rotomoldagem. Em algumas partes do mundo este tipo de aquecimento do molde ainda é comum [12].

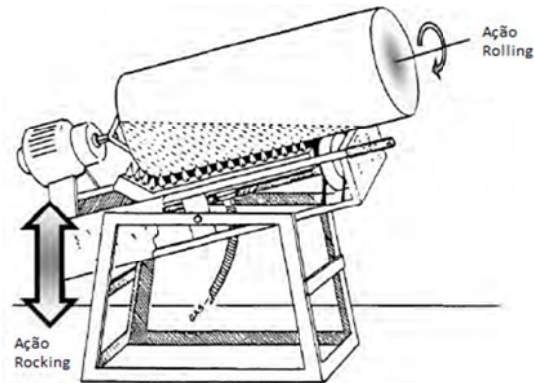


Figura 10: Máquina de rotomoldagem do tipo *rock-and-roll*.

As máquinas do **tipo concha de marisco** (*clamshell*), de braço único, são únicas pelo fato de que tanto o aquecimento quanto o resfriamento são realizados na mesma câmara (Figura 11). A concha de marisco possui seus braços suportados em ambos os lados. As máquinas tipo *clamshell* requerem menor área do que uma *shuttle* equivalente em tamanho.

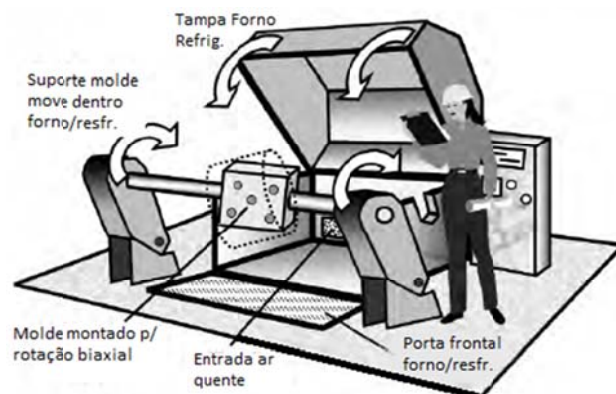


Figura 11: Máquina de rotomoldagem do tipo concha (*clamshell*).

Existem outros tipos de máquinas ou variações dessas apresentadas, mas essas são as principais. Outros tipos de aquecimento do molde envolvem o uso de micro-ondas, aquecimento por indução e aquecimento por infravermelho. Estes sistemas vêm sendo desenvolvidos para aplicações específicas e podem oferecer significativa vantagem em termos de velocidade e eficiência de aquecimento, mas ainda não são amplamente utilizados.

### **3.2.3 Tipos de moldes para rotomoldagem**

Os moldes para rotomoldagem são ociosos, de paredes finas, leves, com boas características de transferência de calor e suficientemente fortes para resistir ao manuseio contínuo. São relativamente de baixo custo quando comparado com moldes para injeção ou sopro. A escolha do material do molde e o método de construção usado vai depender do tamanho, complexidade, acabamento superficial e número de moldes requeridos para a corrida de produção prévia ao produto [15].

A grande maioria dos moldes é feita de metal. Moldes feitos de poliéster reforçado com fibra de vidro ou outro tipo de compósito são utilizados em aplicações muito especiais, mas a maioria dos moldes comerciais é feita de chapa de aço (Figura 12), níquel (Figura 13) ou alumínio (Figura 14) [6]. Para peças grandes de desenho simples, como tanques, os moldes são normalmente fabricados com chapas de metal, tanto de aço carbono, aço inox ou alumínio. Alumínio fundido é usado para peças de tamanho pequeno a médio com algum grau de complexidade. Para peças com muitos detalhes, como cabeça de bonecas, níquel eletroformado é recomendado [12].



Figura 12: Molde em aço.



Figura 13: Molde em níquel.

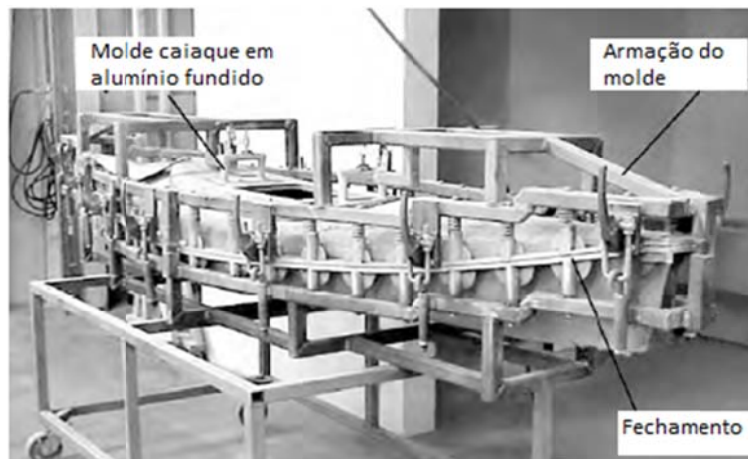


Figura 14: Molde em alumínio fundido.

### 3.2.4 Considerações sobre processamento

Os diferentes tipos de máquinas de rotomoldagem produzem diferentes tipos de peças, mas todos eles desempenham basicamente as mesmas funções. Com exceção dos enjaquetados que possuem aquecimento interno, todas outras máquinas rotacionam o molde circundado por ar quente numa câmara de aquecimento. Atualmente, a maioria das estações de aquecimento utiliza queima de gás e circulação de ar quente forçado. A extensão da etapa de aquecimento é determinada pela temperatura e pela velocidade do ar quente dentro do forno. O principal combustível utilizado é o gás natural. A condutividade térmica, a espessura





O tempo de permanência no forno é normalmente a operação mais longa do processo de moldagem e por esta razão determinante na taxa de produção. A duração deste ciclo depende de diversas variáveis inter-relacionadas, as quais afetam uma ou mais etapas em diferentes graus. A ordem aproximada de importância na qual estas variáveis afetam cada etapa do tempo de permanência no forno está ilustrada na Tabela 2.

Tabela 2: Efeito das variáveis de processo no tempo de permanência no forno.

<b>Extensão do efeito</b>	<b>Tempo de indução</b>	<b>Tempo de fusão</b>
Primário	Agente de transferência de calor Temperatura do forno Temperatura de amolecimento da resina	Espessura da parede da peça Temperatura do forno
Secundário	Velocidade do agente de aquecimento Proporção volume/superfície do molde Capacidade de aquecimento do molde	Velocidade do agente de aquecimento Agente de transferência de calor Proporção volume/superfície do molde
Menor	Peso da resina no molde Tamanho da partícula	Capacidade de aquecimento do molde Tamanho da partícula

A duração do tempo de indução depende primeiramente da taxa de transferência de calor para o molde. Por esta razão o agente de transferência de calor tem um efeito significativo nesta etapa do ciclo de aquecimento. Porém, devido às propriedades isolantes da camada de resina, a qual é formada rapidamente, o agente de transferência de calor exerce pouco efeito sobre a duração do tempo de fusão.

Existem três formas de transferência de calor entre o molde frio/polímero e o meio quente (agente de transferência de calor): condução, radiação e convecção. A condução envolve o contato sólido-sólido. É uma forma em que o calor é transmitido através da parede do molde até atingir o pó aderido na superfície interna do molde. A radiação é uma forma eletromagnética de transferência de calor entre a fonte quente e o molde. É preciso que a superfície da fonte e o receptor do calor estejam posicionados frente à frente. Embora seja um método de aquecimento bastante utilizado para termoformagem, não encontra uma grande aplicação na rotomoldagem devido à geometria normalmente complexa dos moldes. A convecção envolve o contato entre um fluido e um sólido e constitui o método de aquecimento

(e resfriamento) mais comum para rotomoldagem. Os principais fluídos utilizados são: ar, gases de combustão, vapor, água quente, óleo e sais fundidos. No caso dos líquidos, a circulação se dá através de encamisamento do molde. Enquanto para os gases o molde é imerso no fluxo de gás [6].

A velocidade e a razão de rotação são outras considerações importantes. Mas estas duas condições em geral não são alteradas, pois uma vez que elas são estabelecidas, não precisam mais ser trocadas [7]. A velocidade de rotação do molde normalmente é constante durante todo o processo de rotomoldagem [12]. É importante assegurar que a velocidade seja constante ao longo do percurso do molde nos 360°. As máquinas modernas possibilitam que as rotações do molde em ambos os sentidos possam ser ajustada separadamente. Uma alteração na velocidade ou razão de rotação pode, entretanto, alterar a uniformidade de espessura ao longo da peça. A rotação normalmente é dada em rotações por minuto (RPM).

Durante o processo de moldagem, as velocidades de rotação são baixas e o plástico efetivamente fica no fundo do molde. A regularidade da espessura ao longo da peça depende da regularidade com que cada ponto da superfície do molde mergulha nesta piscina de pó. Portanto, deve-se notar que a velocidade e razão de giro são fundamentais para obter uma distribuição de espessura homogênea ao longo da peça.

A razão de rotação ou de giro se refere ao número relativo das velocidades angulares ( $V$ ) em rotações por minuto (RPM), entre o eixo principal e o eixo secundário. O eixo principal é a linha central do braço. O eixo secundário gira o molde perpendicularmente em relação ao eixo principal [7].

A razão de rotação é determinada pela equação:

$$\text{Razão de rotação} = \frac{V_{\text{eixo principal}}}{V_{\text{eixo secundário}} - V_{\text{eixo principal}}} \quad (\text{Eq.1})$$

Por exemplo, numa velocidade de rotação do eixo principal de 8 RPM e a outra de 10 RPM do eixo secundário, a razão de rotação seria 4:1, que é uma razão comum no início da determinação das características de um ciclo.

O molde de bola (Figura 16) ilustra como um ponto único mergulha na piscina de pó numa proporção de 4:1. A medida que o mesmo rota, o ponto 0 se desloca para a posição 1 e depois 2, 3 e assim por diante. Independente da posição de giro, o material permanece no fundo do molde. Esta relação entre o molde e o material no fundo seria diferente com uma razão de giro diferente, da mesma forma como seria diferente se o formato fosse um retângulo e não uma bola.

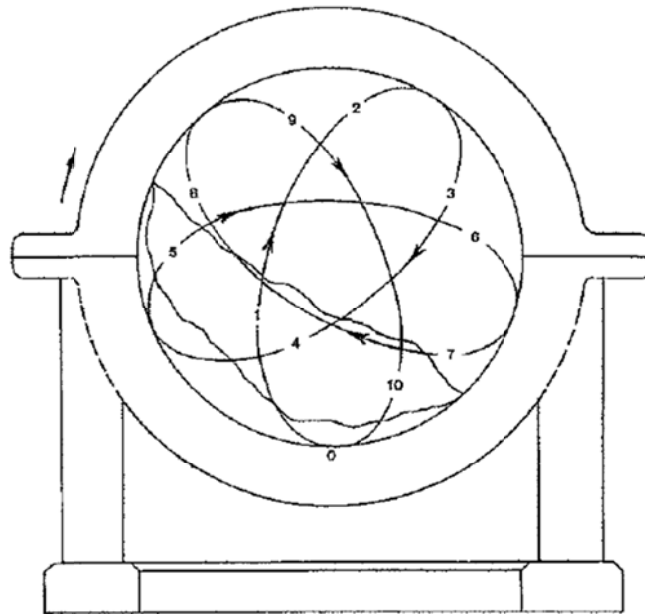


Figura 16: Esquema da movimentação de um ponto da cavidade de um molde em relação ao material plástico numa razão de 4:1.

A razão de giro é determinada pelo rotomoldador e normalmente é definida na base da tentativa e erro. A Tabela 3 traz algumas razões recomendadas para diferentes formas.

Tabela 3: Razão de giro recomendada para alguns desenhos comuns.

Razão	Formatos de moldes
8:1	Tubos retos
5:1	Dutos
3:1	Cubos, bolas, caixas retangulares, formas 3D regulares
2:1	Anéis, pneus, manequins, formas planas
1:2	Peças que ficaram finas na razão 2:1
1:3	Retângulos chatos, formas tipo estojo
1:4	Dutos curvos, curvas de tubos, peças finas em 4:1
1:5	Cilindros montados verticalmente

Uma vez que o plástico fundiu e formou uma peça monolítica contra a estrutura interna do molde, o plástico, o molde e a estrutura auxiliar de suporte devem ser resfriados. Os meios mais comuns de resfriamento são água e ar. A maioria das máquinas já vem equipadas com ambos e muitas tem opção de misturar água e ar para formar um “spray” ou névoa [6]. O spray de água é uma forma muito eficiente de resfriamento, mas se feito de forma demasiadamente rápida pode causar empenamento da peça.

Como o esfriamento ocorre principalmente pelo lado externo da peça, uma diferença muito grande nesta taxa pode levar à formação de regiões com diferentes densidades e conseqüentemente distorção dimensional.

O resfriamento lento favorece o processo de cristalização, o que resultará em uma peça dura, com a resistência ao impacto e rachaduras por pressão diminuídas, porém com boa resistência ao empenamento. Para peças que necessitam uma boa resistência ao impacto o ideal é que se faça um resfriamento rápido, contanto que as questões dimensionais possam ser contornadas. Para algumas peças o ideal é que se faça uma divisão do ciclo, com uma etapa inicial de resfriamento apenas com ar forçado seguida do uso de *spray* d’água para acelerar o ciclo [20].

A deformação pode ser frequentemente evitada pela ventilação (suspiro) adequada do molde, para evitar a formação de vácuo quando o ar contido (trapped air) no interior do molde for resfriado [19]. Os últimos desenvolvimentos estão buscando o resfriamento na superfície interna da peça de modo a minimizar as questões de diferença de cristalinidade [21].

### **3.3 Materiais para rotomoldagem**

A rotomoldagem é um processo dependente dos materiais, pois as características do processo impõem certas limitações sobre os materiais que podem ser moldados [7]. A vasta maioria dos polímeros usados em rotomoldagem são termoplásticos, mas alguns moldadores usam materiais com características de termofixos, como por exemplo o polietileno que é reticulado durante o processo através da utilização de peróxidos [1,12].

Três características são consideradas essenciais para o processo: disponibilidade na forma de pó ou líquido, estabilidade térmica e bom escoamento. A combinação destas características elimina a possibilidade de uso de muitos materiais plásticos. Cinco plásticos que superam estas dificuldades, em ordem descendente de utilização são: polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, poliamida e policarbonato [7].

Além destes cinco tipos de materiais citados, existem alguns outros materiais que podem ser moldados em outras situações, como: acrilonitrila butadieno estireno (ABS), acetal, celulose, epóxis, poliuretanos, entre outros.

Justamente por ser a matéria-prima de maior utilização na rotomoldagem os sub-capítulos seguintes tratarão especificamente sobre os tipos e diferenças entre os polietilenos.

### 3.3.1 Polietileno e seus tipos

O polietileno é o polímero termoplástico mais utilizado no mundo e estima-se que seu consumo mundial cresça em torno de 5% ao ano [22]. Em 2012 o consumo mundial de PE foi de aproximadamente 78 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por 6% desta demanda. A projeção de crescimento de mercado deste polímero na região deve alcançar a média anual de 5,8% entre 2011 e 2016. No Brasil o consumo deverá atingir 3,8 milhões de toneladas em 2016 [23].

O polietileno é obtido pela polimerização do eteno ou etileno na presença de um iniciador ou catalisador, em condições apropriadas de temperatura e pressão. A reação pode ser do tipo radicalar no caso do PEBD ou de coordenação para PEBDL e PEAD.

A cadeia do polietileno se formará pela adição sequencial de unidades monoméricas de etileno (meros) através da reação com um iniciador R\*. O sítio ativo (denotado por \*) é transferido à cada um dos monômeros terminais adicionados à cadeia, representado na Figura 17 [1, 24].

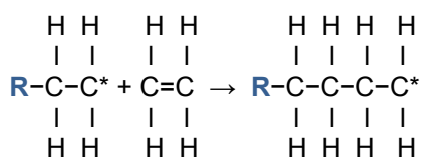


Figura 17: Representação esquemática da formação do PEBD.

Após sucessivas adições o resultado final é uma molécula de polietileno. A Figura 18 representa um modelo tridimensional preciso, com os átomos de carbono formando uma conformação em zigue-zague, o comprimento da ligação C-C é de 0,154 nm e o ângulo de ligação de 109° [1,24].

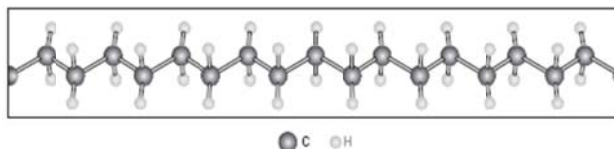


Figura 18: Perspectiva da molécula de PE, indicando a estrutura conformacional em zigue-zague.

O resultado da reação de polimerização pode ser polietilenos lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. Para os copolímeros, os comonômeros mais usuais são buteno, hexeno ou octeno. Existe ainda os casos onde se utiliza um composto com um grau funcional polar como o acetato de vinila (formando o EVA) e o ácido acrílico (formando o EAA) [25].

As grandes descobertas que melhoraram a tecnologia de produção do polietileno ocorreram nos últimos 25 anos, conforme é mostrado na Figura 19 [26]. Foram descobertas na área da ciência dos polímeros que resultaram em avanços tanto em catálise como em processos produtivos, resultando em produtos com melhores propriedades, ganhos econômicos e de produtividade. Como exemplos, podem ser citadas as tecnologias de catalisadores “single site” [27,28], tecnologia de modo condensado em processos “fase gás”, a qual permite a adaptação do reator para obter ganhos de produtividade de até 60% [29], uso de propano supercrítico em reatores tipo “loop” e muitos processos com mais de um reator (por exemplo, Unipol II, Hostalen, Mitsui, Advanced Sclairtech, Borstar e Spherilene) [29,30].

