

# **NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO OBTIDOS PELO PROCESSO DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO**

**Tanner Florindo**

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Maria de Fátima Vieira Marques.

Rio de Janeiro

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Dissertação de Mestrado:**

Nanocompósitos de Polietileno Obtidos pelo Processo de Intercalação por Fusão

**Autor:** Tanner Florindo

**Orientadores:** Maria de Fátima Vieira Marques

**Data da defesa:** 20 de março de 2007

**Aprovada por:**

---

Professora Maria de Fátima Vieira Marques, DSc.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

---

Daniela Emilia Bastos Lopes, DSc.  
PETROBRAS

---

Professor Marcos Lopes Dias, DSc.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professor Ailton de Souza Gomes, PhD.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro  
2007

Florindo, Tanner

Nanocompósitos de Polietileno Obtidos pelo Processo de Intercalação por Fusão / Tanner Florindo – Rio de Janeiro, 2007.

x, 76f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2007.

Orientador: Maria de Fátima Vieira Marques.

1. Polietileno. 2. Nanocompósito. 3. LLDPE. 4. Polímeros. I. Marques, Maria de Fátima Vieira (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com apoio da Tecnoval Indústria & Comércio Ltda. e do Conselho Nacional de Desenvolvimento e Tecnológico (CNPq)

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

## **NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO OBTIDOS PELO PROCESSO DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO**

Autor: Tanner Florindo

Orientador: Maria de Fátima V. Marques

Nanocompósitos de polímero/argila têm sido desenvolvidos, pois exibem propriedades superiores às do polímero puro ou ao compósito convencional. A argila melhora as propriedades de barreira de filmes poliméricos por criar um passo tortuoso que retarda a permeação de gases através da matriz polimérica.

No presente trabalho, foram preparados compostos de polietileno/argila empregando um PELBD Ziegler-Natta combinado com dois tipos de argilas, uma argila organofílica e uma sódica. O método usado para a preparação desses compósitos foi a intercalação por fusão em extrusoras mono e dupla-rosca, submetidas à diferentes forças de cisalhamento. Filmes tricamada foram preparados, onde a camada interna compreendia o compósito de PE. Esses filmes foram avaliados de acordo com suas propriedades mecânicas e de barreira à oxigênio e vapor de água. Os resultados mostraram que, empregando a argila sódica, nenhuma modificação foi encontrada no espaçamento interlamelar, contudo, mesmo empregando a extrusora mono-rosca, ocorre intercalação parcial da matriz na argila organofílica. Utilizando PE maleatado na camada central do filme tricamada, detectou-se a intercalação da argila nesta matriz. Os filmes somente não apresentaram agregados quando se utilizou a extrusora dupla-rosca para seu processamento.

Rio de Janeiro

2007

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

## **POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES OBTAINED THROUGH MELT INTERCALATION**

Author: Tanner Florindo

ADVISOR: MARIA DE FÁTIMA V. MARQUES

Polymer/clay nanocomposites have been developed once they exhibit superior properties compared to the pure polymer or to the conventional microcomposites. Clays increase the barrier properties by creating a tortuous path, which retards the progress of gases through the matrix resin.

In this work, polyethylene/clay nanocomposites were prepared employing a Ziegler-Natta LLDPE combined with two types of clays, organophilic and sodic one. The method used for the preparation of these composites was the melt intercalation in single and double-screw extruders under to different shear strengths. Three-layer sheet films were prepared where the internal layer comprehends the PE composites. These films were evaluated according to their mechanical properties and as barrier against water vapor (WVPR) and oxygen (O<sub>2</sub>PR). The results showed that, by employing the sodic clay any modification on the interlamellar space was observed, although even using the single-screw extruder, partial intercalation of the polymer matrix into the clay galleries was observed. Using maleated polyethylene at the internal layer of the films, the interaction of the organophilic clay in this matrix was detected. Only the films obtained with the double-screw extruder have absence of gels.

Rio de Janeiro

2007

**SUMÁRIO**

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1 – Polietilenos .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1.1 - Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE) .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.1.1 – Propriedades do PEBD .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1.2 - Aplicações do PEBD .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2 - Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE) .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2.1 – Propriedades do PEAD .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.2.2 - Aplicações do PEAD .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1.3 - Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE) .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3.1 - Propriedades do PELBD .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.3.2 – Aplicações do PELBD .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 - Catalisadores utilizados nas polimerizações de etileno .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 - Nanocompósitos de Polietileno-argila .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 – Nanocompósitos por extrusão .....</b>	<b>24</b>



<b>3 –OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
<b>4 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 – Materiais .....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 – Equipamentos .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 – Métodos .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3.1 - Preparo dos filmes .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3.2- Caracterização dos filmes obtidos .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2.1 -Medida da Espessura dos Filmes após a Extrusão .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2.2 - Avaliação das Propriedades do Coeficiente de Atrito (COF) .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3.2.3 -Avaliação das Propriedades de Rasgo Elmendorf .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.2.4 -Avaliação das Propriedades de Tração, Deformação e Módulo Secante .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3.2.5 -Teste de Força de Solda (DM e DT) .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.2.6 -Medida da Permeabilidade à Oxigenio .....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.2.7 -Medida da Permeabilidade a Vapor de Água .....</b>	<b>37</b>

4.3.2.8 – Difractometria de raios-X .....	38
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>	<b>40</b>
5.1.1 – Resistência ao Rasgo .....	40
5.1.2 – Módulo .....	43
5.1.3 – Resistência à Tração .....	45
5.1.4 – Deformação na Ruptura .....	47
5.1.5 – Força de Solda .....	50
5.1.6 – Coeficiente de Atrito .....	52
<b>5.2 – PROPRIEDADES DE BARREIRA .....</b>	<b>53</b>
5.2.1 - Barreira à Oxigenio .....	53
5.2.2 – Barreira à Vapor de Água .....	54
<b>5.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....</b>	<b>55</b>
<b>6- CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>7 – SUGESTÕES .....</b>	<b>60</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>

<b>9 – Anexos .....</b>	<b>64</b>
<b>9.1 – Anexo 1 .....</b>	<b>65</b>
<b>9.2 – Anexo 2 .....</b>	<b>69</b>

## **1 – INTRODUÇÃO**

Recentemente, muita atenção tem sido voltada para o desenvolvimento de compostos poliméricos com cargas em dimensões na escala nanométrica, especialmente para camadas de silicatos distribuídas na matriz de polímeros, originando os nanocompósitos. Tal fato representa uma alternativa racional de reforço para os polímeros. A tecnologia de nanocompósitos tem sido pauta de várias frentes de estudos, devido principalmente necessidade de adição de quantidades mínimas desses silicatos, ocasionando uma melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, de estabilidade dimensional e de propriedades de barreira, que é o alvo do presente estudo.

Devido à baixa compatibilidade dos materiais poliméricos em geral com as argilas, especialmente no caso de poliolefinas como o polietileno, que é um material extremamente hidrofóbico, em contraste com a argila polar, existe a necessidade de se modificar a argila. Uma estratégia para essa incorporação é através da modificação da argila com o tratamento com sais de amônio quaternário de cadeia longa, substituindo assim os cátions inorgânicos no interior das lamelas da argila por cátions amônio com radicais C14 a C20, o que leva ao aumento da distância interlamelar, facilitando assim a incorporação da matriz polimérica em seu interior. Mesmo com esse tratamento, a literatura tem mostrado que essa incorporação ainda hoje é difícil, obtendo-se muitas vezes apenas microcompósitos com uma pequena parte da argila organofílica intercalada na matriz polimérica [1, 2].

Portanto, mais estudos na área de nanocompósitos de polietileno são necessários para o desenvolvimento de novos produtos, ampliando assim a aplicação dessas resinas.

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Polietilenos**

Segundo Coutinho *et al.* [3], o polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela

quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal, e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco freqüentes [2-4]. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares [2,3].

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

No entanto, neste estudo o PEUAPM e o PEUBD não serão abordados, pois estes polímeros pertencem a uma classe mais nobre de polietilenos, cujas aplicações são diferenciadas das do PEBD, PELBD e do PEAD, que são os principais tipos de PE empregados nas indústrias transformadoras de termoplásticos.

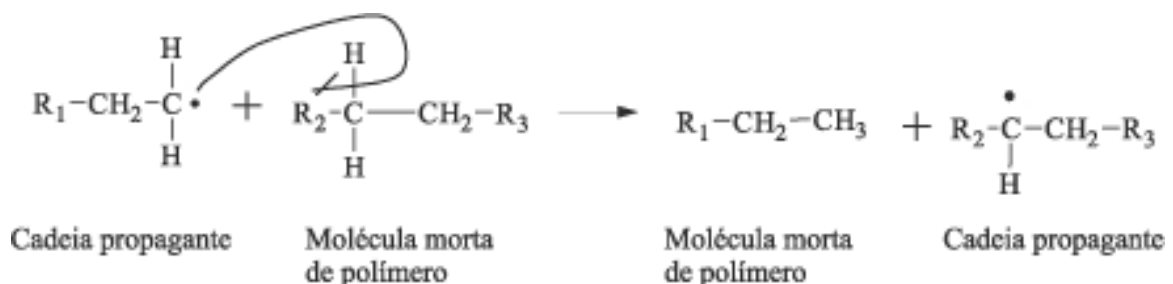
### **2.1.1 - Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)**

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e, assim, uma das principais dificuldades do

processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar PE altamente ramificado era eficaz. Contudo, hoje existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metallocênicos [4-6].

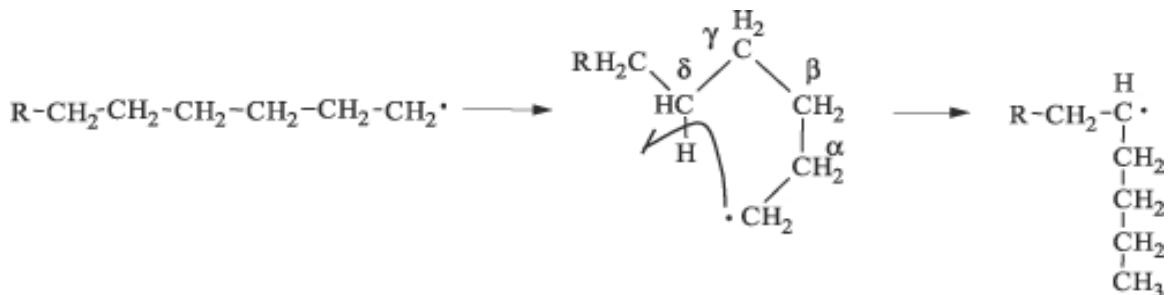
Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão ( $T_m$ ) está na região de 110 a 115 °C. A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos [7]:

- Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular, que surgem de reações do tipo:



Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos [8, 9].