Nos dias de hoje existem vários processos de polimerização utilizados para produzir o polietileno. A combinação disto com as diferentes opções de catálise, levam à obtenção de estruturas de cadeia que resultarão em produtos com diferentes propriedades físicas e mecânicas. Resumidamente os parâmetros que irão determinar as propriedades finais de um polietileno são: tipo e quantidade de comonômero, presença de ramificações, massa molar e sua distribuição.

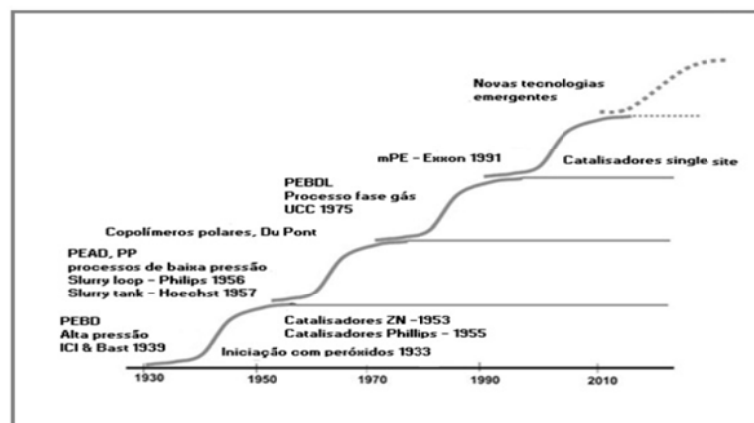


Figura 19: Avanço das tecnologias de processo do polietileno.

A classificação dos polietilenos normalmente é realizada através da sua densidade, que geralmente varia entre 0,865 até 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Cada grupo ou família de polietilenos apresenta propriedades físicas, mecânicas e reológicas características e é em função destas que suas aplicações de mercado são definidas.

O principal artifício que tem sido utilizado para reduzir a cristalinidade do polietileno, e conseqüentemente a densidade, é a copolimerização com as  $\alpha$ -olefinas já mencionadas anteriormente. Sendo assim, polietilenos de cadeia extremamente linear (sem ramificações curtas) apresentam maior empacotamento e, portanto, são chamados polietileno de alta densidade (PEAD). Estes PE's são os que apresentam maior cristalinidade e sua densidade varia entre 0,940 e 0,975 g/cm<sup>3</sup>.

À medida que o teor de  $\alpha$ -olefinas vai aumentando na cadeia polimérica do polietileno, sua cristalinidade vai diminuindo e, conseqüentemente, sua densidade. Desta forma, podemos obter então o polietileno de média densidade linear (PEMDL), o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e o polietileno de baixíssima densidade (VLDPE – very low density polyethylene).

Na Figura 20 são ilustrados os tipos de polietileno em função da sua densidade e teor de comonômero [26].

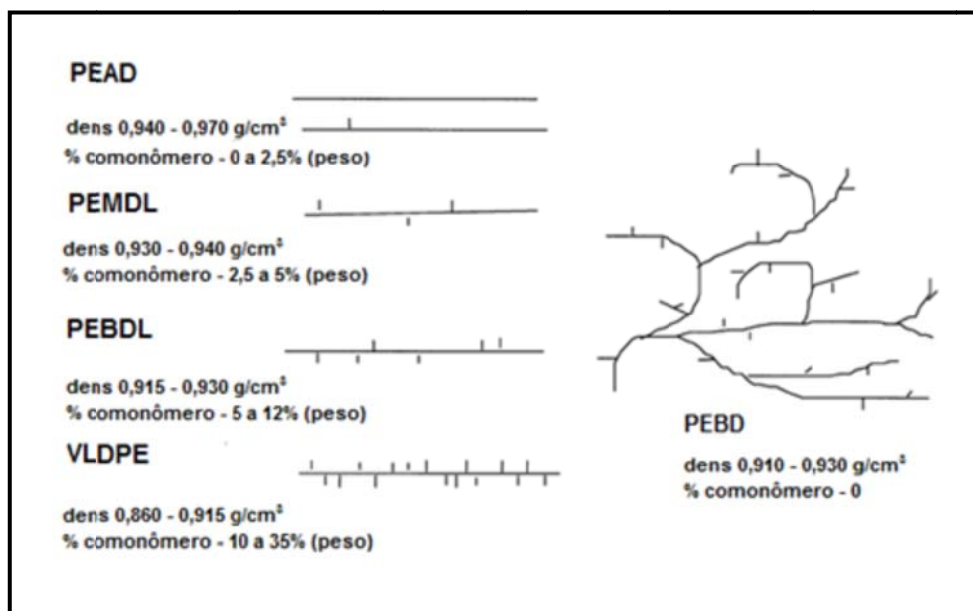


Figura 20: Famílias de polietilenos.



Como os polietilenos de interesse para este trabalho são os de média e alta densidade, será dado um pouco mais de detalhes para estes tipos.

### **3.3.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**

O PEAD foi produzido pela primeira vez em 1955, com catalisadores organometálicos do tipo Ziegler-Natta, empregando processo de polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e a pressões próximas da atmosférica [11].

O PEAD consiste principalmente de cadeias não ramificadas com poucas falhas para interferir na sua linearidade. Sendo assim, este polietileno tem baixos níveis de defeitos para impedir sua organização, conferindo alto grau de cristalinidade, resultando em resinas de alta densidade em relação a outros polietilenos. De acordo com a norma ASTM D-1248 [31] o PEAD tipo III tem densidade na faixa de 0,940 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>, e o tipo IV tem densidades acima de 0,960 g/cm<sup>3</sup>. Em função de sua cristalinidade, peças produzidas com PEAD são mais opacas e rígidas.

As principais aplicações deste tipo de polietileno são sacos e sacolas para supermercado, frascos e tambores soprados, tubos de pressão e peças injetadas [1]. O que varia entre estas aplicações, basicamente, é a massa molar e a distribuição de massa molar. Também em função da alta cristalinidade, o PEAD apresenta certa capacidade de impermeabilidade à água e resistência química.

Na rotomoldagem, os PEAD's encontram aplicação em peças que demandam elevada rigidez, como tanques para armazenamento de água de grande volumes (>16.000 L). Entretanto, a densidade máxima utilizada na rotomoldagem é de 0,945 g/cm<sup>3</sup>, que está praticamente no limite com o PEAD que é, na verdade, o principal PE utilizado nesta aplicação.

### 3.3.3 Polietileno de Baixa e Média Densidade Linear (PEBDL e PEMD)

O PEBDL difere do PEAD principalmente pela presença em maior quantidade de ramificações na cadeia principal geradas pela incorporação de 1-alcenos (buteno-1, hexeno-1 e octeno-1), gerando ramificações etila, butila e hexila, respectivamente. Um intervalo típico entre as ramificações ao longo da cadeia principal está em média entre 25 e 100 átomos de carbono da cadeia principal. A polimerização do PEMD e PEBDL se dá a partir de catalisadores do tipo Ziegler-Natta e os metallocênos de última geração. O tipo de comonômero também afeta a estrutura e conseqüentemente as propriedades da resina final. Também de acordo com a norma ASTM D-1248 [31] pode-se classificar esse tipo de resina como tipo I, PEBDL de faixa de densidade entre 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, e o tipo II, PEMD de faixa entre 0,926 e 0,940 g/cm<sup>3</sup> [1].

Considerando esta classificação, são os polietilenos do tipo II os mais empregados na rotomoldagem, pois apresentam o melhor balanço de propriedades para esta aplicação. Os PEMD's representam 2/3 de todo volume dos polietilenos utilizados nesta aplicação. Ou seja, o PEMD se sobressai nesta aplicação.

A boa resistência ao impacto do polietileno rotomoldado é explorada em recipientes para transporte de produtos químicos, lixeiras comerciais, sinalizadores de trânsito etc. A rotomoldagem também é extensivamente empregada para brinquedos e móveis de jardim, onde resistência também é um requisito importante, e também em aplicações aquáticas como caiaques, bóias e cascos de pequenas embarcações [1].

Os fabricantes de PE têm tido sucesso no fornecimento de materiais continuamente melhorados para o mercado. A tecnologia de catalisadores metallocênicos já resultou em melhorias de uniformidade e propriedades físicas do PE e não há razão para duvidar que novas soluções surjam futuramente [7].

### 3.3.4 Catalisadores para produção de PEBDL

Como citado anteriormente, exceto o processo de polimerização do PEBD, os demais processos utilizados industrialmente para produção de polietileno utilizam catalisadores. Essa polimerização ocorre em condições mais brandas de temperatura e pressão se comparada à reação por radicais livres do processo de produção do PEBD [1]. O catalisador, em condições específicas de processo, é um dos principais determinantes da estrutura do polímero.

Os catalisadores usados na produção industrial do polietileno são sistemas catalíticos de coordenação que resultam na combinação de um reagente doador com um reagente aceptor de elétrons, não há cisão da espécie ativa, pois o complexo atua diretamente sobre o monômero na iniciação. Esses sistemas de coordenação são muito específicos e eficientes. Consistem de dois componentes: um catalisador, geralmente um halogeneto de metal de transição, como o Ti, e um co-catalisador, comumente um composto organo-metálico de Al. Os principais sistemas de coordenação são: Ziegler-Natta e, mais recentemente, Kaminsky [32].

O sistema de coordenação Ziegler-Natta foi o primeiro a ser desenvolvido na década de 50 [26]. Esse tipo de catálise é muito flexível e a variedade de sistemas catalíticos que se enquadram nessa família é imensa. Não somente o eteno, mas muitos outros alcenos podem ser polimerizados para produzir outros homopolímeros quando reagidos isoladamente, ou copolimerizados quando usada uma mistura de alcenos. Um clássico exemplo de catálise Ziegler-Natta adequada para a polimerização do polietileno de alta densidade é o complexo de trietil alumínio ( $\text{AlEt}_3$ ) com tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) [1].

Esse catalisador pode ser usado em processos do tipo fase-gás, ou com a presença de um solvente em processo solução ou suspensão. O catalisador Ziegler-Natta usado na polimerização em solução é solúvel, ou seja, a catálise é homogênea, enquanto aqueles usados em reator fase-gás e suspensão são suportados em materiais como sílica ou cloreto de magnésio, ou seja, a catálise é heterogênea. A partir do estudo de produtos obtidos por catálise Ziegler-Natta, verificou-se que esse catalisador tem uma mistura de sítios ativos, o que, em

condições químicas ligeiramente diferentes, polimerizam a matéria-prima de forma diferente. Sítios que tendem a produzir cadeias mais longas são menos propensos a incorporar comonômeros, ao passo que cadeias mais curtas tipicamente contêm mais comonômero [1].

Podem ser citados três diferentes tipos de sítios ativos em catalisadores Ziegler-Natta [11]:

- um sítio produz compostos com baixa massa molar e com alta concentração do comonômero, responsáveis pelo alto teor de extraíveis e pelo desenvolvimento de odor estranho;

- um sítio produz compostos de alta massa molar com baixa concentração do comonômero, responsáveis pela opacidade do material, uma vez que são altamente lineares e com maior tendência a cristalização;

- um sítio produz predominantemente moléculas com massa molar média e com concentração média de comonômero, que na verdade é a desejada para o polímero.

O sistema catalítico de Kaminsky surgiu no começo da década de 80. Esse permite a obtenção de polímeros estereorregulares empregando sistema homogêneo, resultando em alta estereoespecificidade e eficiência. Consiste de um catalisador que é um metaloceno [32].

Esses sistemas de catalisadores metalocenos contêm somente um tipo de sítio ativo, sendo conhecidos como catalisadores de sítio único ou de geometria restringida (single site catalysts). Este fator leva à produção de cadeias poliméricas altamente uniformes e com distribuição de comonômeros uniforme. As moléculas geradas por esta arquitetura ou engenharia molecular proporcionam uma combinação única de desempenho nas propriedades do polietileno [33].

Esta tecnologia proporciona um melhor controle de tamanho das cadeias, distribuição de tamanho das cadeias e distribuição do comonômero e, conseqüentemente, o dimensionamento de propriedades físicas e mecânicas do material, adequando-o às necessidades da aplicação [11].

Em sua forma mais geral, o catalisador metalloceno inclui um átomo de metal do grupo IV da tabela periódica (titânio, zircônio ou háfnio) com dois ligantes ciclopentadienilas e dois alquis, haleto ou ligante com um cocatalisador metilalumoxano (-MeAlO-)<sub>n</sub>, comumente conhecido como MAO. Os anéis dos ciclopentadienos podem ser conectados (“ponte”) por um átomo de silício ou de carbono no qual estão ligados átomos de hidrogênio, grupos alquil ou outros substituintes. Os anéis dos ciclopentadienos podem ser parte da estrutura de um anel indenil maior [1].

Nesse trabalho foram estudadas resinas de PEMD obtidas por catalisadores do tipo Ziegler-Natta.

### **3.4 Micronização**

O PE utilizado na rotomoldagem é sempre na forma de pó ou micro péletes. Este último é um desenvolvimento recente e embora tenha muitas características atrativas, ainda corresponde a menos de 5% da forma com que o polietileno é utilizado. O pó é produzido através de moagem ou pulverização, as vezes também chamada de atrito [12,34,35].

A moagem de polímeros entre pratos rotativos (Figura 21) de alta velocidade envolve o corte e atrito das partículas da superfície dos grânulos. O pó formado entretanto não é regular em forma e tamanho. Para definir a qualidade de um pó para rotomoldagem, o método mais comum é a medida da distribuição do tamanho de partícula. Tipicamente, 95% das partículas são menores que 500 µm e no máximo 15% são menores que 150 µm, o fluxo seco é menor que 27 segundos e a densidade aparente maior que 320 kg/m<sup>3</sup>.

Um bom balanço entre estes parâmetros proporciona ao rotomoldador um material que atende bem os seguintes requisitos chave: boa transferência de calor, densidade aparente inicial alta, bom preenchimento das cavidades do molde, menos buracos, bom acabamento superficial, degradação limitada e ausência de poeira [36].

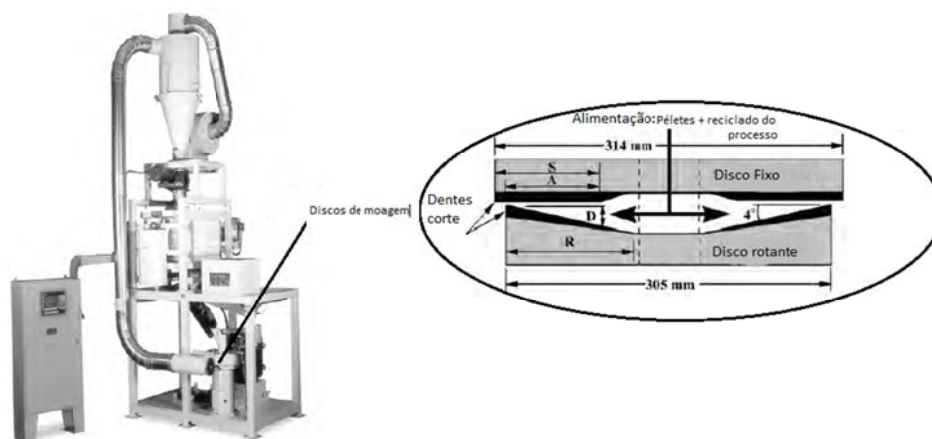


Figura 21: Moinho de discos e no detalhe, ampliação dos discos.

No processo de moagem, o calor gerado pela fricção aumenta a temperatura na superfície dos discos dentados, assim como das partículas do polietileno e do ar no entorno. Por conta disso, a temperatura deve ser controlada para evitar que a temperatura se aproxime do ponto de fusão ou amolecimento do material, ponto onde as partículas começam a aderir umas as outras. Isto pode levar ao bloqueio da entrada de material novo no moinho.

A temperatura de moagem, portanto, é fundamental para a qualidade do pó gerado. Temperaturas mais altas favorecem a formação de partículas com acabamento superficial melhor e portanto aumentam o fluxo seco e a densidade aparente [34]. A Figura 22 mostra o efeito da temperatura na forma das partículas [7].

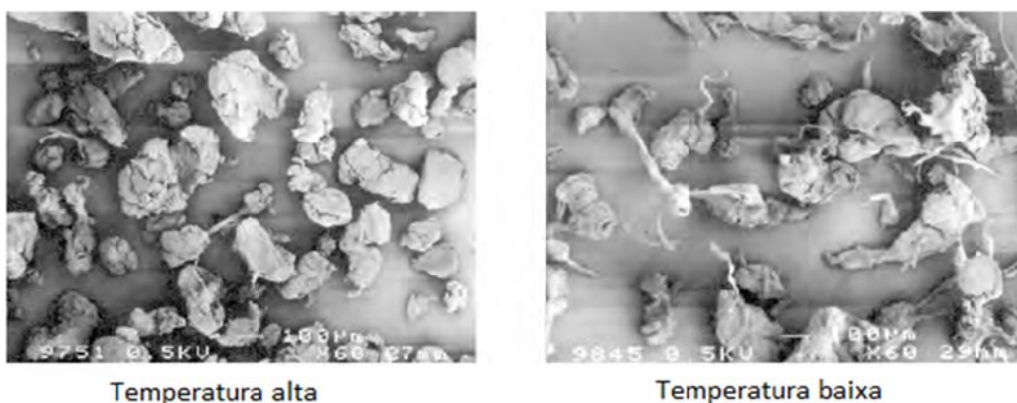


Figura 22: Efeito da temperatura no formato das partículas moídas.

Em relação aos diferentes copolímeros do PE, quanto maior o tamanho da  $\alpha$ -olefina incorporada, maior é a dificuldade de micronização. Uma resina PE copolimerizada com 1-hexeno, por exemplo, quando comparada com um PE copolimerizado com 1-buteno de características semelhantes, pode apresentar uma perda de produtividade de até 30%.

### **3.5 Sinterização**

A sinterização pode ser descrita como a união de diversas partículas de pó para formar uma peça única, sob ação da temperatura. É um processo muito utilizado na indústria cerâmica e de metais e em polímeros de alta massa molar como politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) [37].

Segundo Asgarpour et al.(2011), a sinterização é um termo aceito na literatura de ciência dos materiais para a ação combinada de coalescência e densificação. O fenômeno de adesão das partículas e difusão entre elas é chamado de coalescência. Devido à interpenetração das partículas, os espaços entre elas se reduzem e a coalescência é seguida por outro fenômeno chamado densificação [38].

Como abordado anteriormente, a rotomoldagem é um processo livre de tensão e pressão, portanto a sinterização é um fenômeno fundamental e que controla a etapa de aquecimento onde ocorre a fusão da resina [39-41]. O tempo de ciclo de processamento depende da sinterização, assim como as propriedades finais da peça, já que um acabamento superficial com a presença de bolhas e portanto propriedades mecânicas fracas são consequência de uma sinterização inadequada. Além da rotomoldagem, a sinterização também é comumente utilizada no processo de revestimento por leito fluidizado [42, 43].

Uma vez que dois grãos em contato atingem o ponto de fusão, uma interface é formada entre ambos. Esta interface aumenta com o tempo e finalmente estes dois grãos se combinam para formar uma massa única de polímero, conforme mostrado na Figura 23.

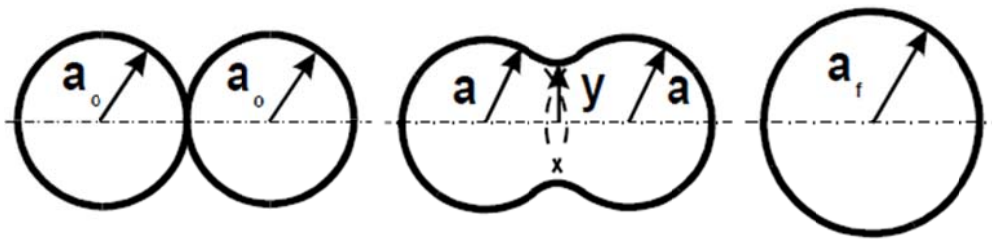


Figura 23: Representação esquemática da coalescência de duas partículas.

O primeiro modelo analítico para mensurar a coalescência viscosa “newtoniana” de dois grãos esféricos foi proposto por Frenkel [39]. O modelo previu o progresso da sinterização com o tempo de duas esferas idênticas, levando em consideração a tensão superficial e a viscosidade newtoniana.

$$Y = \left( \frac{3a\sigma t}{2\eta} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

$\sigma$  = tensão superficial

$\eta$  = viscosidade newtoniana

$a$  = raio da esfera

$Y$  = raio do pescoço

$t$  = tempo

Este modelo assume que a coalescência ocorre pela interpenetração mútua das cadeias de cada partícula e o raio aumenta uma vez que o volume das duas partículas incompressíveis é constante [37]. A Figura 23 ilustra a base do modelo e de acordo com o mesmo a coalescência ocorre por fluxo viscoso, entretanto a comparação com dados experimentais mostra que o modelo é válido somente para os primeiros estágios do fluxo newtoniano [44-46] e desvia posteriormente devido ao colapso das partículas e não manutenção da esfericidade considerada no modelo [47].

Depois de Frenkel, outros pesquisadores [48-50] modificaram o modelo para adaptá-lo ao fenômeno completo de coalescência de fluxo newtoniano e newtoniano viscoso. Existe também uma série de simulações numéricas para a sinterização de



fluxo viscoso, entretanto a maioria destes trabalhos é sobre a sinterização de metais e cerâmicas [40,51,52].

A partir deste do modelo de Frenkel, Scherer [53] desenvolveu algumas modificações e derivou uma expressão para a cinética de densificação baseada na microestrutura de uma célula composta por esferas compactadas, ver Figura 24 (modelo de Frenkel/Scherer):

$$Kt = 4 \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} p^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde o parâmetro K, que pode ser denominado coeficiente de densificação de Scherer, é estimado a partir de:

$$K = \left( \frac{\sigma n^{\frac{1}{3}}}{\eta} \right) \quad (\text{Eq.4})$$

O coeficiente de densificação (K) depende unicamente das propriedades físicas do pó e tem unidade de  $s^{-1}$ . **P** é o número de poros por partícula (conforme Figura 24) e **n** é o número de poros por unidade de volume. Os fatores **P** e **n**, que dependem das características de empacotamento e podem ser estimadas a partir de  $\rho$  (Dap) e  $\rho_s$  (Densidade do material totalmente solidificado) e do tamanho de partícula [53].



Figura 24: Microestruturas obtidas pelo empacotamento de esferas, mostrando dois tipos de empacotamento numa célula unitária.

Scherer derivou ainda um modelo de poros abertos, que descreve o encolhimento de um cubo tridimensional interconectado por cilindros, conforme

Figura 25. Sendo que o raio do cilindro compreendido na célula unitária é equivalente ao raio médio das partículas do pó compactado [53, 54, 55].



Figura 25: Célula unitária do modelo de poros abertos.

Bellehumeur et al. [56] propôs um modelo para a coalescência de dois grãos esféricos de polímero também baseado no modelo de Frenkel, porém ele considerou a mudança no tamanho e na superfície dos grãos durante a coalescência. Foi utilizada a equação constitutiva de Maxwell para introduzir o comportamento viscoelástico e calcular a dissipação viscosa do polímero de forma a balancear isto com o trabalho da tensão superficial. O modelo foi validado com resultados experimentais em diferentes polímeros e recentemente seu modelo também foi validado por Perot et al. [57]. Estes trabalhos demonstraram que a tensão superficial é a força motriz na sinterização de polímeros, sendo que a coalescência de dois grãos semelhantes ocorre para reduzir a energia livre total de ambos. Menores superfícies significam menor energia e maior estabilidade.

Os modelos de sinterização apresentados acima consideram apenas a sinterização de poros abertos, entretanto à medida que as partículas de pó começam a fundir, uma estrutura tridimensional na forma de rede começa surgir conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27. Neste ponto o ar contido entre as partículas sólidas fica aprisionado formando bolhas [58, 59]. Sendo assim, a quantidade de bolhas está diretamente relacionada com a quantidade de ar entre as partículas. O ar é função da geometria das partículas, da distribuição de tamanho, da relação superfície volume e da densidade aparente ( $D_{ap}$ ). Em consequência disto, a  $D_{ap}$  é inversamente proporcional à quantidade de bolhas nas peças rotomoldadas [60].

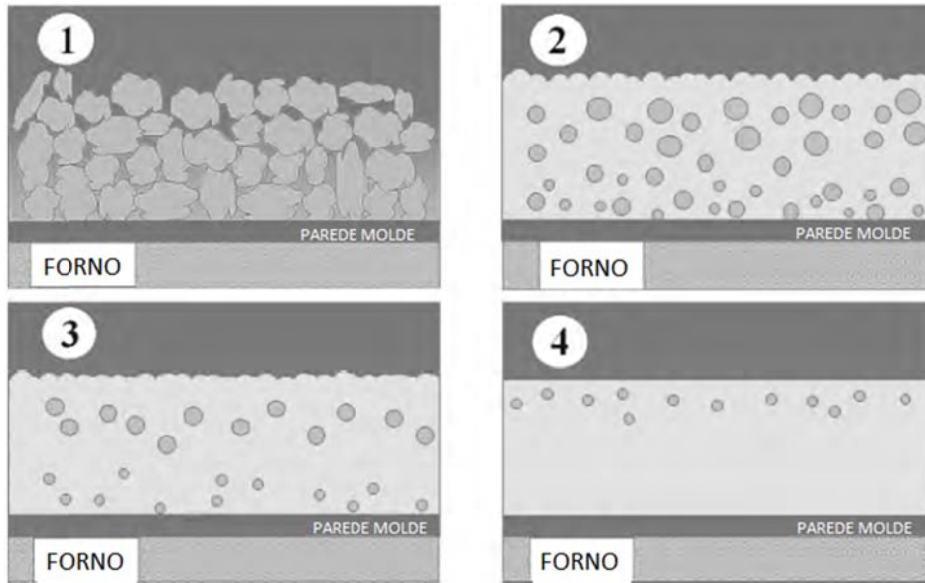


Figura 26: Representação simplificada da sinterização e densificação.

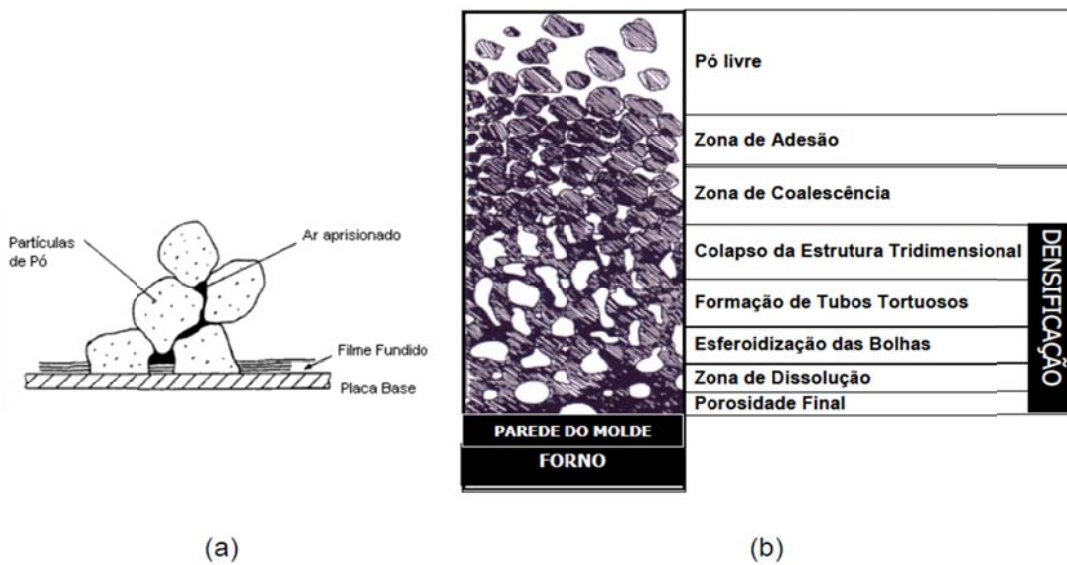


Figura 27: Representação esquemática das mudanças das partículas na superfície do molde durante: a) acomodação das partículas sólidas e b) sinterização e densificação através da espessura da peça [6,58].

Ou seja, o mecanismo de densificação começa a ficar diferente a partir do momento que os poros se fecham. Modelos como o de Mackenzie and Shuttleworth preveem a taxa de densificação além do ponto onde os poros se fecham [61]. A diminuição das bolhas contidas numa massa de polímero fundido é um fenômeno

controlado pela difusão do ar das bolhas através da massa fundida no arredor [62-65].

Muitos estudos de sinterização de polímeros objetivaram identificar o mecanismo dominante envolvido no processo. Estudos experimentais mostraram que o fluxo viscoso é dominante [66-68]. Entretanto, também foi sugerido que a elasticidade do polímero deve ser considerada na sinterização [69, 70] e na rotomoldagem [66].

Conforme modelos apresentados anteriormente, várias alternativas ao modelo de Frenkel têm sido sugeridas para resolver suas limitações, reconhecidamente a previsão do processo completo [71, 72], geometria inicial variável das partículas [49] e a consideração de outras propriedades do material além da tensão superficial e viscosidade [69,70].

Várias pesquisas vêm sendo feitas sobre o fenômeno de sinterização de diferentes materiais [73, 74]. Entretanto para polímeros semicristalinos, como é o caso do polietileno, pouco ainda foi feito [75].

### **3.6 Influência da tensão superficial na sinterização**

Com relação a tensão superficial, um esforço considerável vem sendo feito para medir a tensão superficial e de interface de polímeros fundidos [76-86]. Quando os efeitos da tensão superficial e da gravidade são comparáveis, é possível, a princípio, determinar a tensão superficial (interfacial) através da medição do formato de uma gota ou bolha. Existem diversas metodologias na literatura para a determinação da tensão superficial, sendo que os mais recentes são de Anastasiadis et al., (1987) [83], Pallas and Harrison, (1990) [87] e de Rotenberg, (1983) [88].

A proposta de Rotenberg, chamada *Axisymmetric Drop Shape Analysis* (ADSA), baseia-se numa integração numérica da equação de Laplace para capilaridade. Um estudo realizado por Kwok et al [89] utilizando este modelo

demonstrou que a tensão superficial do polietileno reduz conforme o aumento da temperatura, conforme Figura 28.

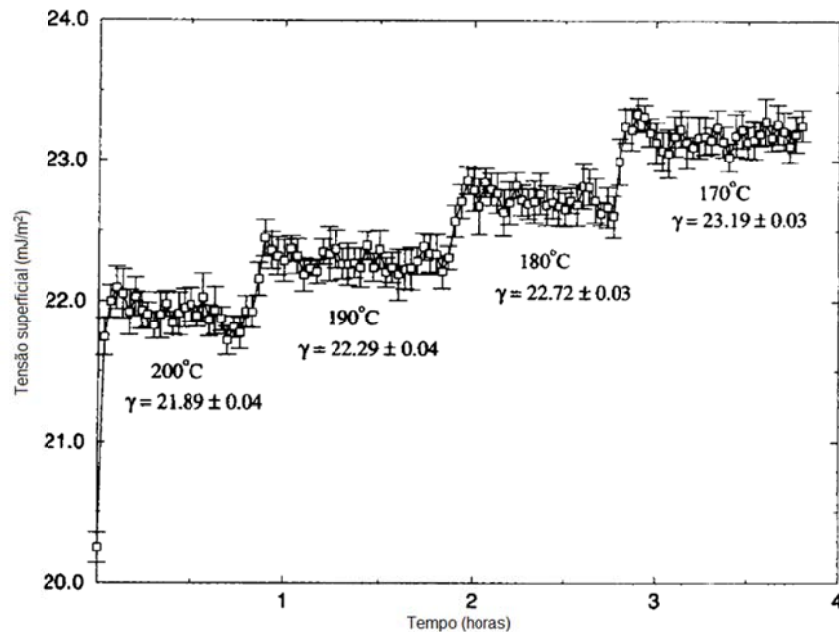


Figura 28: Variação da tensão superficial do polietileno em função da temperatura e do tempo.

Outro estudo realizado por Demarquete et al. [90] confirmou os resultados obtidos por Kwok [89] e foi além, correlacionando tensão superficial com massa molecular e polidispersividade. Segundo este estudo, a tensão superficial reduz linearmente com o aumento da temperatura e aumenta com a massa molar. Com relação a polidispersividade, o artigo sugere um ajuste das teorias empregadas de Patterson-Rastogi [91] e Dee-Sauer [92, 93], considerando “b” em função do número de grupos terminais, pois este aumentou com a diminuição da massa molecular e aumento da polidispersividade. O parâmetro “b”, dentro das fórmulas destas teorias [91- 93], está relacionado com o fator entrópico.

### 3.7 Influência do comportamento reológico na sinterização

Reologia é a ciência que lida com a maneira com que os materiais se deformam quando forças são aplicadas a eles [94]. No caso da rotomoldagem e de

qualquer outro processo de transformação do polietileno é de fundamental importância o entendimento do comportamento no estado fundido.

O PE fundido é extremamente viscoso, muitas vezes mais que a água ou que líquidos de baixa massa molar. Neste estado ele demonstra uma certa propriedade elástica e é chamado de viscoelástico. Quando fundido o mesmo pode ser deformado, entretanto quando a força de deformação é removida o mesmo tende a recuperar sua dimensão original. A viscosidade e a magnitude da recuperação elástica são função do emaranhamento das moléculas, que por sua vez depende da distribuição de massa molar e do grau de ramificação da resina [1].

Numa base conceitual, os líquidos viscoelásticos podem ser considerados como se comportando de acordo com o modelo de Maxwell. Neste modelo uma força deformante age sobre uma mola e um amortecedor conforme ilustrado na Figura 29.

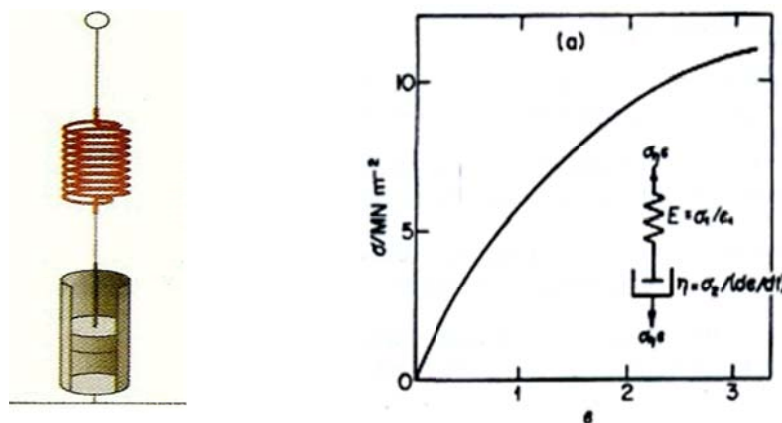


Figura 29: Curvas típicas de tensão-deformação segundo o modelo mecânico de Maxwell.