- O segundo mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres) é a transferência de cadeia intramolecular [8].



Essas ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular [9].

Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristaltos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina [9]. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.



**Figura 1.** Representação esquemática da estrutura de PEBD [9]

### 2.1.1.1 – Propriedades do PEBD

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na Tabela 1. Os valores aparecem em intervalos devido à dependência das propriedades com a densidade do polímero [4].

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento a temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas [4].

**Tabela 1.** Propriedades Físicas do PEBD [1]

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, $n_D$	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada a de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares, como álcool ou éster, é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares, como heptano ou éter dietílico.



### 2.1.1.2 - Aplicações do PEBD

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras [10].

### 2.1.2 - Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

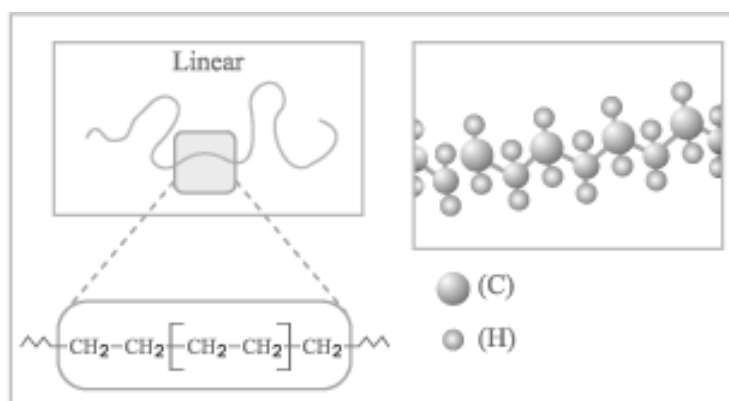
A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organoalumínio. O primeiro sistema catalítico que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietilalumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão [11].

Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um alquilalumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Nos processos industriais de produção, o peso molecular do polímero é controlado na faixa de 50.000 a 100.000 ( $M_n$ ) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio. O primeiro polietileno obtido à baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934 pela ação de Al e  $TiCl_4$  [10 - 12].

No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100 °C). Nesse processo, é

empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparado com o polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e tem, por isso, maior densidade devido a mais alta cristalinidade [10].

O polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal (Figura 2), sua temperatura de fusão cristalina é de aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>. O peso molecular numérico médio dos polímeros comerciais fica na faixa de 50.000 a 250.000 [7, 13].



**Figura 2.** Representações esquemáticas da estrutura do PEAD

Pereira *et. al.* [8] elaboraram um estudo comparativo da estrutura cristalina lamelar dos polietilenos de alta e baixa densidades e os resultados obtidos confirmaram que as cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto que no PEBD, as cadeias são estendidas, com segmentos de cerca de 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia.

### 2.1.2.1 – Propriedades do PEAD

A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam

mais eficientes; as forças intermoleculares (van der Waals) podem agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade é maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais elevada [14].

Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, filmes de PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) finos são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD (obtido via radicais livres), que é menos cristalino.

As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 2. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, da estrutura morfológica, da orientação das cadeias poliméricas e do teor de ramificações introduzidas por pequenas quantidades de comonômero em alguns *grades* [11].

**Tabela 2.** Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD [4]

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4
Resistividade superficial, Ω	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>
Resistividade volumétrica, Ω.m	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento, MPa	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração, MPa	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração, MPa	25 - 45	20 - 40
Alongamento, %		
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, na cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver "pescoço" (*neck*) no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de "pescoço". Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, porém com o aumento do peso molecular, a resistência ao impacto aumenta e é bastante elevada para o PEAD com peso molecular na faixa de  $5 \times 10^5$  a  $10^6$  [4].

Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração.

Os efeitos combinados do peso molecular e das ramificações sobre as características mecânicas são mostrados na Tabela 3 para: PEAD altamente linear obtido com catalisadores suportados; PEAD obtido por catalisador de Ziegler-Natta; e um PEBD típico. Essas características originam-se das diferenças no teor e na natureza das ramificações.

**Tabela 3.** Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do Polietileno [4]

Propriedade	PEAD Linear ~ 1 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos		PEAD Ziegler; poucas ramificações, ~ 3 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,968	0,966	0,970	0,955	0,918	0,918
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento (%)	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	9	50	20	30	Não quebra	

A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e, conseqüentemente, aumenta a rigidez do polímero.

Em geral, o PEAD, exibe baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas de PEAD são as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações. PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, incluindo agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. Soluções concentradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 70%) sob elevadas temperaturas reagem vagarosamente com PEAD, produzindo sulfo-derivados [7].

À temperatura ambiente, PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, como xileno, por exemplo, causarem um efeito de inchamento. Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O PEAD é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Sob elevadas temperaturas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (especialmente com luz de  $\lambda < 400$  nm). O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos apolares alifáticos, aromáticos e clorados, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) do que o PEBD [4,15].

### **2.1.2.2 - Aplicações do PEAD**

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

Através do processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas

d'água, entre outros. Por sua vez, por meio do processo de sopro destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos; frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados [16, 17].

Algumas indústrias brasileiras já estão explorando um novo nicho do mercado, um tipo (*grade*) específico de polietileno de alta densidade para moldagem por sopro de tanques de combustível e outro para *containers* de mil litros.

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis). A Tabela 4 faz uma comparação entre as principais características do PEAD e do PEBD [14].

**Tabela 4.** Principais características do PEAD e do PEBD [14]

	PEBD		PEAD	
Tipo de polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	1 - 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	Baixa	0,91 - 0,94	Alta	0,94 - 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 - 70	Alta	até 95
T <sub>m</sub> , °C	Baixa	110 - 125	Alta	130 - 135

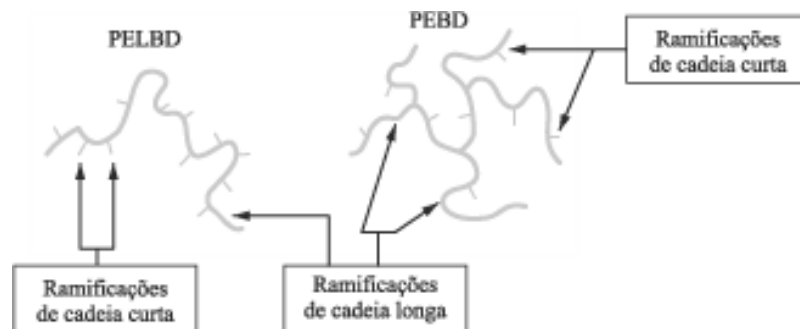
### 2.1.3 - Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)

Resinas de PELBD contendo diferentes  $\alpha$ -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, incorporadas na cadeia polimérica têm sido produzidas tanto em nível acadêmico como comercial. Uma variedade de catalisadores de metal de transição tem sido usada sob pressão de 145 MPa (21.000 psi) e temperatura de até 200 °C, com solvente do tipo hidrocarboneto em reatores de diferentes tipos. Nas polimerizações catalisadas por metais de transição a baixas pressões e temperaturas, a polimerização ocorre pelo mecanismo de coordenação aniônica. A propagação se dá por coordenação e inserção do monômero na ligação metal de transição-carbono. Essas ligações podem ser geradas por alquilação de um composto de metal de transição usando um alquilalumínio. A redução do catalisador CrO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> por uma olefina pode também fornecer sítios para polimerização. Compostos de metal de transição, mesmo os de baixo número de oxidação, ou seja, TiCl<sub>2</sub>, são capazes de atuar como catalisadores [4].

O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio molecular tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que

é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Geralmente, catalisadores metallocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores de Ziegler –Natta convencionais [4, 18, 19].

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELDB apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 3) e distribuição de peso molecular estreita, quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD) [20, 21].



**Figura 3.** Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD [4]

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois afetam diretamente a cristalinidade e a morfologia semicristalina do polímero [20].

A Tabela 5 apresenta três tipos de polietilenos e mostra como as ramificações têm um papel importante na determinação das propriedades desses materiais.

**Tabela 5.** Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e PELBD

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T <sub>m</sub> (°C)	110	120- 130	>130
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43



### 2.1.3.1 - Propriedades do PELBD

As ramificações de cadeia curta têm influência tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos [23-26].

Attala, G. & Bertinotti, F. [27] compararam o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade e verificaram que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino.

Todo *et al.* [28] estudaram as diferenças nas probabilidades de inclusão das ramificações nos cristais lamelares para vários PELBD. Os resultados indicaram que a probabilidade de inclusão de ramificações etila no cristal é duas vezes maior do que a de n-butila e, por isso, os graus de perfeição dos cristais são diferentes. Por essa razão, as ramificações de cadeias curtas controlam efetivamente a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão [22].

A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes de PELBD (Tabela 6), aliadas às suas boas características ópticas, mostram que vale a pena tentar vencer as dificuldades encontradas no processamento desse polímero [6,27].

**Tabela 6.** Características mecânicas de filmes de polietilenos [4]

Propriedade	PELBD	PEBD
Resistência à tração (ASTM D882) (MPa)	37	24
Tensão na ruptura (MPa)	11	6
Alongamento na ruptura (MPa)	630	90
Resistência ao rasgamento (ASTM D1938) (MPa)	10,5	6

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade, em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afeta positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas. Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (filmes).

### 2.1.3.2 – Aplicações do PELBD

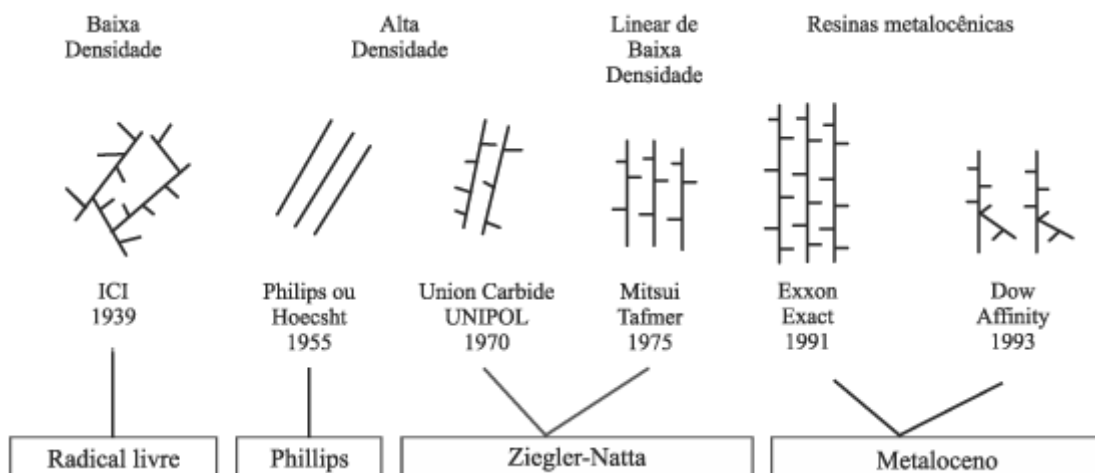
O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos [11].

A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha [17].

A empresa nacional Politeño produz um PELBD pelo processo em solução, para moldagem por injeção, que apresenta fluidez e flexibilidade boas. É utilizado para injeção de tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral [29].

## 2.2 - Catalisadores utilizados nas polimerizações de etileno

A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes iniciadores e sistemas catalíticos (Figura 5). Assim, é válido ressaltar algumas diferenças e algumas características desses iniciadores e catalisadores. No início, o único polietileno produzido comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido por mecanismo de iniciação via radicais livres e cujo processo necessitava de altas pressões. Essas pressões elevadas produziam um polímero caro, e por isso, pouco disponível comercialmente. Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, o polímero foi produzido sob menores pressões e se mostrou bem menos ramificado. Em função disso, esse polietileno apresentou maior ponto de fusão do que o produzido sob altas pressões e isso o tornou mais usado comercialmente. O mecanismo de polimerização se mostrou diferente do anterior, isto é, via coordenação do monômero nos sítios ativos do catalisador. Apesar de os sistemas Ziegler-Natta serem utilizados com grande sucesso para produção de poliolefinas em escala comercial, alguns problemas e questões fundamentais não foram ainda solucionados. Como os catalisadores são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente os comportamentos químico e físico do sistema. Além disso, os catalisadores possuem sítios ativos diferentes, com diferentes estruturas e reatividades, que não são completamente caracterizados [31, 32].



**Figura 5.** Evolução da estrutura do polietileno [30]

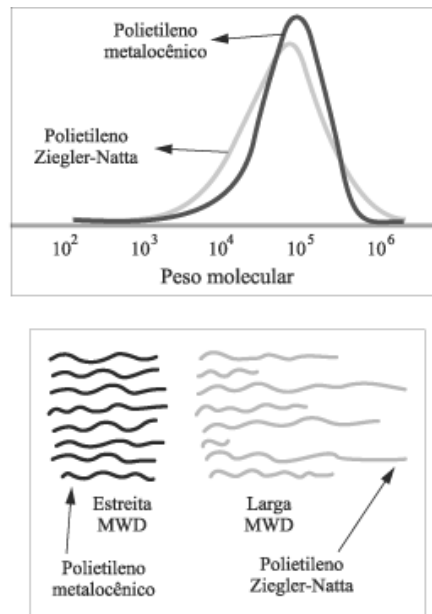
Recentemente, têm sido desenvolvidos sistemas homogêneos que, apesar de não possuírem estruturas mais simples ou melhor caracterizadas do que os sistemas heterogêneos, oferecem a grande vantagem de atuar em solução. Os metallocenos são considerados o mais importante desenvolvimento em tecnologia de catalisadores desde a descoberta dos sistemas Ziegler-Natta. A principal razão para a intensa atividade nessa área é que, comparada à tecnologia Ziegler-Natta convencional, os metallocenos oferecem algumas vantagens significativas de processo: são mais econômicos e mais eficientes, ou seja, são mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais, como mostrado na Tabela 8 [31-33].

**Tabela 8.** Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e os metallocênicos

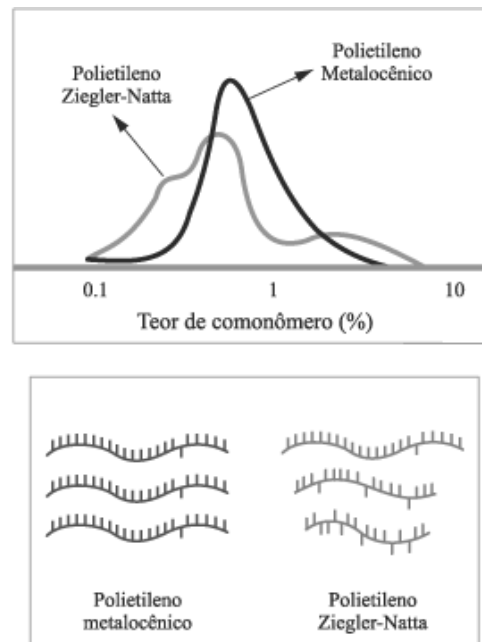
<b>Características</b>	<b>Ziegler-Natta</b>	<b>Metallocenos</b>
Sítios ativos	Diferentes	Idênticos
Sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo ou suportado
Co-catalisador	Alquilalumínio	MAO ou ânions não-coordenantes
Distribuição de peso molecular	Larga	Estreita
Distribuição de comonômero	Não-uniforme	Uniforme

A superioridade dos catalisadores à base de metallocenos está associada à sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido, em especial com relação à distribuição de peso molecular (Figura 6), ao tamanho das ramificações e à incorporação de comonômero (teor e distribuição composicional) para a produção de copolímeros (Figura 7). Na verdade, esses sistemas solúveis são considerados catalisadores de sítio único, ou seja, os sítios ativos são

equivalentes em reatividade. Essas características permitem o maior controle das propriedades físicas do produto final [33, 34].



**Figura 6.** Comparação entre a distribuição de peso molecular de polietileno (MWD) produzido por catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta [35]



**Figura 7.** Teor (A) e distribuição (B) de comonômeros incorporados nas cadeias de polietileno produzido por catalisadores metalocênico e Ziegler-Natta [35]

Uma distribuição de peso molecular (MWD) mais larga propicia um aumento na tenacidade e um aumento na resistência ao impacto.

Na Figura 7, pode-se observar a incorporação alta e uniforme de comonômeros no polietileno produzido via catalisador metalocênico. A distribuição uniforme de comonômeros melhora as propriedades ópticas do material [35].

Os copolímeros obtidos por catalisadores metalocênicos, principalmente os de etileno e  $\alpha$ -olefinas superiores, têm despertado interesses científico e industrial. As copolimerizações com esses sistemas apresentam maior velocidade de propagação do que as homopolimerizações. Esses copolímeros têm uma estreita distribuição de peso molecular e uma microestrutura bem definida, onde o teor e a distribuição composicional do comonômero podem ser controlados. Como apresentado vastamente na literatura, uma ampla faixa de produtos à base de etileno é obtida por meio de catalisadores metalocênicos. Esses produtos englobam polietileno linear de baixa densidade e de ultra-baixa densidade. Os filmes de PELBD obtidos com os catalisadores metalocênicos, em relação aos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta convencionais, apresentam uma resistência ao rasgo de 2 a 4 vezes superior, resistência ao impacto 4 vezes superior e melhores características de processamento [30, 36, 37].

Sendo assim, os materiais poliméricos obtidos a partir dos catalisadores metalocênicos apresentam propriedades especiais com estruturas diferenciadas em relação aos polímeros obtidos por sistemas catalíticos convencionais. A utilização desses novos catalisadores, associada ao processo de polimerização, possibilita o surgimento de muitos produtos de polietileno com propriedades diferenciadas. A importância relativa dessas resinas é função de sua aplicação; e o seu sucesso mercadológico é resultante de um balanço entre propriedades e custo.

### **2.3 - Nanocompósitos de Polietileno-argila**

Os nanocompósitos poliméricos consistem de um material polimérico (termoplástico, termorrígido ou elastômero) e de um material de reforço em que pelo menos uma das suas dimensões esteja em escala nanométrica, na faixa de 1 a 100 nanômetros. Os nanocompósitos poliméricos (PN) podem apresentar melhores propriedades de resistência à chama, de barreira e mecânica. Muitos fatores podem influenciar nas propriedades dos PN como: o método de preparação, a morfologia,

os tipos de nanopartículas empregadas e os tratamentos utilizados, além das propriedades inerentes a matriz (cristalinidade, massa molar, entre outros). As desvantagens encontradas na preparação destes materiais são: ganho de viscosidade (o que limita o processamento), a dificuldade de dispersão das nanocargas e sedimentação [38].

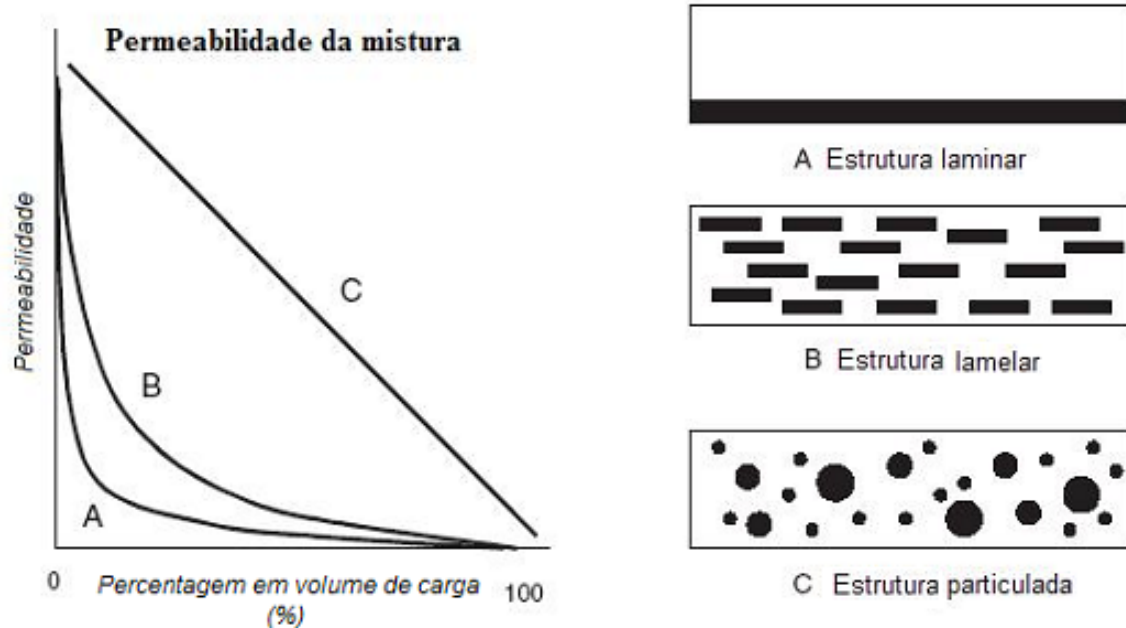
Apesar da história dos nanocompósitos polímero/argila ter o seu início antes de 1980, considera-se como marco inicial o trabalho de pesquisa do grupo da Toyota no processo de esfoliação de argila em Nylon 6, no final dos anos 80 e começo dos anos 90. Este trabalho demonstrou um significativo aprimoramento nas propriedades dos polímeros reforçados por argila em escala nanométrica. Atualmente, este desenvolvimento tem se estendido para todos os polímeros, como polipropileno, polietileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila), copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, poli(metacrilato de metila), poli(tereftalato de etileno), copolímero de etileno-acetato de vinila, poliacrilonitrila, policarbonato, poli(óxido de etileno), resina épxi, poliimida, resina fenólica, policaprolactona, poliuretano e borrachas, entre outros [39].