Para representar fisicamente o comportamento viscoelástico dos polímeros foram desenvolvidos modelos matemáticos. A fração elástica da deformação é representada por uma mola, pois este dispositivo tem comportamento *Hookeano*, ou seja, a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada, isto é,  $\sigma = E \cdot \epsilon$ . O coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade E ou módulo de Young.

A fração plástica normalmente é representada por um amortecedor (pistão com fluido) que segue um comportamento Newtoniano, ou seja, a tensão (resposta) é diretamente proporcional à taxa da deformação, cujo coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade,  $\eta$ . As respostas destes elementos são matematicamente representadas pelas seguintes equações:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Eq.5 para o comportamento elástico da mola ideal}$$

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Eq.6 para o comportamento plástico amortecedor}$$

Onde:

$\sigma$  = tensão;

$\varepsilon$  = deformação;

$E$  = módulo elástico da mola;

$\eta$  = viscosidade do fluido dentro do pistão;

$\frac{d\varepsilon}{dt}$  = taxa ou velocidade de deformação.

A fração elástica da deformação aparece devido a variações no ângulo e distância entre as ligações dos átomos da cadeia polimérica (tanto da cadeia principal, quanto grupos laterais). A fração viscosa é relativa ao atrito entre as cadeias poliméricas. O comportamento viscoso ocorre em temperaturas acima da temperatura de fusão e é caracterizado por apresentar todas as cadeias altamente móveis, com uma forte contribuição da resposta plástica à deformação. A contribuição elástica também está presente, mas é minoritária. Abaixo da temperatura de transição vítrea as contribuições se invertem, sendo que a plástica torna-se minoritária [95].

O módulo  $E$  está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e as ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia, maior será o módulo  $E$ . A viscosidade,  $\eta$  está relacionada com o atrito entre as moléculas poliméricas gerado durante a deformação. Quanto maior a ocorrência

do atrito, mais alto será o valor de  $\eta$ . O parâmetro  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  indica a influência do tempo na resposta de um polímero a uma determinada solicitação [95].

No caso da rotomoldagem, não existem forças atuando sobre o polímero em processo de sinterização exceto a gravidade, portanto o comportamento reológico fundamental é a viscosidade do fundido em baixas taxas de cisalhamento, ou viscosidade zero [96].

A viscosidade zero de um termoplástico fundido é função de vários parâmetros, tanto intrínsecos quanto externos. O principal fator intrínseco para um PEAD é a massa molecular média, sendo a distribuição de massa molar secundária. Para polietilenos ramificados, o grau e o tipo das ramificações são também muito importantes. O fator externo de principal interesse é a temperatura. A viscosidade diminui com o aumento da temperatura [1].

De acordo com Weber e Gonzales [72], a processabilidade do PE na rotomoldagem é dependente tanto da viscosidade quanto elasticidade. Eles compararam duas resinas com viscosidades equivalentes, mas diferentes graus de elasticidade, e perceberam que aquela com menor elasticidade necessitou de menores tempos de ciclo e também apresentou menor quantidade bolhas na peça, além de melhores propriedades mecânicas.

Tem sido proposto que a elasticidade pode afetar negativamente a coalescência das partículas [97], aumentando desta forma o tempo necessário para uma sinterização adequada. Kontopoulou et al. [71] utilizou uma medida tensão-relaxamento para determinar a elasticidade de várias resinas. O aumento da elasticidade resultou em redução na processabilidade.

### **3.8 Propriedades térmicas do PE**

Polímeros semicristalinos em geral diferem da maioria dos sólidos cristalinos por apresentar uma faixa de fusão ao invés de um pico único e estreito. O PE apresenta uma faixa de fusão que pode ir desde a temperatura ambiente até 140° C.



Esta faixa é consequência das diferentes espessuras de lamelas no estado sólido. Quanto mais espessa a lamela, mais alto é o ponto de fusão [1].

Esta distribuição de espessuras de lamelas é consequência de emaranhamentos e ramificações que dividem a cadeia principal em segmentos discretos cristalizáveis de diferentes comprimentos. As faixas de fusão mais estreitas são exibidas por polietilenos lineares de baixa massa molar que foram fundidos ou cristalizados em isotermas [98]. As faixas de fusão mais largas ocorrem em resinas altamente ramificadas resfriadas rapidamente [99].

As características térmicas dos polímeros são comumente investigadas por calorimetria exploratória de varredura (DSC), que provém um perfil chamado termograma e que consiste da capacidade térmica da amostra em função da temperatura. Quanto maior o volume do cristalito que funde numa dada temperatura, maior é a capacidade térmica instantânea da amostra [1]. Os termogramas apresentam picos que são referentes a fusão dos cristalitos de diferentes espessuras. A área normalizada sob o pico é uma medida do grau de cristalinidade.

A forma como o PE foi cristalizado influencia muito nas características deste pico de fusão. A Figura 30 mostra esquematicamente termogramas que representam uma variedade de resinas comerciais e também o efeito de diferentes condições de resfriamento. A Figura 30a representa um PEAD lentamente resfriado, a Figura 30b é o mesmo PEAD porém resfriado rapidamente e pode-se perceber uma na temperatura do pico de fusão e também uma cauda proeminente a baixa temperatura. A Figura 30c apresenta uma PEBDL também resfriado rapidamente e a cauda de fusão em baixas temperaturas é ainda mais pronunciada, além de uma temperatura de pico de fusão aproximadamente 10° mais baixa. Na Figura 30d, um termograma de um PEBD resfriado rapidamente, mostrando um alargamento significativo do pico de fusão e uma redução de aproximadamente 10°C em relação ao PEBDL.

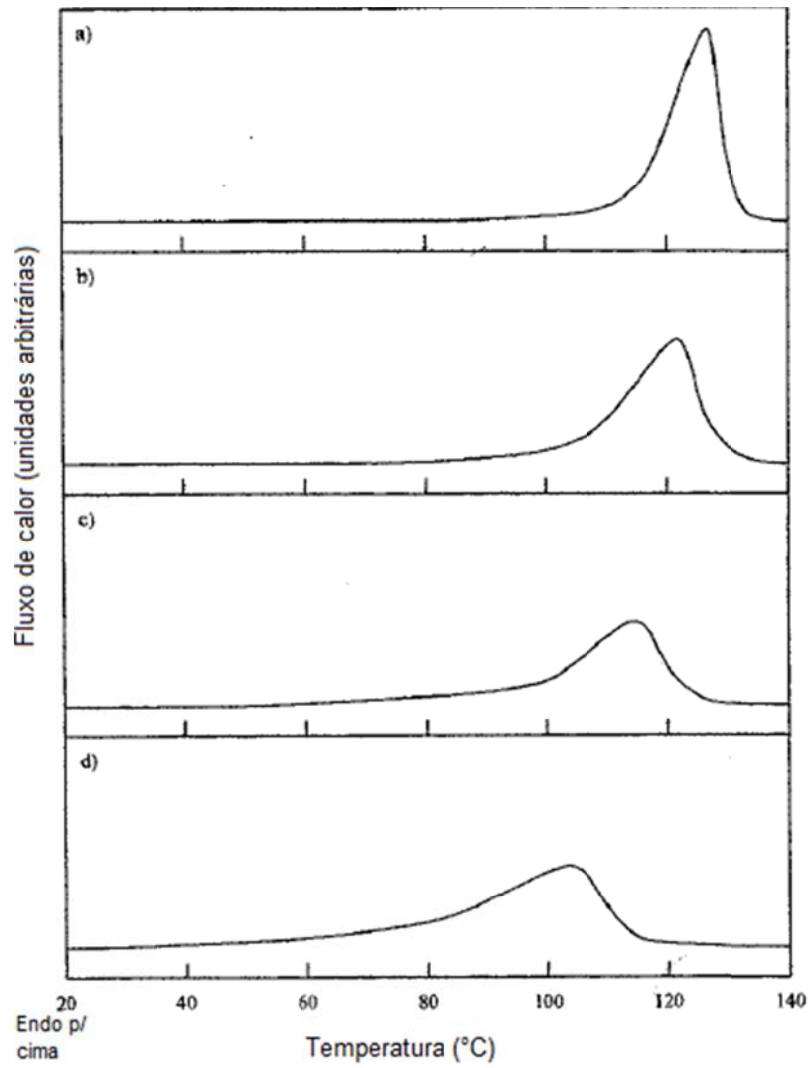


Figura 30: Termograma de vários PE's comerciais. a) PEAD resfriado lentamente; b) PEAD resfriado rapidamente; c) PEBDL resfriado rapidamente; d) PEBD resfriado rapidamente.

A Tabela 4 lista o efeito de várias características moleculares e morfológicas na temperatura de pico de fusão [100].

Tabela 4: Efeito das características moleculares e morfológicas na Tm.

Variável	Efeito na temperatura de fusão	Observações
[ ] de ramificações elevada	Redução	↑↑↑↑ [ ] ramificações pode reduzir Tm quase à temperatura ambiente
Alta massa molar	Redução	Redução de 5° C com aumento de 50.000 para 10.000.000
Baixa densidade / cristalinidade	Redução	[ ] ramificações tem mais efeito que massa molar
Resfriamento rápido	Redução	Maior efeito no PE linear
Alta orientação	Aumento	Maior efeito PE linear de alta massa molar

## 4 EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais e métodos de ensaio utilizados neste trabalho, bem como suas etapas, conforme fluxograma na Figura 31.

Numa primeira etapa foram realizados ensaios preliminares dos três materiais descritos na Tabela 5. Para todas amostras foi realizado o ensaio de sinterização, caracterização por DSC, Crystaf e reometria.

Numa segunda etapa, com o objetivo de aprofundar o entendimento da estrutura das amostras de maior interesse, foram realizadas as análises de GPC, RMN e teste piloto de rotomoldagem para verificação dos resultados práticos.

Todos os ensaios de caracterização foram realizados no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. O teste de rotomoldagem piloto foi realizado na empresa A. Schulman.

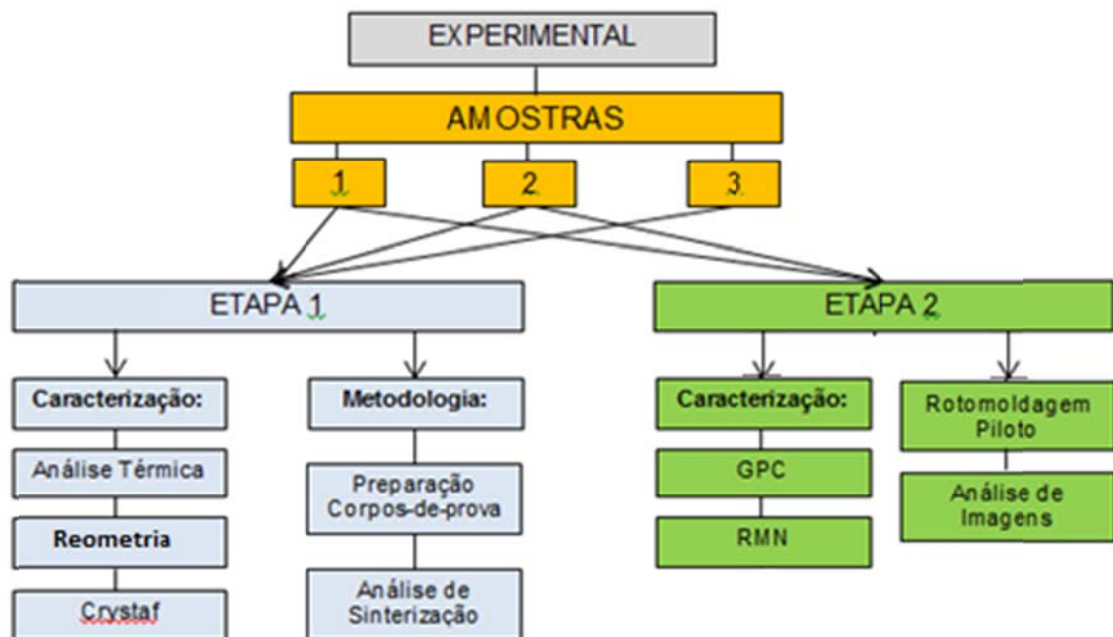


Figura 31: Fluxograma etapa experimental.

## 4.1 Materiais

Na Tabela 5 estão descritos os polietilenos utilizados neste trabalho e suas características básicas. São materiais comerciais disponíveis no mercado brasileiro, sendo que a amostra 3 é importada. Conforme mencionado previamente, as amostras 1 e 2 são específicas para o mercado de caixas d'água e, embora possuam macropropriedades semelhantes (Tabela 5), apresentam desempenho distinto. A amostra 1 é reconhecida no mercado por ter menor ciclo de processamento em relação à amostra 2, além de menor quantidade de bolhas na peça. Em relação à amostra 3, não dispõe-se de informações precisas do mercado.

Tabela 5: Especificação dos polietilenos utilizados.

<b>Símbolo</b>	<b>Comonômero</b>	<b>Índice de Fluidez (g/10min)*</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)**</b>
1	Buteno	3,9	0,939
2	Buteno/propeno	4,2	0,934
3	Hexeno	5,0	0,935

\* ASTM-D1238. Temperatura 190°C e massa 2,16 kg.

\*\* ASTM-D-1505.

A amostra 1 corresponde a um PE copolímero com buteno-1, produzido por um processo em solução. A amostra 2 também é um PE copolímero com buteno-1, entretanto é produzido por processo em fase gás. Para a amostra 3 não se dispõe de muita informação sobre tecnologia, porém sabe-se que é um copolímero de PE com hexeno-1 e que também é produzido por processo em fase gás. Todas as resinas foram obtidas com catalisador tipo Ziegler-Natta.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Preparação dos corpos de prova

Os discos utilizados na análise de microscopia ótica com aquecimento acoplado foram gerados num reômetro capilar Gottfert, modelo Rheo Tester-2000, conforme Figura 32. Primeiramente foram produzidos extrudados na forma de espaguete através da passagem de polímero fundido por uma matriz com um orifício de 0,5 mm a fim de se obter corpos cilíndricos de diâmetro semelhante. A taxa de cisalhamento foi estimada em  $900 \text{ s}^{-1}$  e a temperatura utilizada foi de  $200^\circ\text{C}$ . Os espaguete de cada amostra de resina foram então seccionados transversalmente numa espessura de  $50 \mu\text{m}$  através de um micrótomo e foi então obtido o formato de disco.



Figura 32: Reômetro capilar usado na confecção dos extrusados.

### 4.2.2 Ensaio de sinterização

Para o desenvolvimento deste método partiu-se de um manual de rotomoldagem de uma grande empresa produtora de resinas para o segmento de rotomoldagem do mercado europeu. Neste havia a descrição de um ensaio para medir e comparar a sinterização de resinas de PE.

Para esta análise foi utilizado um microscópio ótico modelo LEICA MZ16 A com estágio de aquecimento acoplado (Hot Stage) modelo LINKAM TP94, conforme Figura 33.

Dois discos de cada amostra foram aproximados e posicionados num prato aquecido acoplado a um microscópio ótico e iniciou-se uma rampa de aquecimento para fusão e coalescência das partículas até a formação de uma única partícula. Foram medidos os diâmetros iniciais de cada disco e também o pescoço que foi sendo formado ao longo da rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 200°C, para que posteriormente fossem definidas as taxas de coalescência de cada amostra. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, que é aproximadamente a taxa de aquecimento na produção de caixas d'água, aplicação usual destas resinas no processo de transformação por rotomoldagem [101].



Figura 33: Microscópio e estágio com aquecimento.

### 4.3 Caracterização

As três amostras foram avaliadas por Calorimetria Exploratória de varredura (DSC) e Reologia em Reômetro Rotacional com variação de freqüência (DSR). A distribuição de massa molar foi avaliada por Cromatografia de Permeação em Gel GPC. A distribuição do comonômero incorporado ao longo das cadeias de cada

polímero foi avaliada por Fracionamento por Cristalização Crystaf®. Para uma caracterização estrutural mais detalhada, com teor de comonômero e distribuição do mesmo foi realizada análise de Ressonância Magnética Nuclear RMN.

Foi realizado ainda um ensaio de sinterização no microscópio ótico e análise de imagens das peças geradas no teste de rotomoldagem piloto. Na Tabela 6 está o resumo das técnicas utilizadas e o objetivo de cada uma delas.

Tabela 6: Técnicas usadas na caracterização dos polímeros.

<b>Técnica</b>	<b>Sigla</b>	<b>Objetivo nesse trabalho</b>
Calorimetria Exploratória de Varredura	DSC	Avaliar características térmicas como temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ) e cristalização (T <sub>c</sub> ), além do grau de cristalinidade.
Reometria Rotacional	DSR	Avaliar características do polímero no estado fundido como viscosidade e elasticidade.
Cromatografia de Permeação em Gel	GPC	Avaliar a distribuição da massa molar
Fracionamento por Cristalização	Crystaf®	Avaliar o impacto da distribuição de comonômero na cristalinidade da resina.
Ressonância Magnética Nuclear	RMN	Avaliar a estrutura molecular, determinando o teor e a distribuição do comonômero ao longo das cadeias
Microscopia Ótica	MO	Monitorar o ensaio de sinterização e visualizar bolhas geradas nas peças do teste piloto

#### **4.3.1 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)**

Os experimentos foram realizados em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q1000. Como recipientes para as amostras e padrão foram utilizados cadinhos de alumínio. As amostras foram homogeneizadas através da confecção de filmes com a ajuda de uma prensa hidráulica com pratos aquecidos. Destes filmes foi retirada a quantidade de 6 mg necessária para o ensaio, que são acondicionadas nos cadinhos mencionados acima.



A fim de eliminar a história térmica, as amostras foram aquecidas a 200°C e mantidas nessa temperatura por 5 min. Após, as amostras foram resfriadas a -20°C, em uma taxa de resfriamento de 10°C/min, determinando-se assim, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das amostras. A temperatura e entalpia de fusão ( $T_m$  e  $\Delta H_m$ ) das amostras foram obtidas em um segundo aquecimento de -20°C até 200°C a 10°C/min. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, numa vazão de 50 mL/min. O valor de  $\Delta H_m$  foi obtido através da área dos picos de fusão. O percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado pela razão entre o valor de  $\Delta H_m$  das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra teórica de PE 100% cristalina ( $\Delta H_m^{100\%} = 286 \text{ J/g}$ ) [102].

#### 4.3.2 Reometria Rotacional (DSR)

Para avaliação do comportamento reológico das amostras, foi realizado o ensaio de reometria rotacional. O equipamento utilizado foi o reômetro de placas paralelas, da marca Anton Paar modelo MCR-50. Nesta análise o polímero é aquecido entre dois pratos paralelos, sendo o inferior fixo e o superior móvel. O prato superior realiza movimentos oscilantes, em uma determinada frequência, deformando o polímero. Durante a análise, essa frequência varia, variando a taxa de cisalhamento a que é submetido o polímero. A medida da resistência do polímero a essa deformação é mensurada, obtendo-se curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

Como no processo de rotomoldagem praticamente não existe cisalhamento, a informação que se extrai desta curva é a viscosidade zero. Que nada mais é do que a viscosidade do polímero na temperatura de ensaio sem cisalhamento. Desta análise também se pode obter informação sobre a distribuição de massa molar, módulo elástico e módulo de relaxação.

Os discos utilizados entre os pratos citados acima são preparados por prensagem de aproximadamente 5 g da amostra. O ensaio é realizado em atmosfera inerte pela alimentação de nitrogênio e a temperatura do ensaio em 200°C.

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria, analisando as respostas às deformações e tensões aplicadas. As propriedades reológicas são úteis na determinação das características moleculares, elásticas e físicas dos materiais poliméricos, bem como auxilia na determinação de condições de processamento e pesquisa para novos desenvolvimentos.

A deformação pode ocorrer por cisalhamento, por compressão ou por dilatação e ainda pela combinação dessas. Alguns materiais podem se comportar como elásticos, viscosos e viscoelásticos. Em geral, os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, apresentando comportamento viscoso, com deformação sob tensão, e depois de retirada esta tensão ocorre recuperação parcial da deformação. O grau de recuperação depende principalmente da estrutura molecular do polímero (massa molar e distribuição de massa molar).

A elevada massa molar das macromoléculas que constituem os polímeros faz com que ocorram inúmeras conformações levando ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas, formando entre si laços ou nós temporários em contínuos movimentos. A intensidade e duração dessas conformações determinam o tempo de relaxação do material após a aplicação da tensão ou deformação.

#### **4.3.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

As médias e a distribuição de massas molares (DMM) das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno. Para checagem da curva de calibração, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os valores de massa molar e DMM teóricos e os obtidos para o padrão NBS 1475 estão descritos na Tabela 7.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes:

Colunas: 4 colunas Toso-Hass (HT<sup>3</sup>, HT<sup>4</sup>, HT<sup>5</sup>, HT<sup>6</sup>) e uma pré-coluna 500 Å;

Solvente: 1,2,4 triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1 g/L de BHT;

Temperatura: 140 °C;

Fluxo: 1 mL/min;

Volume de injeção: 250 µL;

Calibração: Tipo universal;

Concentração da amostra: 1 mg/mL.

Tabela 7: Valores de massas molares e DMM obtidos para o padrão NBS 1475.

	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>Mz (g/mol)</b>	<b>DMM</b>
Valor teórico <sup>[103]</sup>	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	17.300	55.000	142.000	3,2

Para preparação da amostra, uma quantidade de péletes passa por uma prensa com aquecimento a temperatura de 175°C ± 5°C para formação de uma fina pastilha. Essa ação tem como objetivo homogeneizar e usar uma amostra representativa do material a ser analisado. Posteriormente, alguns pequenos pedaços dessa pastilha são usados para preparar uma solução diluída de 1mg/mL de 1,2,4 triclorobenzeno (TCB), grau HPLC ou grau PA destilado.

#### **4.3.4 Fracionamento por Cristalização (Crystaf®)**

Todas as resinas foram analisadas por fracionamento através do Crystaf® com o objetivo de avaliar a distribuição da composição química de cada PEMD estudado.

Em CRYSTAF, a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da

solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR) com comprimento de onda fixado em 3,4  $\mu\text{m}$ . A Figura 34 mostra o desenho esquemático do sistema CRYSTAF [104].

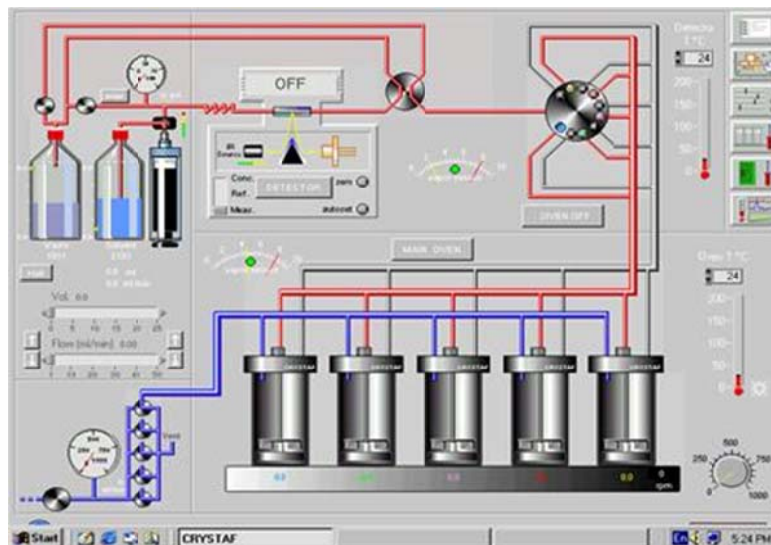


Figura 34: Desenho esquemático do sistema Crystaf.

#### Procedimento:

Pesa-se aproximadamente 270 mg da amostra, coloca-se dentro do reator, juntamente com 30 ml de orto diclorobenzeno (ODCB). Esta mistura é aquecida até 160°C e ficará dissolvendo o polímero durante certo tempo conforme método escolhido.

À temperatura de 160°C estabiliza-se por 1 h. Baixa-se a temperatura até 100°C e estabiliza-se mais 1 h. Depois baixa-se de 100°C a 30°C em um tempo de 350 min com uma rampa de temperatura de 0,2°C/min. Neste período são realizadas 36 leituras, ou seja, são 36 pontos na curva.

Atingida a temperatura de 100°C, o equipamento coleta uma alíquota da solução que passa pelo detector IR. Com a temperatura de 100°C toda a amostra está solúvel na solução. Conforme vai baixando a temperatura, as frações mais cristalinas tendem a precipitarem, com isso vai aumentando a quantidade de material mais modificado na solução.

Ao final é obtida a curva da variação da concentração ( $dm/dT_c$ ) em porcentagem em função da temperatura da solução  $T_c$  em °C para cada polímero. Isso permite comparar a estrutura molecular dos polímeros.

#### **4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear foi utilizada para caracterização da estrutura da cadeia polimérica, ou seja, determinação do teor de comonômeros, distribuição de comonômeros, além da identificação de outras características da cadeia de cada polímero.

Os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro Varian Wide Bore 400, operando à frequência de 100 MHz para Carbono 13. Os espectros de carbono para os polímeros analisados foram adquiridos no espectrômetro utilizando uma sonda de 5 mm de detecção direta. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: temperatura de 120°C, tempo de aquisição de 1,2 s, período entre pulsos de 10 s e ângulo de pulso de 74°. O número de repetições (scans) foi de 5000. A amostra foi preparada com 50 mg do polímero dissolvida em 0,8 ml de tetracloroetano- $d_2$ . Os espectros foram processados com as seguintes condições: 1278k e lb de 2Hz.

#### **4.3.6 Caracterização das peças rotomoldadas**

Os cubos gerados no teste piloto, descrito no item 4.4, foram utilizados para demonstrar as diferenças entre as amostras 1 e 2. Da parede de cada cubo foi retirada uma amostra para que posteriormente fosse seccionada através de um micrótomo.

As fatias foram então analisadas através de microscópio ótico a fim de verificar a quantidade de bolhas presentes em cada uma, demonstrando o desempenho relativo na sinterização de cada uma das amostras rotomoldadas.

#### 4.4 Rotomoldagem piloto

Com o objetivo de demonstrar na prática a diferença de desempenho já conhecida entre as amostras 1 e 2, foi realizado um teste de rotomoldagem piloto. Para isto foi utilizada uma rotomoldadora de escala laboratorial pertencente a empresa A.Schulman. Por ser um equipamento desenvolvido internamente nesta empresa, não possui marca e nem modelo (Figura 35).

É um equipamento do tipo *shuttle* com 1,0 m de diâmetro de forno e foram utilizadas as seguintes condições: 20 minutos de forno, temperatura de forno de 300°C, pico térmico (temperatura do ar no interior do molde) foi de 215°C e o molde utilizado foi o cubo padrão. Este se trata de um cubo com dimensões suficientes (aproximadamente 20x 20 cm) para que de seus lados possam ser retirados corpos de prova para avaliação das características mecânicas das peças obtidas, além de acabamento superficial, presença de bolhas etc. Foram utilizadas 870 g de resina em cada teste.



Figura 35: Rotomoldadora piloto.

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Análise de sinterização no microscópio



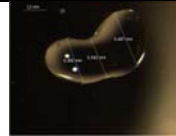

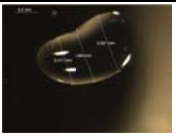
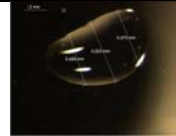
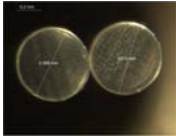

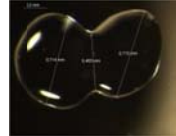
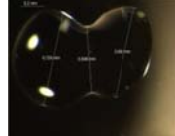
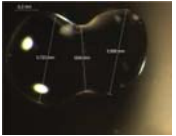
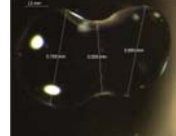
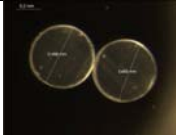


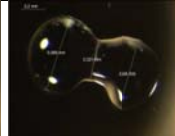
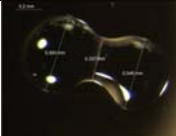

A intenção deste método foi reproduzir o processo de sinterização que acontece entre as partículas do polietileno no processo de rotomoldagem. Como o objetivo deste trabalho foi avaliar exclusivamente a contribuição da própria resina no processo de sinterização, as questões relativas ao formato da partícula e distribuição granulométrica, assim como o efeito da velocidade e atrito com a parede interna da rotação do equipamento de rotomoldagem [7] foram excluídas, já que na primeira etapa foram preparados os corpos de prova a partir de extrudados na forma de espaguete obtidos por reometria capilar, conforme descrito no item 4.2.1.

Na Tabela 8 são mostradas as imagens da coalescência das três amostras avaliadas formadas a partir de dois discos de cada uma delas. Estes foram aproximados e posicionados num prato aquecido acoplado a um microscópio ótico. Foi então iniciada uma rampa de aquecimento de 120°C a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min para fusão e coalescência das partículas até a formação de uma única partícula.

Nas imagens da Tabela 8 é possível observar que a amostra 1 forma uma partícula única (formato único de gota) em menos tempo (8 minutos, determinados pela taxa de aquecimento) que as outras amostras, assim como verificou-se que com o aumento da temperatura a amostra 1 apresenta maior facilidade e velocidade de difusão de ambas partículas quando comparada com as demais. Este fato pode estar relacionado com as características viscoelásticas do polímero. Sabe-se que quanto maior a elasticidade do material, mais difícil é a sua coalescência e consequentemente a sua processabilidade [72].

Neste caso, avaliando o formato das gotas formadas das amostras fundidas verifica-se que as amostras 2 e 3 apresentam maior dificuldade em coalescer, mantendo ainda o formato de 8 em 200°C, podendo indicar comportamento elástico maior que a amostra 1.

Tabela 8: Imagens de coalescência na microscopia com aquecimento.

	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C	200°C– 2min
Amostra 1						
Amostra 2						
Amostra 3						

A velocidade com que a coalescência das partículas acontece pode ser relacionada com o desempenho da resina no processo de rotomoldagem, ou seja, quanto mais rápido este processo mais rápido será possível eliminar e/ou reduzir as bolhas que ficam presas em meio a massa polimérica e atingir a densificação necessária para se obter uma peça com as melhores propriedades mecânicas possíveis [69].

Fazendo uma relação entre o diâmetro inicial dos discos e o diâmetro do pescoço formado ao longo do aquecimento ( $\text{Øpescoço}/\text{Ødiscos}$ ), conforme dados dimensionais das partículas usadas no ensaio, obtém-se a razão de coalescência. Quanto mais alto o valor alcançado nesta relação, maior foi a interpenetração entre as partículas (mais se aproximou da forma circular) e também quando relacionado ao tempo, mais rápido foi a coalescência. Tais dados podem ser observados na Tabela 9.



Tabela 9: Relação dimensional das partículas coalescidas em função da temperatura.

Temperatura	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°	200°@2min.	
Amostra 1	Ø disco A (µm)	0,51	0,40	0,33	0,34	0,38	0,39	0,42	0,42	0,41	0,43
	Ø disco B (µm)	0,49	0,43	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,47	0,50	0,47
	Ø médio (µm)	0,50	0,41	0,39	0,41	0,42	0,44	0,45	0,45	0,46	0,45
	Ø Pescoço (µm)	0,00	0,14	0,23	0,29	0,34	0,37	0,41	0,45	0,46	0,52
	Razão amostra 1	0,00	0,33	0,59	0,71	0,81	0,86	0,91	1,00	1,00	1,16
Amostra 2	Ø disco A (µm)	0,59	0,58	0,64	0,70	0,71	0,72	0,73	0,73	0,72	0,73
	Ø disco B (µm)	0,58	0,66	0,67	0,69	0,71	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69
	Ø médio (µm)	0,58	0,62	0,65	0,69	0,71	0,70	0,71	0,71	0,71	0,71
	Ø Pescoço (µm)	0,00	0,00	0,35	0,42	0,46	0,49	0,51	0,52	0,53	0,56
	Razão amostra 2	0,00	0,00	0,53	0,61	0,65	0,70	0,71	0,73	0,75	0,78
Amostra 3	Ø disco A (µm)	0,50	0,51	0,54	0,55	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
	Ø disco B (µm)	0,49	0,50	0,47	0,48	0,51	0,53	0,54	0,54	0,55	0,55
	Ø médio (µm)	0,49	0,50	0,50	0,51	0,55	0,56	0,57	0,57	0,57	0,57
	Ø Pescoço (µm)	0,00	0,00	0,20	0,23	0,26	0,30	0,32	0,33	0,34	0,37
	Razão amostra 3	0,00	0,00	0,39	0,45	0,48	0,53	0,57	0,58	0,59	0,65

Na Figura 36 são mostradas as razões de coalescência das amostras em função da temperatura de ensaio, onde pode ser visualizado nitidamente que a cinética de sinterização da amostra 1 é mais rápida do que as amostras 2 e 3. Observa-se também que acima da temperatura de 140°C, as amostras 2 e 3 apresentam um crescimento da razão muito lento em função da temperatura (platô) quando comparada com a amostra 1 cujo aumento é contínuo com a elevação da temperatura.

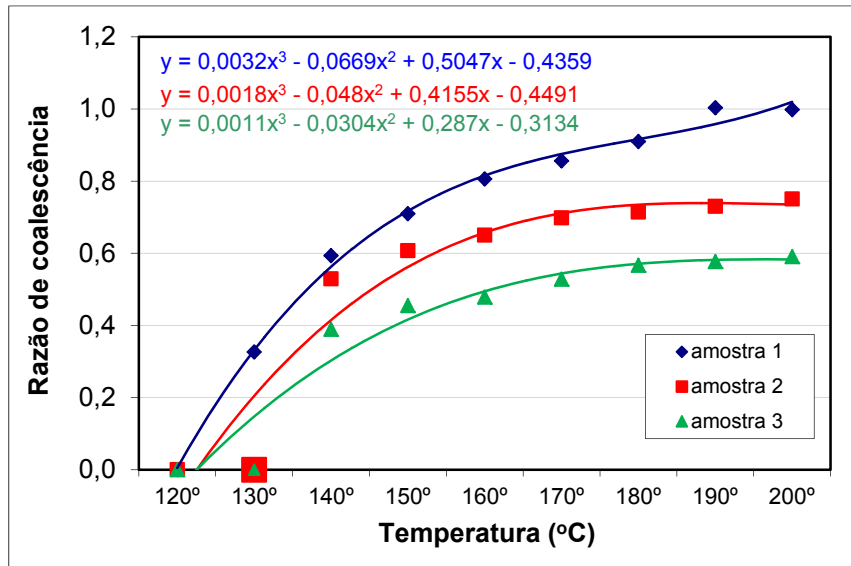


Figura 36: Razão de coalescência das amostras em função da temperatura.