No segmento industrial de embalagens, observa-se que a utilização de nanocompósitos poliméricos em substituição aos materiais convencionais tem provocado a melhoria das propriedades de barreira, com o aumento da tortuosidade na trajetória de difusão. Da mesma maneira que ocorre com as misturas, esta melhoria de propriedades torna-se dependente da morfologia (Figura 8). O uso de partículas pequenas, tipicamente de dimensões entre 100 -1000 x 1 nm, e de níveis moderados de cargas, levam a transparência do material. As melhorias na propriedade de barreira podem chegar a um fator de 50 ou mais com altas razões de aspecto das cargas.

Grandes empresas têm desenvolvido ou produzido, em escala industrial, materiais nanocompósitos para embalagens: Nanocor, TetraPak, DuPont e Eastman; Ube, Allied Signal, Bayer e EMS Chemie; ICI e PPG. Em comparação aos polímeros puros, o crescimento nas propriedades de barreira por um fator entre 2 e 20 é alcançado para níveis de 1 a 5% de carga [40].

Em termos de propriedades mecânicas, os nanocompósitos poliméricos apresentam melhor caráter de reforço se comparados aos compósitos convencionais à uma estreita faixa de adição de carga. Fornes e Paul [41] mostraram que os nanocompósitos de Nylon 6 e argila apresentam maior módulo de Young em

comparação aos compósitos de Nylon 6 e fibra de vidro em carregamentos de até 10% em peso. Entretanto, o progresso dos nanocompósitos ainda não representa um impacto significativo no mercado de compósitos reforçados por fibra de vidro de alto desempenho.

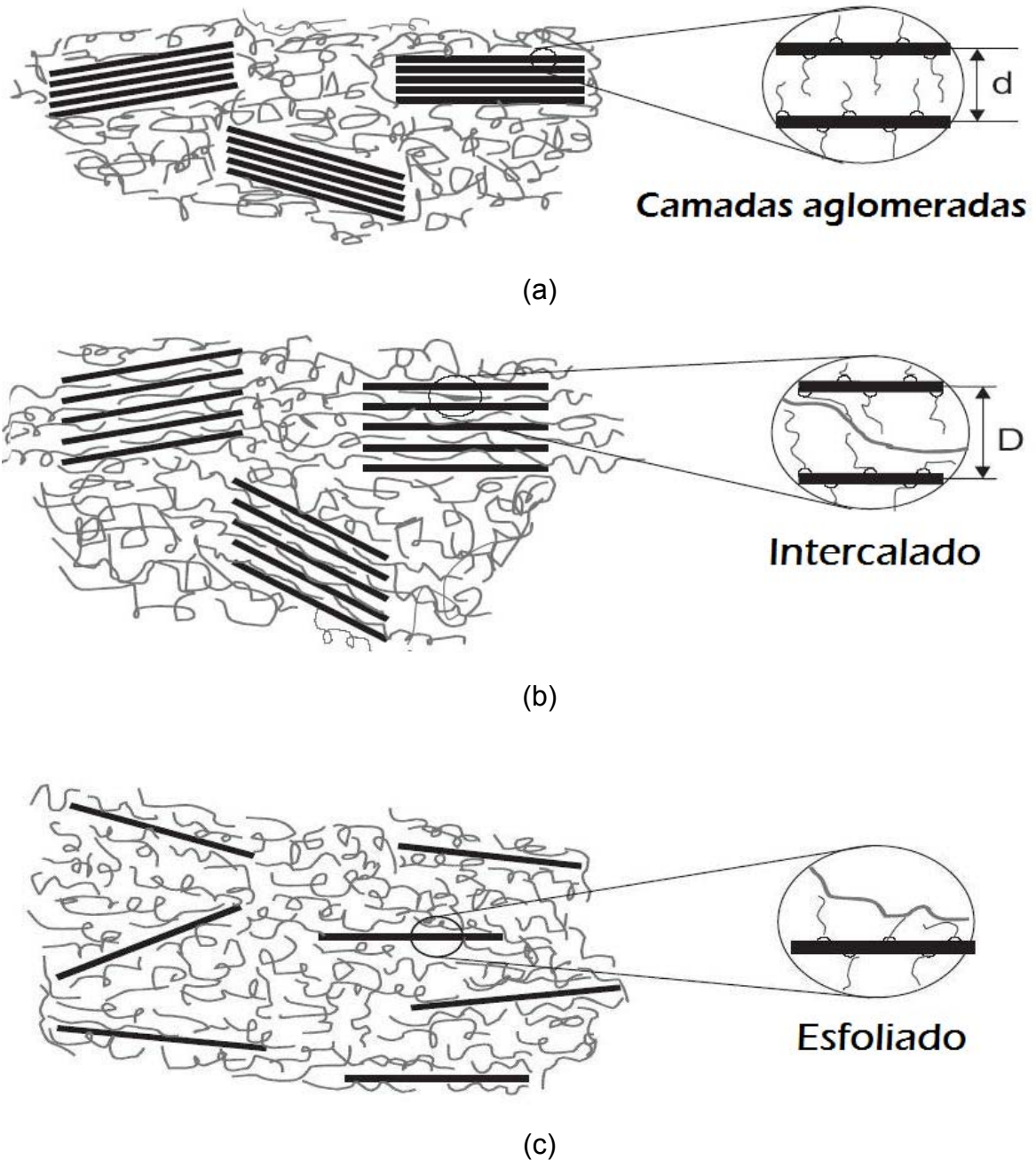


**Figura 8.** Ilustração esquemática da permeabilidade de misturas como função da morfologia [40]

Dependendo das forças de interação interfaciais entre matriz polimérica e o silicato (modificado ou não), três diferentes tipos de nanocompósitos podem ser termodinamicamente obtidos: nanocompósito intercalado, o qual a inserção da matriz polimérica na camada de silicato ocorre em modelo cristalográfico regular, independentemente da razão argila/polímero; nanocompósito floculado, conceitualmente similar ao nanocompósito intercalado, entretanto, as camadas de argila se encontram agregadas devido às interações entre as superfícies hidroxiladas dos silicatos; e os nanocompósitos esfoliados, cujas camadas individuais de argila se encontram separadas numa matriz polimérica contínua por uma distância média que depende da adição de carga. Usualmente, o conteúdo de



argila em um nanocompósito esfoliado é muito menor do que em um nanocompósito intercalado [42]. A Figura 9 mostra as possíveis estruturas de nanocompósitos que podem ser obtidas [38].



**Figura 9.** Possíveis estruturas de nanocompósitos poliméricos: (a), sem dispersão das camadas de argila na matriz (compósito convencional), (b) nanocompósito intercalado e (c), nanocompósito esfoliado [38]

O desafio na preparação de nanocompósitos poliméricos, especialmente de poliolefinas, é a questão da dispersão das nanopartículas inorgânicas (hidrofilicas) na matriz orgânica (hidrofóbica). As nanopartículas apresentam grupamentos hidroxila compatíveis somente com polímeros contendo grupamentos funcionais polares. A troca dos cátions situados entre as camadas por cátions orgânicos contendo sequências carbônicas, permite uma modificação na estrutura do silicato, além de uma diminuição da energia superficial das argilas de maneira a possibilitar que monômeros ou polímeros no estado fundido possam ser intercalados por entre as camadas [43, 44].

As técnicas de preparação de nanocompósitos estão classificadas em três grupos principais, de acordo com os materiais de origem e com as técnicas de processamento [42, 44]:

1. Polimerização in-situ. Neste processo, as camadas de silicatos são inchadas no monômero líquido ou na solução contendo o monômero, de maneira que a polimerização ocorra entre as camadas intercaladas de argila. A polimerização pode ser iniciada por calor, radiação, por difusão de um iniciador apropriado ou por um iniciador orgânico, ou catalisador fixado por troca catiônica nas interlamelas antes da etapa de inchamento.
2. Intercalação do polímero em solução. O processo em solução freqüentemente requer a dissolução da resina em um solvente orgânico seguida de intercalação por entre as camadas da argila. Este método não é muito praticável para produção em larga escala. Por este método, a intercalação ocorre em apenas alguns pares polímero/solvente.
3. Composição no estado fundido. Envolve a mistura de argila e polímero no estado fundido. A separação das camadas, especialmente a esfoliação, depende das interações favoráveis entre o polímero e argila, e uma subsequente redução de energia do sistema. É necessário que a argila mineral seja previamente tratada com um cátion orgânico, como íons alquilamônio, para que as camadas de silicato atinjam uma dispersão nanométrica. Esta etapa de organo-modificação deve ser realizada

separadamente do processo de fusão, na extrusora. O cisalhamento apenas não é suficiente para promover a nanodispersão, mas uma energia livre global negativa precisa ser obtida do balanço entálpico e entrópico. A entropia decresce com a intercalação da matriz entre as camadas de silicato, mas este fator deve ser balanceado por uma contribuição entálpica favorável entre o polímero e argila.

Acredita-se que as camadas de argila aumentam as propriedades de barreira, pela formação de um “labirinto” ou “caminho tortuoso”, devido à dispersão dos silicatos, retardando a difusão das moléculas de gás pela matriz polimérica [45,46].

Em polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas são consideradas impermeáveis às moléculas penetrantes, as quais se difundem e absorvem somente nas regiões amorfas. Considera-se que a fase amorfa apresenta a mesma sorção específica, independentemente da extensão da cristalinidade. Com o aumento do grau de cristalinidade, há um decréscimo da sorção, devido à redução da fase amorfa e do aumento de uma trajetória mais tortuosa para a difusão das moléculas, que precisam ultrapassar os cristalitos impermeáveis. O nanocompósito é um sistema multi-fásico em que a coexistência de fases de diferentes processos de sorção e difusão, causa uma complexidade no fenômeno de transporte. De fato, a montmorilonita pode provocar uma adsorção superficial, além de específicas interações com alguns solventes. Espera-se que a presença de silicatos cause um decréscimo de permeabilidade devido ao aumento da tortuosidade das moléculas penetrantes, que precisam ultrapassar as camadas da argila impenetráveis.

## **2.4 – Nanocompósitos por extrusão**

Dois processos precisam ser detalhados para compreensão deste trabalho. O primeiro processo é o de transformação do polímero (resina) em filme, conhecido como extrusão. O segundo é a incorporação da argila no polietileno, que possui como finalidade aumentar a barreira aos gases e as propriedades mecânicas dos filmes obtidos, entre outras finalidades.

O processo de transformação de um termoplástico, como o do polietileno, por exemplo, consiste em forçar o material (resina) com o auxílio de uma rosca sem fim, através de um conjunto rosca/cilindro até a abertura da matriz.

O cilindro da extrusora, também conhecido como barril, tem acabamento interno de aço especial, para resistir às forças de cisalhamento do polímero e deve ser dotado de sistemas de aquecimento e resfriamento.

A extrusora possui um sistema de controle de temperatura, composto de termopares dispostos ao longo do barril. A rosca é normalmente acionada por um motor de velocidade variável, através de uma unidade de engrenagens redutoras.

A resina totalmente fundida é forçada a passar por uma placa, que sustenta um conjunto de telas de aço, cujas funções são evitar a passagem de contaminantes para a matriz e criar uma contra-pressão, estabilizando o fluxo de material, sendo esta segunda função a principal.

O processo necessita de temperatura, pressão e trabalho mecânico adequados, sendo que em condições bem equilibradas ocorre a fusão da resina para alimentar a matriz.

A resina é colocada no funil alimentador e através da rosca sem fim é transportada para o interior do cilindro aquecido, onde atravessa o sistema de filtragem e segue para uma matriz específica para, então, tomar a forma do produto final, filme, placa, perfil, tubo, revestimento, moldado por injeção ou sopro, etc. No presente caso o produto final é o filme de polietileno.

### 3 –OBJETIVOS

A presente Dissertação de Mestrado desenvolvida teve como objetivo estudar as várias formas de incorporação de argila organofílica comercial no polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) e também em matrizes de polietileno maleatado comercial. Estes polietilenos são largamente usados nas indústrias transformadoras de termoplásticos, nas quais as resinas são convertidas em filmes através do processo de extrusão. Para efeito de comparação, foi empregada também uma argila sódica em mistura com PELBD.

### 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - Materiais

- **Argila A: Argila organofílica Cloisite 10A (modificada com cloreto de dimetil, diHT amônico, onde HT = C18 (65%)-C16 (30%) – C14 (5%))**, procedência: EUA; usada como recebida.
- **Argila B: Argila sódica Brasgel PBS-50**, procedência Bentonit União Nordeste, Brasil; usada como recebida.
- **Resina de polietileno comercial (PELBD - octeno)**. Procedência: Dow Chemical, Argentina; usada como recebida, aditivada com agentes antibloqueio e deslizante (erucamida).
- **Resina de polietileno maleatado comercial A**. Procedência: Dow Chemical, Argentina; usada como recebida.
- **Resina de polietileno maleatado comercial B (com maior teor de anidrido maleico)**. Procedência: Dow Chemical, Argentina; usada como recebida.

#### 4.2 - Equipamentos

Os principais equipamentos que foram utilizados nessa Dissertação pertencem a Tecnoval Indústria de Plásticos Ltda, e estão relacionados a seguir:

- Extrusora mono-roasca Rulli modelo Standad, de 3 camadas, roscas de 50 mm de diâmetro e matriz de 200 mm de diâmetro;
- Extrusora dupla-roasca Miotto; Modelo= M-85; Aditive Ltda.
- Espessímetro: Marca: Mitutoyo; Modelo: 543-252;
- Medidor de Coeficiente de Atrito (COF): Marca: DSM; Modelo:COF – 3;
- Medidor de Rasgo Elmendorf: Marca: Regmed; Modelo: ED-3200;
- Máquina de Solda para teste de tração: Marca: DSM; Modelo: TSX-300;
- Máquina Universal de Ensaio de tração: Marca: Regmed; Modelo: PU-2;
- Medidor de Permeabilidade de Oxigênio Oxitran: Marca: Mocon; Modelo: 2/21;
- Medidor de Permeabilidade de Vapor de Água Permatran-w: Marca: Mocon; Modelo: 3/33 (MG).
- Difratorômetro de raios-X - Rigaku, modelo Miniflex do IMA-UFRJ

### **4.3 – Métodos**

#### **4.3.1 - Preparo dos filmes**

Para a produção das amostras foi utilizada uma co-extrusora mono-roasca Rulli de 3 camadas, com dosador automático e rosca de duplo filete nas 3 camadas, o que facilita a homogeneização do material. A co-extrusora possuía uma matriz de 200 mm de diâmetro, com abertura da matriz de 1,6 mm (Figura 10).



(a)



(b)

Figura 10: Imagem da co-extrusora mono-roscas Rulli de 3 camadas (a) e da matriz da extrusora (b) empregadas nesse trabalho

As misturas de polietilenos e argilas foram realizadas através de um dosador automático, onde os filmes eram misturados em um recipiente de 200 L e, posteriormente, sugados pelo dosador automático conforme as porcentagens requeridas. O dosador encaminha o material até a rosca correspondente a primeira camada. Cada rosca possui um dosador, uma vez que cada camada possui uma composição diferente: as camadas externas eram sempre constituídas de polietileno do tipo PELBD e a interna continha o compósito de PELBD ou PE maleatado com 2% de argila (amostra 1 a 6). Depois do processo de homogeneização na rosca, o material era carregado até o cabeçote da extrusora onde irá formar a bolha soprada. A bolha, depois de passar pelo puxador e ser bobinada, forma o filme que está pronto para ser analisado. As condições de processo estão colocadas no Anexo 2.

As amostras 7 e 8 foram preparadas de modo diferente das demais. Empregou-se, nesses casos, dois tipos de PE maleatados (com diferentes teores de anidrido maleico) e as amostras foram homogeneizadas em uma extrusora de dupla-rosca onde a homogeneização deve ser bem mais efetiva. Portanto, 5% da argila organofílica foi misturada com cada PE maleatado, formando dois concentrados e os mesmos foram adicionados na extrusora mono-rosca para formar a camada interna do filme tricamada, na proporção de 5% de cada concentrado e o restante do mesmo PE maleatado.

As telas colocadas ao final da extrusora mono-rosca foram variadas na preparação das diferentes amostras, objetivando melhorar a homogeneização na camada interna. Foram empregadas telas de 20, 40 e 100 meshs, dispostas de acordo o descrito na Tabela 9.

A Tabela 9 mostra as diferentes composições dos filmes preparados (amostra 1 a 8).



Tabela 9: Composição e condição de processo para os filmes preparados

<b>Amostra 1 (Padrão) – sem argila</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PELBD - 100%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
Telas : 20 / 40 / 100 / 40		
<b>Amostra 2</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PELBD - 98%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
	<b>Argila A - 2%</b>	
Telas : 20 / 40 / 100 / 40		
<b>Amostra 3</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PE maleatado A - 98%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
	<b>Argila A - 2%</b>	
Telas : 20 / 40 / 100 / 40		
<b>Amostra 4</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PE maleatado B - 98%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
	<b>Argila A - 2%</b>	
Telas : 20 / 40 / 100 / 100 / 100		
<b>Amostra 5</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PELBD - 98%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
	<b>Argila A - 2%</b>	
Telas : 20 / 40 / 100 / 100 / 100		
<b>Amostra 6</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PELBD - 99%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
	<b>Argila B - 1%</b>	
Telas : 20 / 40 / 100 / 40		
<b>Amostra 7</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PE maleatado A - 95%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
<b>Argila A + PE - 5 % (dupla-rosca)</b>		
Telas : 20 / 40 / 100 / 100 / 40		
<b>Amostra 8</b>		
<b>Camada A: 35%</b>	<b>Camada B: 30%</b>	<b>Camada C: 35%</b>
<b>PELBD - 100%</b>	<b>PE maleatado B - 95%</b>	<b>PELBD - 100%</b>
<b>Argila A + PE - 5 % (dupla-rosca)</b>		
Telas : 20 / 40 / 100 / 100 / 40		

Todas as percentagens são em peso; Telas em mesh

Argila A = organofílica; Argila B = sódica

Teor de PE Maleatado B > A

### 4.3.2- Caracterização dos filmes obtidos

#### 4.3.2.1 -Medida da Espessura dos Filmes após a Extrusão

Para as medidas de espessuras dos filmes produzidos foi usado um micrômetro da marca Mitutoyo (Figura 11). Foram realizadas pelo menos 10 medidas de espessura ao longo dos filmes preparados e a média foi considerada.

Esse parâmetro é muito importante, pois todas as propriedades mecânicas são influenciadas pela espessura dos filmes. Procurou-se preparar filmes com espessura total das três camadas de 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 11:** Aparelho utilizado para medir espessura

#### 4.3.2.2 - Avaliação das Propriedades do Coeficiente de Atrito (COF)

Foi utilizada a norma ASTM: D-1894 para a obtenção do coeficiente de atrito das amostras obtidas. Para tal, foram empregados corpos de prova com as seguintes dimensões: largura: 75 mm / comprimento: 200 mm / altura 3 mm.

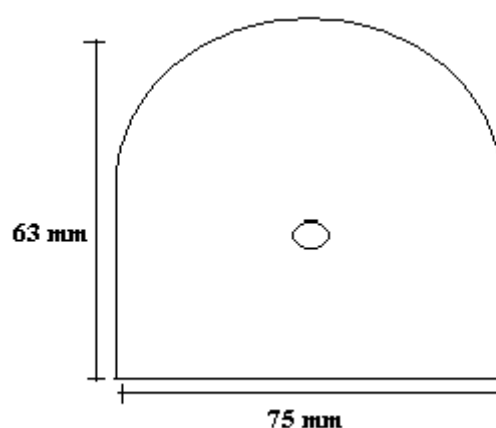
O teste foi realizado em condições temperatura constante de  $25 \pm 2$  °C. As amostras foram colocadas no medidor de COF (Figura 12) para efetuar a medida. O resultado final foi a média dos valores obtidos em três corpos de prova de cada amostra.