Os resultados de este estudo levaram a identificação de quatro fatores fundamentais na etapa da coalescência, que são: temperatura de fusão, viscoelasticidade (viscosidade e elasticidade) e tensão superficial, parâmetros também avaliados na literatura [68, 107]. A tensão superficial das amostras fundidas não foi determinada experimentalmente neste trabalho, entretanto em estudos realizados por Kwok [89] e Demarquete et al. [90] constatações importantes foram feitas, onde a maior tensão superficial do fundido aumenta a cinética da coalescência.. Outro parâmetro que foi estudados pelos pesquisadores foi a influência da polidispersividade na tensão superficial, pois amostras com DMM mais larga apresentaram tensão superficial mais elevada. O polidispersividade foi examinada através da reologia e GPC.

## 5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 37 apresenta os termogramas das amostras 1, 2 e 3 com as curvas de fusão sobrepostas para melhor comparação entre elas.

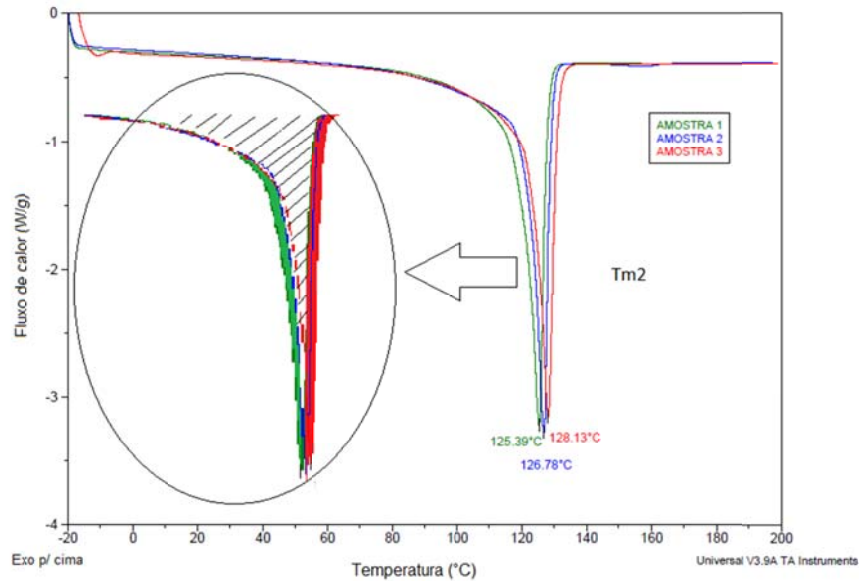


Figura 37: Termogramas de Tm2 das amostras (DSC) e ampliação picos de fusão.

O PE, por ser um polímero semicristalino, apresenta três fases distintas no estado sólido: cristalina, não cristalina e interfacial. A faixa de fusão é uma consequência da distribuição de espessura das lamelas que compõem a região cristalina. Por conta disso, o PE apresenta uma curva de fusão diferente da maioria dos sólidos cristalinos que possuem o pico único de fusão. Lamelas mais espessas possuem pontos de fusão mais elevados [1].

Aparentemente, as amostras possuem curvas de fusão muito semelhantes, com picos de fusão também em temperaturas muito próximas. O delta entre a menor e a maior temperatura não chega a 3°C. Entretanto, quando observamos a área da curva como um todo, é possível perceber que a amostra 1 inicia e termina sua fusão antes das demais. A ampliação dos picos de fusão, também na Figura 37, ilustra bem esta diferença. A região pintada em verde é referente a curva de fusão da amostra 1, a região pintada em vermelho é a soma das curvas de fusão das amostras 2 e 3 e a região listrada é referente a sobreposição de todas elas. É possível perceber que enquanto a amostra 1 já está praticamente toda fundida, uma parte considerável das amostras 2 e 3 ainda está em processo de fusão.

A fim de evidenciar ainda mais esta diferença em relação a fusão das amostras, foi realizado para as amostras 1 e 2 um ensaio de fracionamento térmico.

Este ensaio é realizado de forma semelhante ao DSC, entretanto durante o resfriamento são realizadas diversas isotermas em temperaturas diferentes. Neste caso a amostra permaneceu em 140°C durante 10 minutos, depois foi resfriada até 130°C e ali permaneceu por mais 10 minutos e assim sucessivamente até 70°C. após o resfriamento total a amostra é fundida novamente e os diversos picos de fusão que compõe a curva de fusão mostrada na Figura 37 são separadas. A Figura 38 apresenta a curva resultante deste ensaio onde é possível visualizar os diferentes picos de fusão e principalmente evidenciar que a amostra 1 possui uma parcela significativa que funde em temperatura menor que a amostra 2.

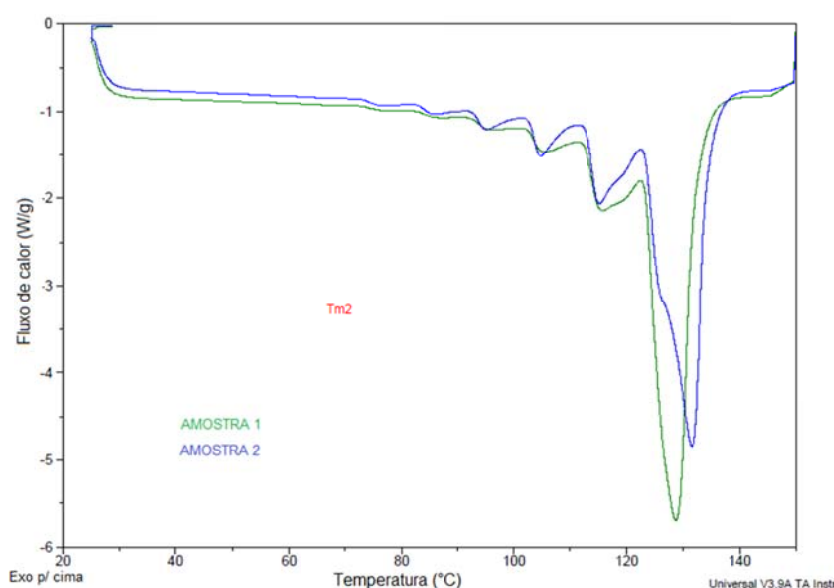


Figura 38: Termograma de Tm2 de fracionamento das amostras 1 e 2.

Como a amostra 1 funde antes, suas moléculas ganham mobilidade mais cedo que as das demais amostras. Assim, suas partículas podem iniciar mais cedo o processo de interpenetração, acelerando o processo de coalescência e consequente ligação [1].

Referente às curvas de cristalização das amostras, observa-se na Figura 39, a diferença na cristalinidade entre as resinas.

Durante a cristalização de polietilenos ramificados, cadeias lineares são incorporadas nos cristalitos, excluindo as ramificações para as regiões não cristalinas. Assim, à medida que a amostra resfria, as sequências não cristalizáveis

ficam concentradas no fundido remanescente. As ramificações ficam concentradas na região interfacial puramente por motivo de exclusão da lamela [105].

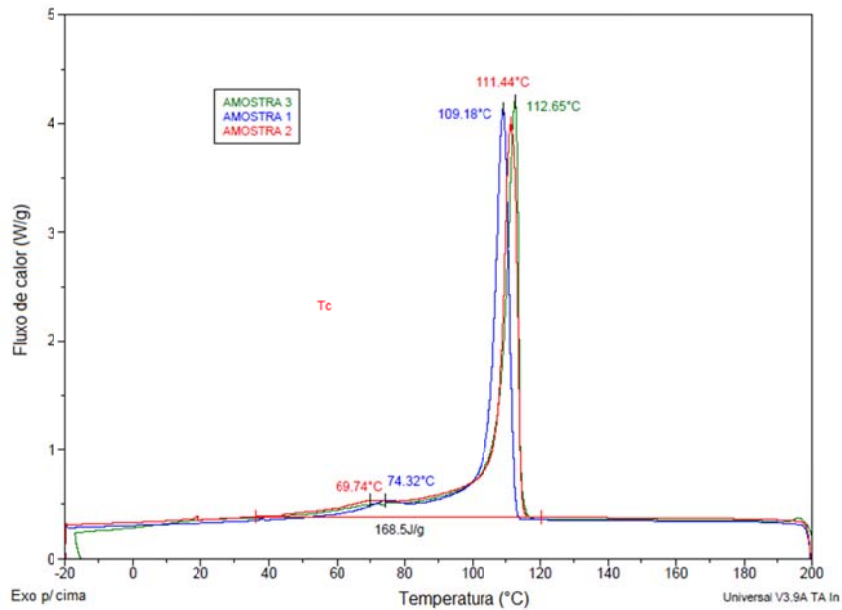


Figura 39: Termogramas do resfriamento das amostras (DSC).

Cristalitos mais espessos são termicamente mais estáveis que os menos espessos e existe uma tendência das sequências lineares maiores de cristalizar primeiro à medida que a amostra resfria, deixando os menores para cristalizar depois. Cristalitos menos espessos fundem em temperaturas menores que os mais espessos pois possuem uma razão superfície-volume mais alta [1].

Na Tabela 10 é apresentado um resumo das propriedades térmicas obtidas por DSC no resfriamento do primeiro aquecimento e o segundo aquecimento (após a eliminação da história térmica dos materiais).

Tabela 10: Dados obtidos nas curvas de fusão e cristalização das amostras.

Amostra	Resfriamento		Aquecimento		
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
1	109	- 167	125	172	60
2	111	- 164	127	170	60
3	113	- 162	128	177	62

### 5.3 Reometria rotacional (DSR)

A Figura 40 apresenta as curvas de viscosidade complexa das amostras em relação à frequência e conseqüentemente à taxa de cisalhamento, pois com o aumento da oscilação ocorre um aumento do cisalhamento. Como já mencionado anteriormente, o processo de rotomoldagem não apresenta cisalhamento considerável [1]. Portanto, a principal informação destas curvas é a viscosidade à taxa de cisalhamento praticamente nula, ou mais conhecida, viscosidade zero.

Outra informação interessante que se pode retirar desta curva é a relação entre a inclinação da curva e a DMM. Quanto mais lento é o decréscimo da viscosidade em função do aumento da frequência (aumento do cisalhamento), mais estreita é a distribuição de massa molar. Por outro lado, se a viscosidade apresentar um decréscimo mais rápido com o aumento da frequência isto pode indicar que a resina tem uma distribuição de massa molar mais ampla [106]. Avaliando o formato das curvas observa-se que a amostra 1 apresenta maior viscosidade complexa e um perfil de curva mais inclinado do que as outras que apresentam um patamar mais largo, indicando que a amostra 1 possui uma DMM levemente mais larga que as demais e que será confirmado pela análise de GPC.

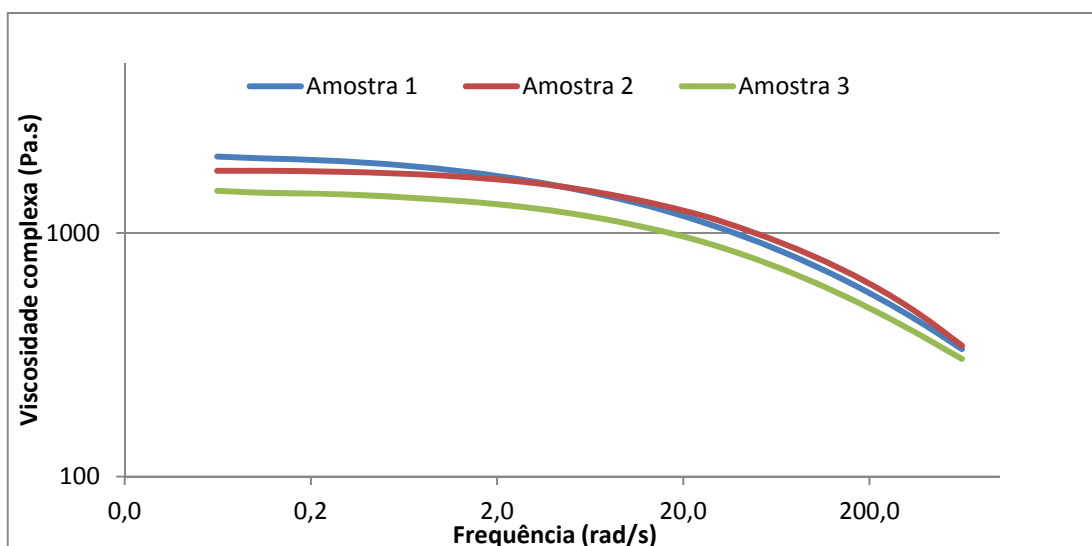


Figura 40: Curva de viscosidade complexa em função da frequência das amostras.

A viscosidade zero está diretamente relacionada com a massa molar da resina, ou seja, quanto mais alta é a viscosidade, maior é a massa molar média e menor o índice de fluidez [106]. Os valores de viscosidade zero das amostras na temperatura de 200°C estão na Tabela 11, assim como os valores de índice de fluidez para comparação. Os valores estão condizentes com o índice de fluidez, ou seja, aquele que possui menor índice de fluidez tem a viscosidade mais alta. As diferenças observadas não aparentam ser a justificativa para a diferença de desempenho, pois quanto maior a viscosidade mais lento deve ser o processo de coalescência [66-68].

Tabela 11: Viscosidade zero e índice de fluidez das amostras avaliadas.

	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
Viscosidade Zero (Pa.s) @ 200°C	2200	1800	1464
Índice de Fluidez g/10min@190°C	3,9	4,2	5,0

Alguns autores [72,49,107] mencionam que o módulo de armazenamento (elasticidade) do fundido também é um fator importante que pode ter influência no processo de sinterização. Entretanto, como pode ser visto na Figura 41 que apresenta o módulo de armazenamento (elasticidade) das resinas, é possível perceber que a amostra 1 possui a maior elasticidade, embora tenha o melhor desempenho, o que contraria a teoria dos autores acima. Também pode-se imaginar que as diferenças observadas na elasticidade sejam de uma ordem de grandeza insignificante ao ponto de impactar na direção indicado pelo autores.

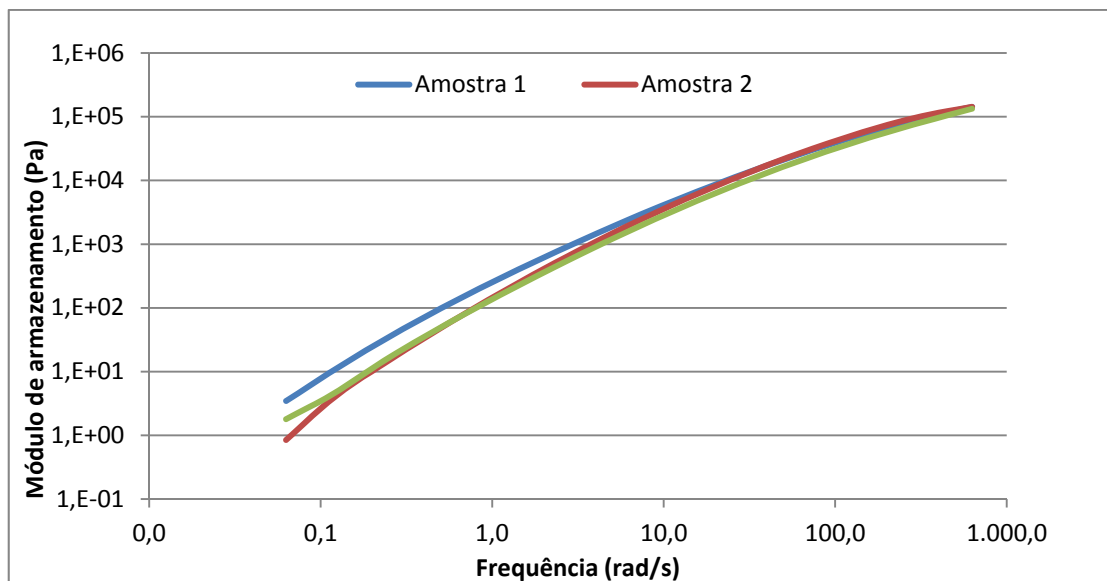


Figura 41: Curva do módulo de armazenamento em função da frequência das amostras.

Outra informação de muita importância obtida por este ensaio reológico é o módulo de relaxação, conforme Figura 42. Este dado está relacionado com a velocidade com que as moléculas adquirem maior mobilidade e, portanto, está relacionado com a interpenetração das cadeias. Pelas curvas é possível perceber que a amostra 1 possui um módulo de relaxação menor que as demais para tempos iniciais, sendo este um indicativo de que suas moléculas atingem movimentação mais cedo e por isso iniciam antes o processo de sinterização confirmando os resultados observados nos ensaios de sinterização.

É importante perceber que os mecanismos de relaxação em tempos iniciais provêm de fenômenos moleculares muito localizados. Eles dependem exclusivamente da estrutura pontual da cadeia e não na arquitetura como um todo [108].