Figura 12: Medidor de Coeficiente de Atrito

#### 4.3.2.3 -Avaliação das Propriedades de Rasgo Elmendorf

O método empregado para o teste de resistência ao rasgo foi de acordo com a Norma ASTM D-1922. O corpo de prova foi cortado a partir dos filmes obtidos, no formato da Figura 13, conforme a norma recomenda.



**Figura 13:** Formato do Corpo de Prova para o Teste de Resistência ao Rasgo

As condições do teste foram com descrito a seguir:

- Pêndulo com peso de 3.200 g;
- Temperatura ambiente de  $25 \pm 2$  °C.

Foram realizados 20 testes por amostra para a obtenção dos resultados, sendo que 10 testes foram realizados na direção de máquina (DM), que é a direção de orientação das macromoléculas na bolha formada após a extrusão, e 10 na direção transversal (DT), que representa as forças de interação física intermolecular. Os valores reportados correspondem à média dos valores obtidos, em unidade de grama-força.

A Figura 14 ilustra a máquina utilizada para o teste de rasgo empregada neste trabalho.



**Figura 14:** Máquina Utilizada para as Medidas de Resistência ao Rasgo

#### **4.3.2.4 -Avaliação das Propriedades de Tração, Deformação e Módulo Secante**

Para a realização do ensaio na Máquina Universal PU-2, foi empregada a norma ASTM D-882, obtendo-se os valores de resistência à tração (ou tensão na ruptura), à deformação (ou alongamento na ruptura) e o módulo secante a 2 % de deformação, na unidade Kgf. Da mesma forma que no teste de rasgo, foram empregados 10 corpos de prova, cortados em guilhotina, na direção de máquina (DM) e 10 corpos cortados na direção transversal (DT). Todos os corpos de prova tiveram suas dimensões padronizadas e foram considerados com área constante.

Cada corpo de prova possuía as seguintes dimensões: largura: 25 mm / comprimento: 50 mm. A velocidade de deslocamento da garra foi de 500 mm/min, conforme recomendação da norma. Os testes foram realizados em temperatura de  $25 \pm 2$  °C. A Figura 15 mostra a foto da Máquina Universal de Tração utilizada.



**Figura 15:** Máquina Universal de Tração

#### **4.3.2.5 -Teste de Força de Solda (DM e DT)**

Para o teste de solda, foi utilizada uma máquina de solda modelo TSX 300. Os corpos de prova empregados para este teste possuem as mesmas dimensões dos corpos de tração mencionados anteriormente, sendo que são dobrados longitudinalmente e soldados em várias temperaturas para se avaliar em qual temperatura o material resistirá à tração. Depois de soldados, foram realizados os testes de tração na Máquina Universal PU-2 para se verificar a tensão de ruptura da solda (Kgf). Foram também avaliados os resultados de 10 corpos de prova para cada amostra e para cada direção de corte (DM e DT).



A pressão empregada para soldar os corpos de prova dos filmes preparados foi de 90 Kgf em 0,5 segundo. As temperaturas de solda foram variadas de 170 °C até no máximo 200° C, tendo-se variado 10° C em dada amostra.

A Figura 16 apresenta a foto do aparelho de solda empregado neste trabalho.



**Figura 16:** Máquina Utilizada para as Medidas de Força de Solda

#### 4.3.2.6 -Medida da Permeabilidade à Oxigênio

Para a medida de barreira à oxigênio dos filmes foi utilizado um medidor de permeabilidade de oxigênio Oxitran: Marca: Mocon; Modelo: 2/21 (Figura 17).

A umidade relativa empregada foi de 0% e temperatura de  $25 \pm 2$  °C.



**Figura 17:** Aparelho Utilizado na Medida de Barreira à Oxigênio

#### **4.3.2.7 -Medida da Permeabilidade a Vapor de Água**

Para a medida de barreira a vapor dos filmes foi utilizado um medidor de permeabilidade de vapor de água Permatran-w: Marca: Mocon; Modelo: 3/33 (MG) (Figura 18). A umidade relativa empregada no teste foi de 0% e temperatura de  $25 \pm 2$  °C.





**Figura 18:** Aparelho utilizado Barreira a vapor d'Água

#### 4.3.2.8 – Difractometria de raios-X

As amostras da argila organofílica (pó) e dos filmes preparados foram analisadas no difratômetro de raios-X marca Rigaku – modelo Miniflex, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi feita na faixa de  $2\theta$  de  $1^\circ$  a  $10^\circ$ , com velocidade do goniômetro de  $0,05^\circ/\text{min}$ . A radiação utilizada foi a de  $\text{Cu}_{K\alpha}$  de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

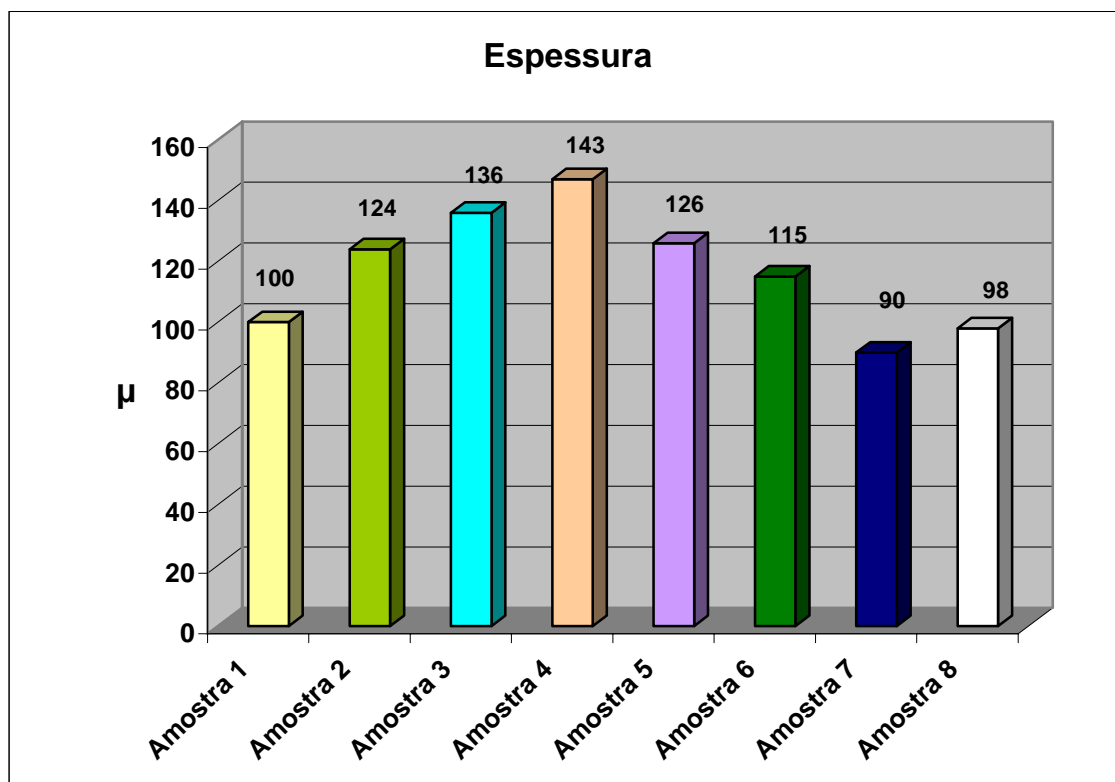
As amostras de 1 a 6 foram preparadas em extrusora mono-rosca, tendo-se verificado a presença de agregados nos filmes que continham argilas, em todas as condições empregadas (amostras de 2 a 6). Uma menor concentração de géis foi evidenciada nos filmes que continham PE maleatado A (amostra 3) ou B (amostra

4). Isto mostra que houve deficiência na homogeneização dos filmes, principalmente aqueles que continham a camada interna de PELBD com argila. Portanto, os filmes com a matriz de PE maleatado, tanto A como B (com maior teor de anidrido maleico), apresentaram igualmente menores teores de agregados de partículas de argila, mostrando que a compatibilidade com a argila organofílica aumenta nos polietilenos maleatados. Notou-se também que, com a argila sódica, a quantidade de géis foi maior, conforme o esperado, uma vez que ela não está modificada organicamente, sendo mais incompatível com a matriz polimérica. A aparência dos filmes obtidos foi apresentada no Anexo 1.

Assim, houve a necessidade de se preparar concentrados de polietileno maleatado e argila (5% em peso) em extrusora de dupla-rosca, de forma a melhorar a compatibilidade entre os dois materiais. Para tal, foram escolhidos os dois polietilenos maleatados A e B (maior teor de anidrido maleico) e a argila organofílica A. Esse material concentrado foi então diluído com os respectivos PE maleatados na proporção de 5% de concentrado para 95% de PE maleatado, para a formação da camada interna dos filmes, constituindo-se nas amostras 7 (PE maleatado A) e 8 (PE maleatado B). As camadas externas eram, como nos outros filmes, constituídas de PELBD, formando o filme tricamada. Nota-se que o teor de argila no material da camada interna era de apenas 0,25% no filme final.

Após preparados os filmes das amostras 7 e 8, verificou-se que não houve a formação de agregados de argila, portanto a incorporação da argila no PE em uma extrusora de dupla-rosca foi mais efetiva. Foi verificado também que a transparências e brilho dos filmes em questão foram superiores quando comparadas as amostras 2 a 6.

A Figura 19 ilustra a variação das espessuras dos filmes tricamada, de acordo com a amostra produzida.



**Figura 19: Espessuras dos filmes preparados (em microns)**

Os resultados mostram que aparentemente houve variação considerável na espessura total dos filmes obtidos. Na verdade, isso se deve à dificuldade em medir a espessura dos filmes causada pela presença de agregados de argila em sua superfície.

## 5.1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 5.1.1 – Resistência ao Rasgo

A Tabela 10 mostra os resultados de resistência ao rasgo das amostras preparadas. A Figura 20 ilustra a variação da resistência ao rasgo de acordo com as amostras dos filmes produzidos. Foi verificado que a amostra 2, quando comparada ao padrão sem argila (amostra 1), apresentou aproximadamente a mesma resistência ao rasgo na direção de máquina (DM - Figura 20a), e a amostra 5 teve um ligeiro aumento dessa propriedade. Por outro lado, as demais amostras tiveram um decréscimo na resistência ao rasgo. Tal fato pode ser explicado pela

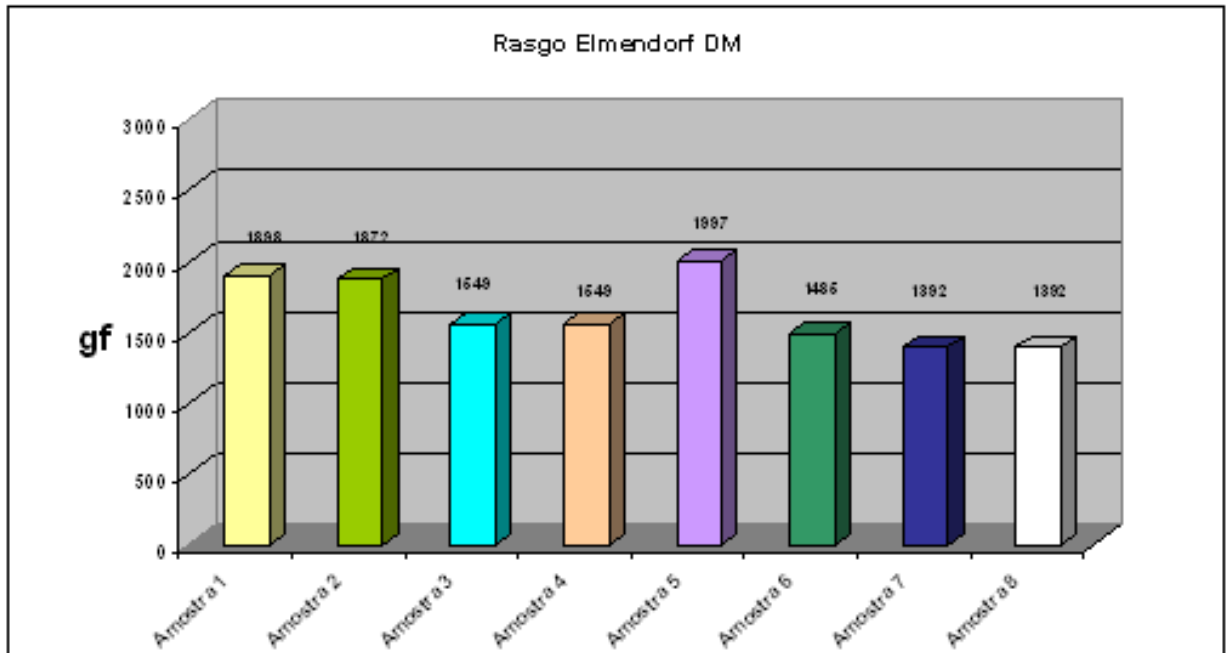
substituição de PELBD nas amostras 2 e 5 pelo PE maleatado, que é um material que possui menor resistência ao rasgo, resultando em filmes mais fracos. Na amostra 5, que foi preparada utilizando mais tela na saída da extrusora, ou seja, ocasionando maior cisalhamento, provavelmente ocorreu melhor incorporação da argila no PE, o que proporcionou um pequeno aumento da propriedade de resistência ao rasgo.

Foi constatado também que, na direção transversal (DT – Figura 20b) foi obtido um aumento na resistência ao rasgo nas amostras 4 e 5. O aumento na amostra 4 pode ser devido à presença de PE maleatado B, um material menos cristalino, enquanto que na amostra 5, pode-se levar em consideração o fato das condições de obtenção do filme terem ocasionado maior incorporação da argila no PE.

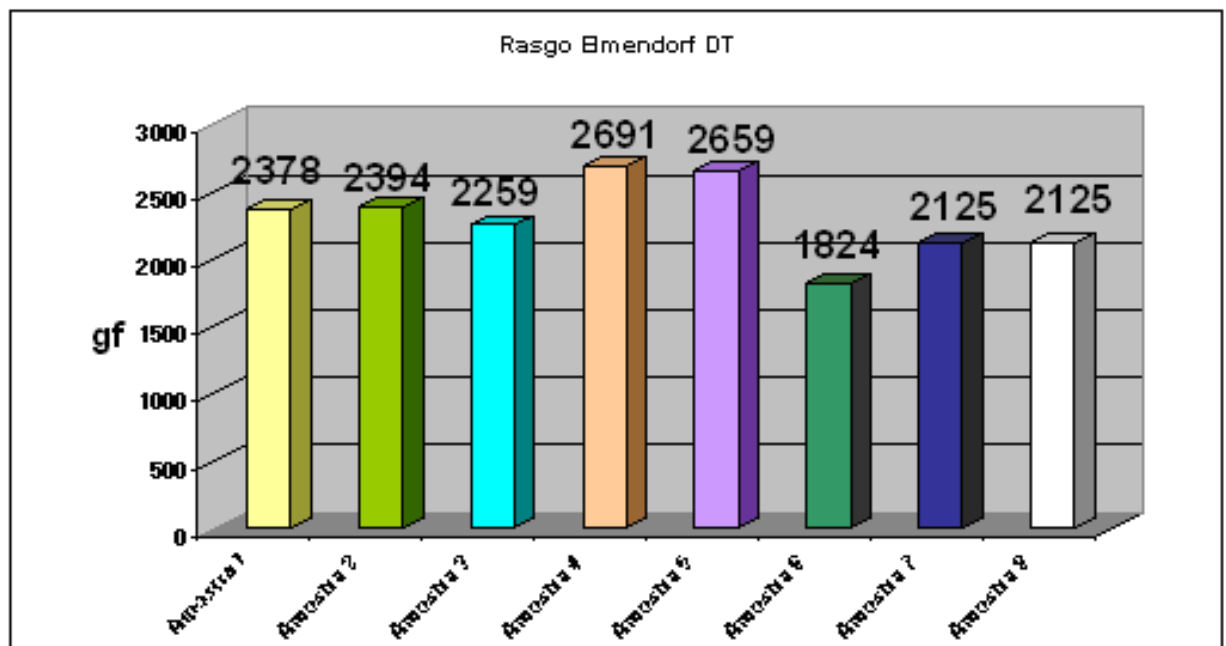
**Tabela 10:** Resultados de Resistência ao Rasgo para as Amostras

<b>Amostra</b>	<b>Rasgo (gf)</b>
<b>1</b>	<b>DM= 1898 DT= 2378</b>
<b>2</b>	<b>DM= 1872 DT= 2394</b>
<b>3</b>	<b>DM= 1549 DT= 2259</b>
<b>4</b>	<b>DM= 1549 DT= 2691</b>
<b>5</b>	<b>DM= 1997 DT= 2659</b>
<b>6</b>	<b>DM= 1485 DT= 1824</b>
<b>7</b>	<b>DM= 1392 DT= 2125</b>
<b>8</b>	<b>DM= 1392 DT= 2125</b>

DM = Direção de Máquina; DT = Direção Transversal



(a)



(b)

**Figura 20:** Resultado comparativo da Resistência ao Rasgo na Direção da Máquina (a) e na Direção Transversal (b)

### 5.1.2 –Módulo

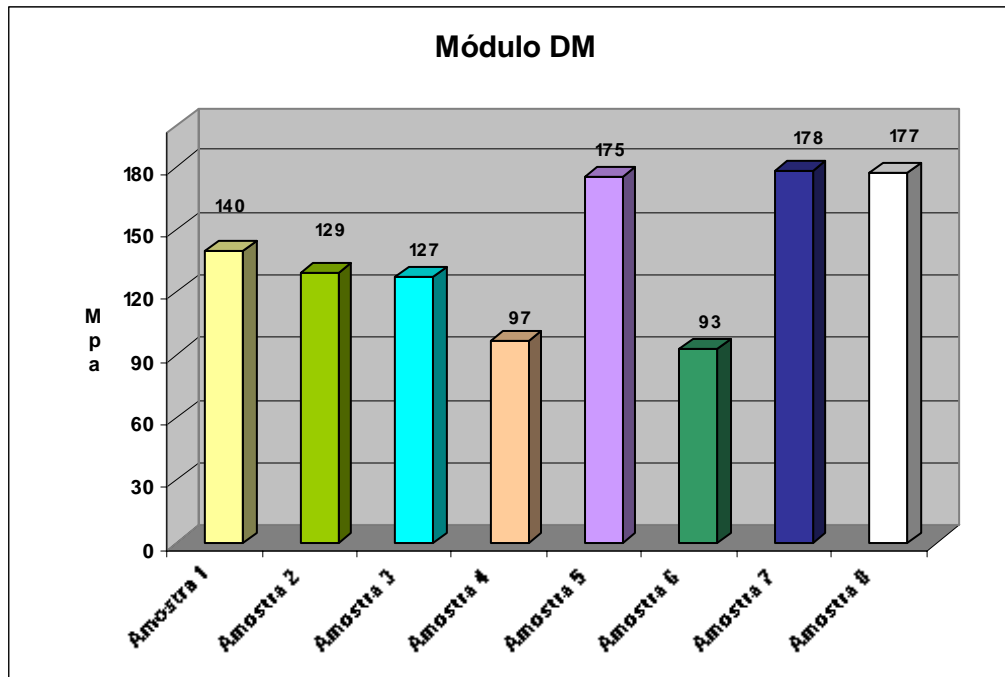
A Tabela 11 mostra os resultados de módulos das amostras preparadas (Figura 21). Foi verificado que as amostras 5, 7 e 8 tiveram um aumento significativo no módulo, tanto no sentido de máquina (DM), quanto no sentido transversal (DT). Tal resultado poderia ser esperado, pois na literatura é mencionado que uma das propriedades que a argila proporciona aos materiais poliolefinicos é um aumento significativo no módulo, ou na rigidez dos filmes, desde que haja compatibilização com a matriz polimérica. Assim, mesmo que os teores de argila nas amostras 7 e 8 sejam muito pequenos (0,25%), aparentemente, se esse material está bastante compatível com a matriz e, possivelmente intercalado, então o aumento do modulo foi significativo. Observando-se os resultados de módulo da amostra 6, que contém argila sódica, verificou-se um forte decréscimo dessa propriedade, ficando evidenciada a importância da necessidade de compatibilização entre a carga e a matriz.

Por outro lado, o fato das amostras 2 a 4 terem apresentado um decréscimo no módulo mostra a importância de maior cisalhamento na extrusão, que foi conseguido com um maior número de telas, e de se utilizar o PE maleatado na camada interna, que é um material mais fragil quando comparado ao PELBD.