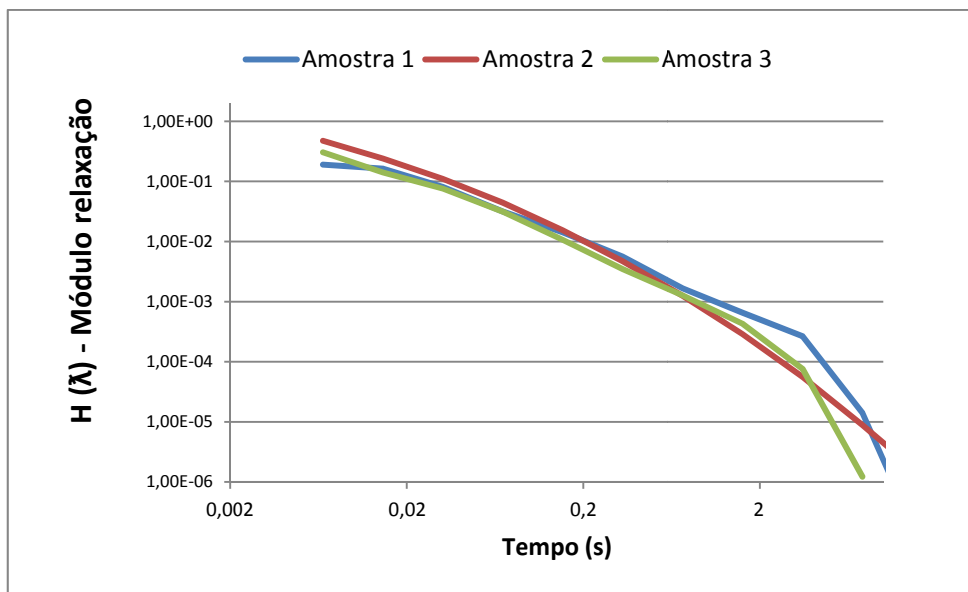


Figura 42: Módulo de relaxação das amostras avaliadas.

#### 5.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O GPC foi realizado na segunda etapa deste trabalho e, portanto, somente as amostras 1 e 2 foram selecionadas por serem de maior interesse. Desta maneira, o GPC foi utilizado para poder confirmar a influência da massa e distribuição de massa molar no desempenho da coalescência. As curvas obtidas estão sobrepostas na Figura 43.

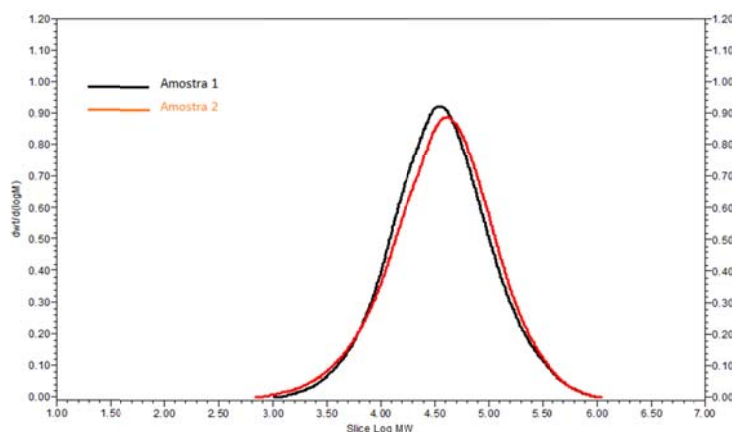


Figura 43: Curvas de GPC das amostras avaliadas.

Na Tabela 12 são apresentados todos os dados obtidos (Mn, Mw e a polidispersividade) através da análise de GPC das amostras 1 e 2.

Tabela 12: Dados de massa molar e polidispersividade por GPC das amostras avaliadas.

Amostra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz + 1 (g/mol)	Polidispersividade
Amostra 1	19572	65698	173215	338145	3,3
Amostra 2	20843	62041	171184	344432	3,0

O GPC das amostras 1 e 2 confirma que as duas resinas apresentam uma estrutura muito semelhante em termos de distribuição de tamanho de cadeia e massa molar média. A distribuição pode ser observada pelo índice de polidispersividade, relacionado diretamente com a distribuição de massa molar. Este valor é obtido pela razão entre Mw e Mn. Quanto maior este valor, mais larga é a distribuição de massa molar. Os resultados de polidispersividade obtidos por GPC corroboram com os observados na análise de reologia que indicaram uma distribuição levemente mais larga para a amostra 1. Esta característica, conforme mencionado previamente, pode contribuir para o aumento da tensão superficial. Ou seja, isto pode indicar que a amostra 1, além da temperatura de fusão mais baixa, também tem uma tensão superficial mais alta que a amostra 2, mais uma justificativa para o seu melhor desempenho na cinética mais rápida de coalescência.

## 5.5 Crystaf

A Figura 44 apresenta as curvas de Crystaf das amostras 1, 2 e 3 sobrepostas para uma melhor visualização. Elas representam a variação da concentração ( $dm/dT_c$ ) em função da temperatura da solução,  $T_c$ , para cada polímero. A informação de solúveis em orto diclorobenzeno (Sol.ODCB) é referente à fração do polímero que permanece solúvel na temperatura de 30°C, que são basicamente as frações de baixa massa molar.

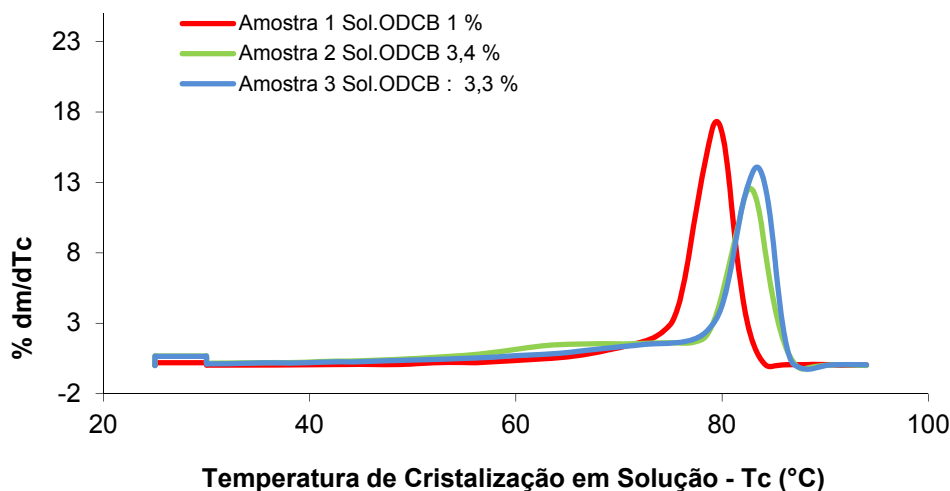


Figura 44: Curvas de Crystaf das amostras 1, 2 e 3.

Uma característica muito importante para os copolímeros de PE é a distribuição de composição química, que é a distribuição de comonômero entre as várias moléculas. A técnica de Crystaf é amplamente utilizada para este fim, pois possibilita o fracionamento por cristalinidade. A habilidade de uma molécula de cristalizar é impedida pela presença de grupos laterais irregularmente espaçados resultantes da utilização de comonômeros ou pela falta de taticidade. [108]

Verifica-se que a massa molar média e distribuição de massa molar das amostras 1 e 2 são semelhantes, porém apresentam diferenças na cristalinidade, e por outro lado, a cristalinidade das amostras 2 e 3 são razoavelmente semelhantes. O princípio básico do Crystaf é que polímeros com baixo nível de cristalinidade solubilizam em um solvente numa temperatura mais baixa que um de maior cristalinidade [109].

Como pode ser visto na Figura 44, a amostra 1 tem uma temperatura de início de cristalização mais baixa que as demais. Isto significa que esta resina tem uma melhor distribuição do comonômero, o que causa maior irregularidade da cadeia polimérica e reduz a cristalinidade. Sendo assim, o início da cristalização na amostra 1 acontece numa temperatura mais baixa que as demais. Embora as amostras 2 e 3 apresentem curvas muito semelhantes entre si, denota-se uma maior cristalinidade para a amostra 3, o que corrobora com o  $\Delta H_m$  mais alto observado no ensaio de DSC.

A copolimerização do polietileno com uma  $\alpha$ -olefina gera um polímero com ramificações laterais curtas. Embora estas ramificações curtas não tenham um efeito importante em propriedades reológicas como viscosidade, as mesmas exercem efeito significativo na cristalinidade do polietileno [110].

## 5.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras de copolímeros confirmam que a amostra 2 é uma blenda, sendo um copolímero eteno-buteno + homopolímero PP. Através do espectro de  $^{13}\text{C}$  é possível determinar que a concentração de homo PP com relação à sequência [EEE] é de 0,88 % em mol de PP na Amostra 2. Não é observado PP na amostra 1, como já era esperado. Na Figura 45 podem ser observadas as tríades nos espectros das amostras.

A análise de distribuição das tríades (Tabela 13) indica que as duas resinas possuem uma concentração de comonômero ( $[\text{B}]\% \text{mol}$  ou  $[\text{B}]\% \text{w}$ ) semelhante. Entretanto, a amostra 1 tem uma incorporação bem mais homogênea (incorporação de comonômero nas cadeias de mais alta massa molar) sendo o comprimento médio das sequências de buteno igual a dois (nB). No caso da amostra 2, a incorporação de comonômero é heterogênea, tendo muito comonômero inserido nas cadeias de baixa massa molar. Não existem sequências de buteno na amostra 2. Estas observações corroboram os dados de Crystaf para a amostra 2. O fato da mesma não possuir sequência de buteno facilita o processo de cristalização.

Para entender melhor a questão da frequência de inserção do comonômero na cadeia principal, é preciso fazer uma relação entre o número de eteno e o número de buteno (nE/nB). Ou seja, para a amostra 1 existe 1 buteno a cada 53 etenos ( $106/2$ ), enquanto para a amostra 2 existe 1 buteno a cada 77 etenos ( $77/1$ ).

Tabela 13: Concentração do comonômero buteno em % mol e % massa (w).

Seqüências (Tríades)	Amostra 1	Amostra 2
[EEE]%mol	97,03	95,94
[BEE+EEB] %mol	2,04	3,00
[EBE] %mol	0,85	1,06
[BBB] %mol	0,08	0,0
[E] %mol	99,07	98,94
[B]%mol	0,93	1,06
[E] %w	98,15	97,91
[B]%w	1,85	2,09
nE	106	77
nB	2	1

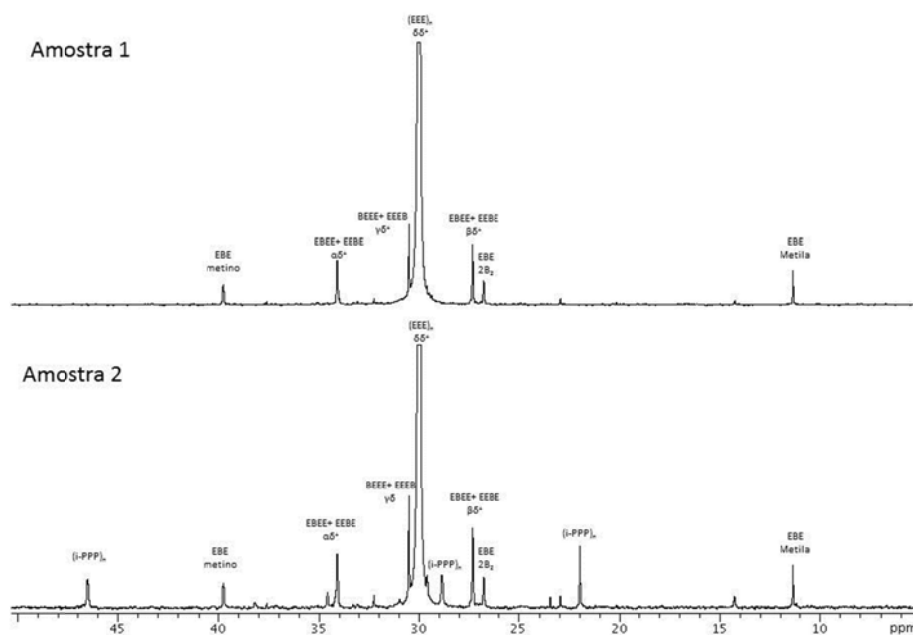


Figura 45: Espectro RMN 13C com as tríades da amostras.

Legenda:

[E] %w = percentual de etileno no copolímero em massa

[B] %w = percentual de buteno no copolímero em massa

nE = comprimento médio das sequências de etileno

nB = comprimento médio das sequências de buteno

[EEE] = percentual de sequências de etileno iguais a três ou maiores (%mol)

[BEE + EEB] = percentual de sequências etileno-etileno-buteno (% mol)

[BEB] = percentual de sequências buteno-etileno-buteno (% mol)

[BBB] = percentual de sequências buteno iguais a três ou maiores (% mol)

[BBE + EBB] = percentual de sequências etileno-buteno-buteno (% mol)

[EBE] = percentual de sequências etileno-buteno-etileno (% mol)

### 5.7 Avaliações das peças geradas no teste de rotomoldagem piloto

O teste de rotomoldagem piloto foi realizado com o intuito de comprovar na prática as informações obtidas nesse estudo, no qual foi demonstrado que a amostra 1 possui melhor desempenho que a amostra 2.

As peças moldadas por rotomoldagem (Figura 46) foram caracterizadas por microscopia ótica a fim de evidenciar a presença de bolhas, que está diretamente relacionada com a velocidade de sinterização e densificação [59]. Para isso, foram realizados vários cortes na secção transversal da parede da peça e em seguida a superfície dos cortes obtidos foi avaliada com o microscópio ótico.



Figura 46: Peças obtidas no teste de rotomoldagem piloto

Avaliou-se minuciosamente as diversas superfícies de corte de diferentes regiões da amostra 1 e não foi encontrada a presença de bolhas, embora no cubo observe-se a presença em pequena quantidade. No entanto, nas superfícies de corte da amostra 2, observou-se a presença de bolhas de diversos tamanhos e que são facilmente encontradas ao longo da espessura da parede da peça. Estas observações podem ser visualizadas na imagem da Figura 47.

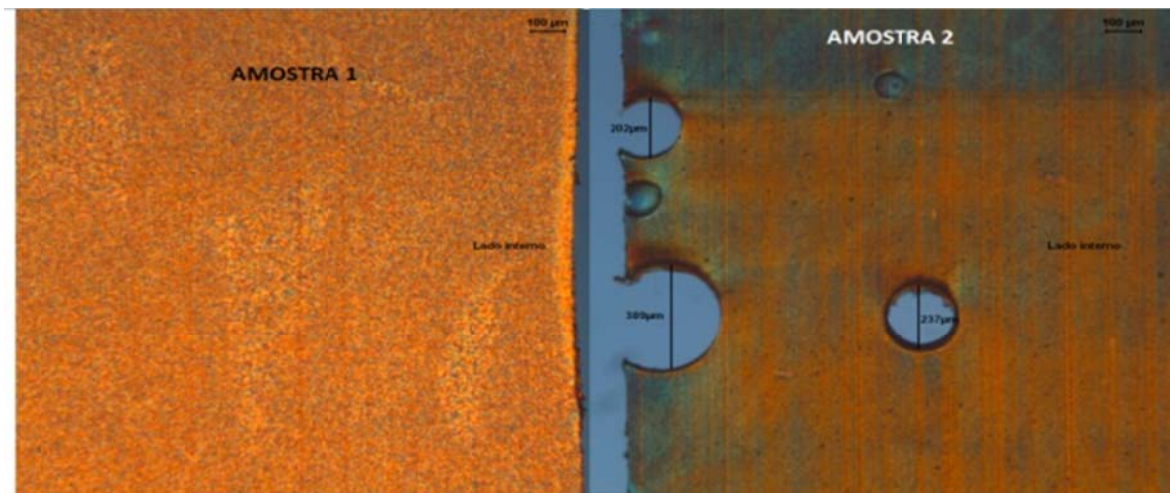


Figura 47: Corte transversal das peças geradas no teste piloto.

Para dimensionar o tamanho das bolhas da amostra 2, foram mensurados os diâmetros das bolhas maiores, onde encontrou-se os seguintes valores: 202, 237 e 389  $\mu\text{m}$ . Ou seja, são bolhas de tamanho considerável que podem comprometer de maneira significativa o desempenho da peça final.

Mesmo através da simples análise visual das peças é possível perceber a inúmera quantidade de bolhas na amostra 2, tanto em seus vértices, quanto no acabamento superficial, conforme pode ser visualizado através das figuras 48 e 49 respectivamente.

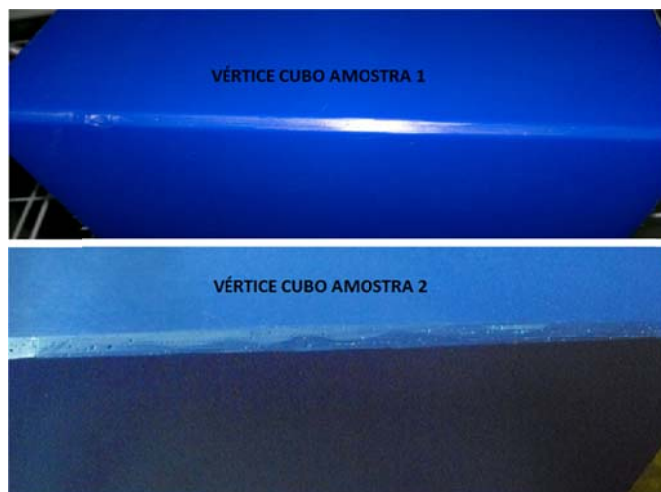


Figura 48: Vértices dos cubos das amostras 1 e 2.



Figura 49: Superfície dos cubos das amostras 1 e 2.

Ou seja, os resultados do teste piloto comprovaram os resultados analíticos observados através das diferentes técnicas utilizadas nesta pesquisa e também os resultados de mercado que se tinha até então.



## 6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste método de avaliação comparativa do desempenho de resinas de polietileno através da microscopia ótica com aquecimento apresenta-se como uma boa opção para projetar resinas com características que atendam plenamente os crescentes requisitos por ciclos mais rápidos, menor empenamento, acabamento superficial e propriedades mecânicas da peça final.

Os resultados obtidos foram coerentes com aqueles encontrados na prática por transformadores que utilizam estas resinas. Por tratar-se de um ensaio simples e de baixo custo, apresenta-se como uma boa opção na avaliação de resinas, já que poderia substituir até determinado ponto a necessidade de testes práticos em máquina, que envolvem quantidades de resina bem maiores, disponibilidade de máquina, gás, entre outros.

Com relação à diferença de desempenho entre as resinas, fica evidente que fatores estruturais impactam fortemente na processabilidade. As amostras 1 e 2 apresentam macroestruturas muito semelhantes, principalmente em termos de índice de fluidez, embora a densidade seja um pouco diferente. A amostra 3 se mostrou muito semelhante à amostra 2, porém não há informação precisa sobre seu desempenho prático.

Apesar de possuírem índice de fluidez semelhantes, a amostra 1 apresenta uma DMM levemente mais larga que segundo estudos realizados por outro autores aumenta a tensão superficial que por sua vez favorece o processo de coalescência. Este pode ser mais um fator a favor do desempenho da amostra 1.

Para muitos autores as propriedades viscoelásticas dos polímeros são características preponderantes na sinterização das partículas, entretanto os resultados de DSC mostram que a temperatura de fusão é mais relevante e por isso a amostra 1 possui melhor desempenho, já que as diferenças observadas nas propriedades reológicas não se mostraram relevantes. O início da fusão numa temperatura mais baixa favorece a velocidade com que as partículas de unem para

formar uma parede homogênea e, portanto, reduzindo o ciclo de aquecimento, que é a etapa determinante no ciclo de rotomoldagem como já mencionado anteriormente.

A temperatura de fusão menor da amostra 1, se dá devido a homogeneidade do comonômero incorporado e está presente também nas cadeias maiores, diferente da amostra 2 que possui seu comonômero concentrado nas cadeias de baixa massa molar. A melhor incorporação impacta na organização cristalina na amostra 1 e facilita sua fusão. Estas constatações são confirmadas pelos resultados de Crystaf e RMN.

Finalmente, concluí-se que a escolha da resina adequada para o processo de rotomoldagem não pode ser determinada exclusivamente pelas propriedades básicas de índice de fluidez e densidade, outros fatores estruturais como a distribuição de comonômero são fundamentais no desempenho das mesmas.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar o mecanismo de difusão do ar na massa polimérica e seu impacto na densificação.

Avaliar aditivação com agentes que aceleram o processo de sinterização, conforme alguns trabalhos estudados.

Quantificar mecanicamente o impacto dos defeitos causados pela presença de bolhas.

Avaliar amostras com diferentes DMM através dos ensaios utilizados nesta dissertação.

Comparar o desempenho de resinas metalocênicas e Ziegler-Natta com macro propriedades semelhantes.

Medir a tensão superficial das amostras no estado fundido e correlacionar com características estruturais como massa molar e DMM.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.J. Peacock. Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel (2000).
- [2] K. Scheidel. Global PE / PP Industry Report, Polyethylene – Polypropylene Chain, Global Technology & Business Forum. Session 1, p.3. Zürich, (2008).
- [3] IHS Chemical. World Analysis - Polyethylene (2013).
- [4] A.V. Borruso. Chemical Economics Handbook, Plastics and Resins, SRI Consulting (2011).
- [5].Braskem S/A, Inteligência de Mercado (2012).
- [6] R.J. Crawford, J.L. Throne. Rotational molding Technology. Plastic Design Library, New York (2000).
- [7] G.L. Beall. Rotational Molding – Design, Materials, Tooling, and Processing. Hanser Publishers, Munich (1998).
- [8] J.D. Muller, A. Maazouz. Sintering of polymers: Comprehension, modeling and application to rotomolding process. 10th ESAFORM Conference on Material Forming. Zaragoza, Spain (2007).
- [9] W. Lin, C.T. Bellehumeur, M. Weber. Effects of particle morphology on the processability of ethylene copolymers for rotational molding applications. ANTEC Papers (2003).
- [10] C. Vasile, M. Pascu. Practical Guide to Polyethylene. Rapra Technology. Strawburry, UK (2005).
- [11] E.B. Mano, L.C. Mendes. Introdução a Polímeros. Editora Edgard Blücher. Rio de Janeiro, BR (1999).
- [12] R.J. Crawford, M.P. Kearns. Practical Guide to Rotational Moulding. Rapra Technology Limited. Shawbury, UK (2003).
- [13] A.B. Zimmerman. “Introduction to Powdered Polyethylene”, paper presented at USI Symposium on Rotational molding. Chicago (1963).

- [14] S. Coperland. "Fifty Years of Rotational Molding Resin History and the Five Significant Polymer Developments". *Rotation*, 5<sup>th</sup> Anniversary Issue, p.14-17(1996).
- [15] J.A. Nickerson. "Rotational Molding", *Modern Plastics Encyclopedia*, v.44, p.12 (1968).
- [16] J.D. Ratzlaff. "Polyethylene: Process sensitivity in rotational molding", Chevron Phillips Chemical Company.
- [17] J.L. Throne. "Powder Characteristics in Rotational Molding", *SPE ANTEC Tech. Papers*, p.43 (1997).
- [18] B. Carter, "Lest we forget – Trials and Tribulations of the Early Rotational Molders", paper presented at ARM Fall Meeting, Dallas (1998).
- [19] P. Nugent. *ROTATIONAL MOLDING: A PRACTICAL GUIDE*. Copyright (2001).
- [20] M.P. McCourt and M.P. Kearns. "The Effects of Water Droplet Size and Velocity on Spray Cooling of Polymers during Rotational Molding". *ANTEC 2009* p.1951-1955 (2009).
- [21] M.P. McCourt and M.P. Kearns. "The development of Internal Water Cooling Techniques for the Rotational Moulding Process". *ANTEC 2009* p.1961-1965, (2009).
- [22] U.H. Kaiser, W.F. Muller. *Process PE 2001 World Congress*, Maack Business Services. Zurich (2001).
- [23] *Plásticos em revista*. Edição 581 - Ano 50. P.50. Janeiro (2012).
- [24] W.D. Callister. *Materials Science and Engineering - an Introduction*. John Wiley & Sons. New York, US (2007).
- [25] C.I.G.L. Sarantópoulos, L.M. Oliveira, M. Padula, L. Coltro, R.M.V. Alves, E.E.C. Garcia. *Embalagens Plásticas Flexíveis*, Centro de Tecnologia de Embalagem, p.9. Campinas, BR (2002).
- [26] H. Knuuttila, A. Lehtinen, A.N. Pakatinen. *Adv. Pol. Sci.*, v.169, p.13-27 (2004).
- [27] A.A. Montagna, R.M. Burkhart, *Chemtech*, v.27, p.26 (1997).
- [28] R.A. Bubeck, *Mat. Sci. Eng.*, v.39, p.1-28 (2002).
- [29] J.H. Shut, *Plas. World*, v.53, p.12 (1995).

- [30] H. Knuuttila, A. Lehtinen, H. Salminen, In: J. Scheirs; Kaminsky W. Metallocene-based polyolefins. Wiley: Chichester, p 364-378(2000).
- [31] ASTM D-1248 - Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials for Wire and Cable (2012).
- [32] Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds", v.A21, Ed. VCH, (1992).
- [33] C. Vasile. HANDBOOK OF POLYOLEFINS. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel (2000).
- [34] E. Takacs, "Differences in rotomouldability of Polyethylene Micropellets and Powders," Rotation, 5:3, p.17-24 (1994).
- [35] ANON., "Micropellets – An Alternative Rotomolding Product Form," Rotation, 4:4, p.9-12 (1995).
- [36] P.R.W. Hanna, M.P. Kearns, A. Scolan, M.McCourt and E. Maziers. "Characterisation of Polyethylene Powders for Rotational Moulding and Effect of Powder Size and Shape on Densification Behaviour." ANTEC 2010.
- [37] S. Hambir, J.P. Jog. Sintering of ultra high molecular weight polyethylene. Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory, Pune, India (1999).
- [38] M. Asgarpour, F. Bakir, S. Khelladi, A. Khavendi, A. Tcharkhtchi. "Characterization and Modeling of Sintering of Polymer Particles". J. Appl. Polym. Sci., v.119, p.2784-2792 (2011).
- [39] J. Frenkel. J. Physics, v.9, p.385 (1945).
- [40] F. Thummler, W.Thomma. Met Rev v.12, p.69 (1967).
- [41] S. Mazur, M. Narkis, V. Rosenzweig. In Polymer Powder Technology. Ed. Wiley, p.157, Chichester (1995).
- [42] R.J. Crawford. Rotational Molding of Plastics. John Wiley, New York (1992).
- [43] J.F. Lontz. "Sintering of Polymer Materials," Fundamental Phenomena in the Material Sciences. Plenum Publish, New York (1964).

- [44] W. Kingery, M.Berg. J Appl Phys., v.26, p.1205 (1955).
- [45] G. Kuczynski. Metall Trans AIME v.185, p.169 (1949).
- [46] N. Rosenzweig, M.Narkis. Polym Eng Sci., v.21, p.582 (1981).
- [47] S.J. Liu, Y.H. Chiou, S.T.Lin. "Study of Syntering Behavior of Polyethylene" ANTEC (1996).
- [48] G. Kuczynski, C.B. Neuville, H.P. Toner. J Appl Polym Sci., v.14, p.2069 (1970).
- [49] O. Pokluda, C.T. Bellehumeur, J. Vlachopoulos. Alche J., v.43, p.3253 (1997).
- [50] J.D. Eshelby. Discussion In: Seminar on the Kinetics of sintering. A.J. Shaler, p.806 (1949).
- [51] M. Ashby. Acta Metal, v.22, p.275 (1974).
- [52] M.Kingery, H.Bowen, D.Uhlmann. Introduction to Ceramics. John Wiley and Sons, Wiley, New York (1976).
- [53] G.W. Scherer. J. Am. Ceram. Soc., v.67, p.709 (1984).
- [54] G.W. Scherer. J. Am. Ceram. Soc., v.60, p.236 (1977).
- [55] G.W. Scherer. J. Am. Ceram. Soc., v.74, p.1523 (1991).
- [56] C.T. Bellehumeur, M. Kontopoulou, J.Vlachopoulos. Rheol. Acta, v.37, p.270 (1998).
- [57] E. Pérot. Ph.D. Disertation, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2006).
- [58] A.G. Spence, R.J. Crawford. "The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products". Polymer Engineering and Science, v.36, p.7:993-1009 (1996).
- [59] A. Siegmann, I. Raiter, M. Narkis, P. Eyerer. "Effect of powder particle morphology on the sintering behavior of polymers", Journal of Materials Science, v.21, p.1180-1186 (1986).

- [60] G.I. Islabão. Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) com Polietileno de Média Densidade (PEMD) para rotomoldagem. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, RS (2005).
- [61] J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth. Proc. Phys. Soc., v.62, p.833 (1949).
- [62] R.J. Crawford, J.A. Scott. Plast. Rubber Process Appl., v.7, p.85 (1987).
- [63] L. Xu, R.J. Crawford. J. Mat. Sci., v.28, p.2067 (1993).
- [64] G. Gogos. Proc. SPE/ANTEC, p.1433. New York (1999).
- [65] M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos. Polym. Eng. Sci., v.39, p.1189 (1999).
- [66] M. Narkis. Polym.Eng. Sci., v.19, p.889 (1979).
- [67] P.R. Hornsby, A.S. Maxwell, J. Mater. Sci., v.27, p.2525 (1992).
- [68] C.T. Bellehumeur, M.K.Bisaria, J.Vlachopoulos. Polym. Eng. Sci., v.36, p.2198 (1996).
- [69] S.J. Liu. Polym. Proc. Intern., v.8, p.88 (1998).
- [70] S. Mazur, D.J. Plazek. Prog. Org. Coat., v.24, p.225 (1994).
- [71] M. Kontopoulou, M.K. Bisaria, J. Vlachopoulos. Intern. Polym. Proc., v.12, p.165 (1997).
- [72] R.W. Hopper. Comm. Am. Ceram. Soc., v.67, p.263 (1989).
- [73] G.C. Kuczynski, B. Neuville and H.P. Toner. J. Appl. Polym. Sci., v.14, p.2069 (1970).
- [74] N. Rosenberg and M. Narkis, Polym. Eng. Sci., v.23, p.32 (1983).
- [75] C. Bellehumeur, M.K. Bisaria, J. Vlachopoulos, SPE-ANTEC Conf. Proc., v.40, p.1973 (1995).
- [76] R.J. Roe, V.L. Bacchetta, P.M.G. Wong. J.Phys.Chem., v.71, p.4190 (1967).
- [77] R.J. Roe. J.Phys. Chem., v.72, p.2013 (1968).
- [78] S. Wu. J.Colloid Interface Sci., v.31, p.153 (1969).
- [79] S. Wu. J.Phys. Chem., v.74, p.632 (1970).



- [80] W.W.Y. Lau and C.M. Burns. *J.Colloid Interface Sci.*, v.45, p.295 (1973).
- [81] S. Wu. In *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York (1982).
- [82] K. Grindke, P. Uhlmann, T. Gietzelt, B. Redlich, H.J. Jacobash. *Colloids Surf.*, v.93, p.116 (1996).
- [83] S.H. Anastasiadis, J.K. Chen, J.T. Koberstein, A.F. Siegel, J.E. Sohn, J.A. Emerson. *J.Colloid Interface Sci.*, v.55, p.119(1987).
- [84] Q.S. Bhatia, D.H. Pan and J.T. Koberstein. *Macromolecules*, v.21, p.2166 (1988).
- [85] C.A. Fleischer, A.R. Morales, J.T. Koberstein. *Macromolecules*, v.27, p.379 (1994).
- [86] C.J. Carriere, A. Cohen, C.B. Arends. *J.Rheol.*, v.33, p.681(1989).
- [87] N.R. Pallas, Y. Harrison. *Colloids Surfaces*, v.43, p.169 (1990).
- [88] Y. Rotenberg, L. Boruvka, A.W. Neumann. *J.Colloid Interface Sci.*, v.93, p.169 (1983).
- [89] D.Y. Kwok, L.K. Cheung, C.B. Park, A.W. Neumann. Study on the Surface Tensions of Polymer Melts Using Axisymmetric Drop Shape Analysis. *Pol. Eng. And Sci.*, v.38, n.5 (1998).
- [90] N.R. Demarquete, J.C. Moreira, R.N. Shimizu, M. Samara, M.R. Kamal. Influence of Temperature, Molecular Weight and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of Polystyrene, Polypropylene and Polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.83, p.2201-2212 (2002).
- [91] D. Patterson, A.K. Rastogi. *J Phys Chem*, v.74, p.1067 (1970).
- [92] G.T. Dee, B.B. Sauer. *Polymer*, v.3, p.1673 (1995).
- [93] G.T. Dee, B.B. Sauer. *Adv Phys*, v.47, p.161 (1998).
- [94] J.M. Dealy, K.F. Wissbrun. *MELT REOLOGY AND ITS ROLE IN PLASTICS PROCESSING – Theory and Application*. Hoechst Celanese Research Division, Summit, New Jersey (1999).

- [95] S.V. Canevarolo Jr. CIÊNCIA DOS POLÍMEROS. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ed. Artliber, 2ª edição, São Paulo (2006).
- [96] G.L. Beall, SPE ANTEC Tech. Papers, v.43, p.3178 (1997).
- [97] M.A. Rao, J.L.Throne. Polym. Eng. Sci., v.12, p.237 (1972).
- [98] L. Mandelkern, J.G. Fatou, R. Denison, J. Justin. J Polym Sci Polym Lett 3:803, (1965).
- [99] L. Mandelkern, M. Glotin, R.A. Beson. Macromolecule 14:22, (1981).
- [100] W.A. Kaplan, Ed. Modern Plastics Encyclopedia '98, p B-52. New York: Mc Graw-Hill, (1997).
- [101] Catálogo de poliolefinas Braskem S.A. (2013).
- [102] F.A. Quinn, L. Mandelkern. J Am Chem Soc., v.80, p.3178 (1958).
- [103] C.A. Hoeve, J. et. al. The Characterization of linear polyethylene SEM 1475. In: National Bureau of Standards. Special publication 260-42, p.39 (1972).
- [104] Crystaf: Manual do equipamento (1998).
- [105] K. Rodrigues, S.C. Mathur, W.L. Mattice. Macromolecules 23:2484, (1990).
- [106] R.E.S. Bretas, M.A.D'Avila, "Reologia de Polímeros Fundidos". São Carlos. Editora Universidade de São Carlos, (2000).
- [107] M. Weber, R. Gonzales. Viscoelastic properties of rotational molding resins. Nova Chemicals. Annual Technical Conference of the SPE on Plastics Bridging the Millennia (ANTEC 99). NEW YORK, NY Date: MAY 02-06, (1999)
- [108] J.M. Dealy, R.G. Larson. Structure and Rheology of Molten polymers. Hanser, Munich (2006).
- [109] J.B.P. Soares, A.E. Hamielec. Temperature rising elution fractionation, Modern Techniques for Polymer Characterization. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [110] B.H. Bersted. Effects of long chain branching on polymer rheology. Gulf Publishing Co., Houston (1998).