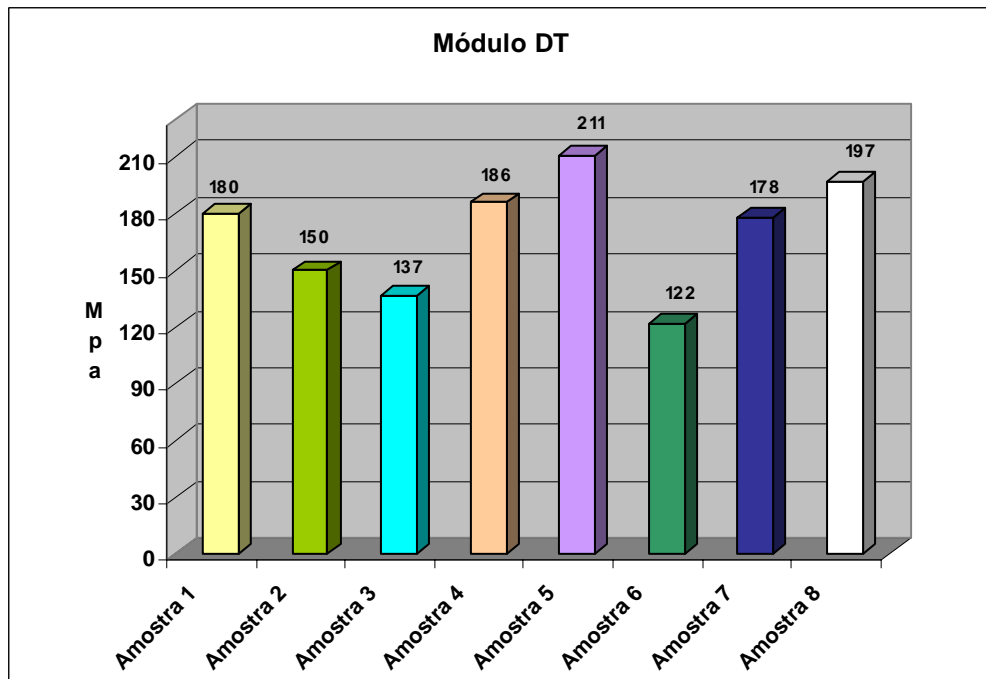
**Tabela 11:** Módulo Secante das Amostras Preparadas

<b>Amostra</b>	<b>Módulo (Mpa)</b>
<b>1</b>	<b>DM= 140 DT= 180</b>
<b>2</b>	<b>DM= 129 DT= 150</b>
<b>3</b>	<b>DM= 127 DT= 137</b>
<b>4</b>	<b>DM= 97 DT= 186</b>
<b>5</b>	<b>DM= 175 DT= 211</b>
<b>6</b>	<b>DM= 93 DT= 122</b>
<b>7</b>	<b>DM= 178 DT= 178</b>
<b>8</b>	<b>DM= 177 DT= 197</b>

DM = Direção de Máquina; DT = Direção Transversal



(a)



(b)

**Figura 20:** Comparação entre os Módulos na Direção da Máquina (a) e na Direção Transversal (b)

### 5.1.3 –Resistência à Tração

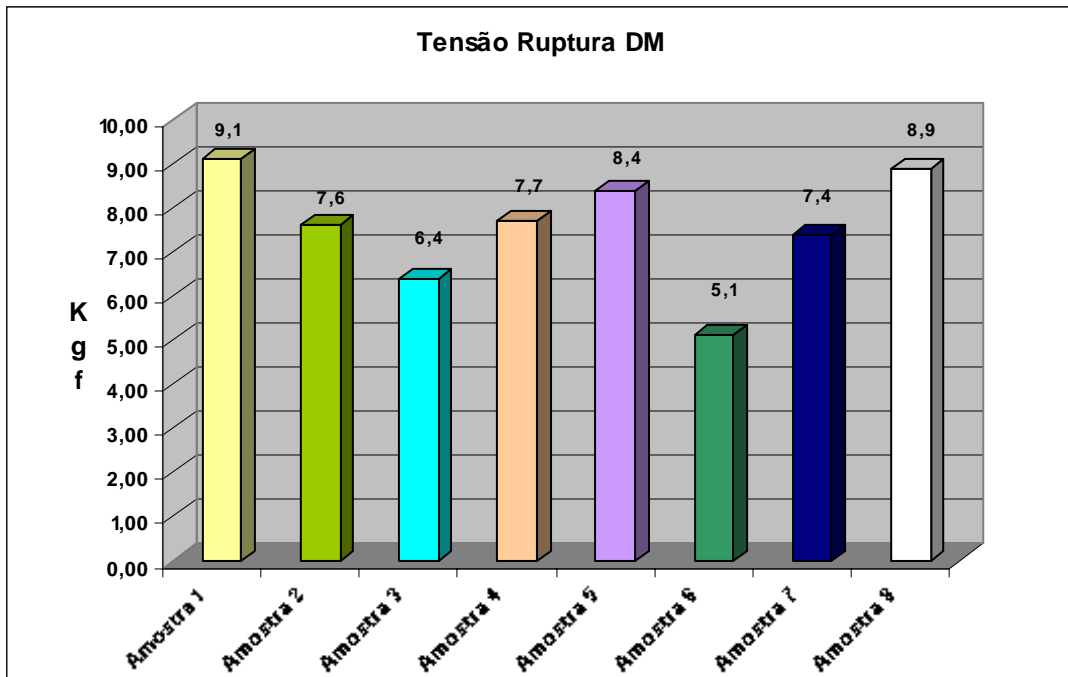
A Tabela 12 mostra os valores de resistência à tração das amostras preparadas. A Figura 22 compara a variação desta propriedade de acordo com a amostra dos filmes produzidos. Foi verificado que, mais uma vez, a amostra 6 apresentou a menor resistência à tração, tanto dos corpos de prova cortados na DM como na DT, devido à falta de compatibilização da argila sódica com a matriz polimérica. Nas amostras 2 a 7, os resultados de tração foram inferiores quando comparados ao padrão, exceto a 8, cuja resistência a tração, tanto na direção de máquina como transversal foi igual a do filme padrão, ainda que o teor de argila nesta amostra tenha sido tão pequeno. Isto mostra que, mesmo empregando um material com módulo menor que o PELBD, a incorporação da argila organofílica no PE maleatado produziu um filme tricamada com resistência à tração comparável a do PELBD. Além disso, empregando o PE maleatado com maior teor de anidrido maleico (amostra 8), a propriedade de tração foi superior a da amostra 7, com PE maleatado com menor teor.

**Tabela 12:** Tensão na Ruptura DM e DT das Amostras Preparadas

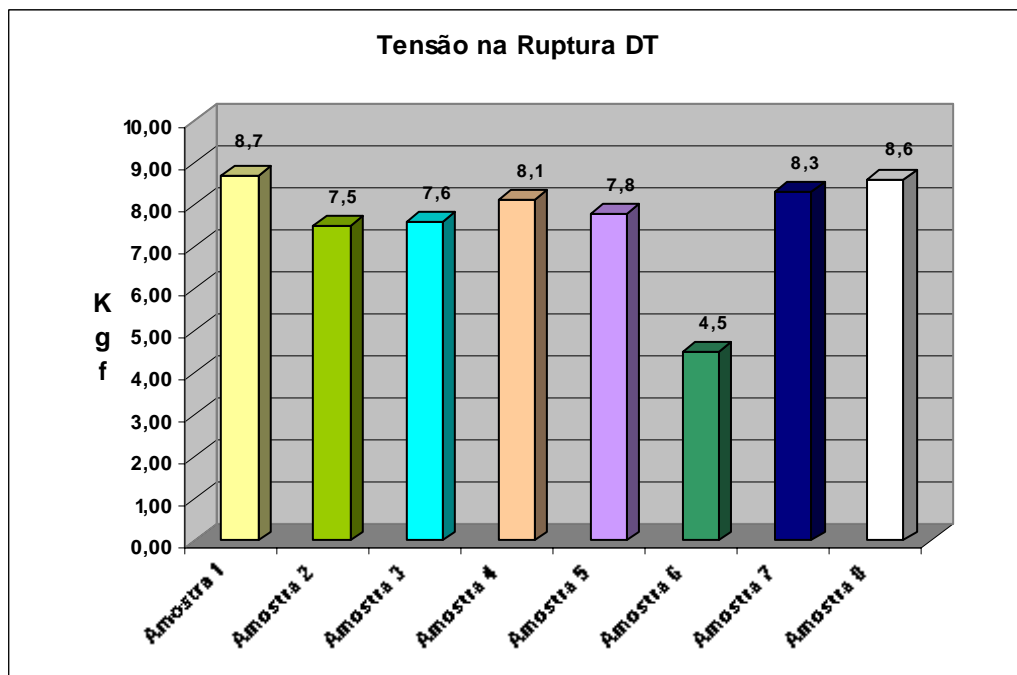
<b>Amostra</b>	<b>Tensão na Ruptura (Kgf)</b>
<b>1</b>	<b>DM= 9,1 DT= 8,7</b>
<b>2</b>	<b>DM= 7,6 DT= 7,5</b>
<b>3</b>	<b>DM= 6,4 DT= 7,6</b>
<b>4</b>	<b>DM= 7,7 DT= 8,1</b>
<b>5</b>	<b>DM= 8,4 DT= 7,8</b>
<b>6</b>	<b>DM= 5,1 DT= 4,5</b>
<b>7</b>	<b>DM= 7,4 DT= 8,3</b>
<b>8</b>	<b>DM= 8,9 DT= 8,6</b>

DM = Direção de Máquina; DT = Direção Transversal





(a)



(b)

**Figura 22:** Comparação entre as Resistências à Tração na Direção da Máquina (a) e na Direção Transversal (b)

#### 5.1.4 – Deformação na Ruptura

A Tabela 13 mostra os resultados de resistência à deformação das amostras preparadas. A Figura 23 apresenta a comparação dos resultados desta propriedade de acordo com as amostras dos filmes produzidos. Foi constatado que apenas a amostra 8 obteve um resultado com maior alongamento na ruptura na direção de máquina (DM), quando comparada à amostra padrão, mas tal diferença pode ser considerada não muito significativa.

Quando se analisa o alongamento na ruptura na direção transversal, foi verificado um aumento muito acentuado do valor obtido para a amostra 8 em relação às demais amostras, mesmo em relação à amostra 7, obtida pelo mesmo processo de preparação e que possui o mesmo teor de argila (0,25%). Tal fato pode ser explicado devido ao polietileno empregado neste caso ser o PE maleatado com maior teor de anidrido maleico, que resulta em maior interação intermolecular e aumenta as propriedades na direção transversal ao processamento.

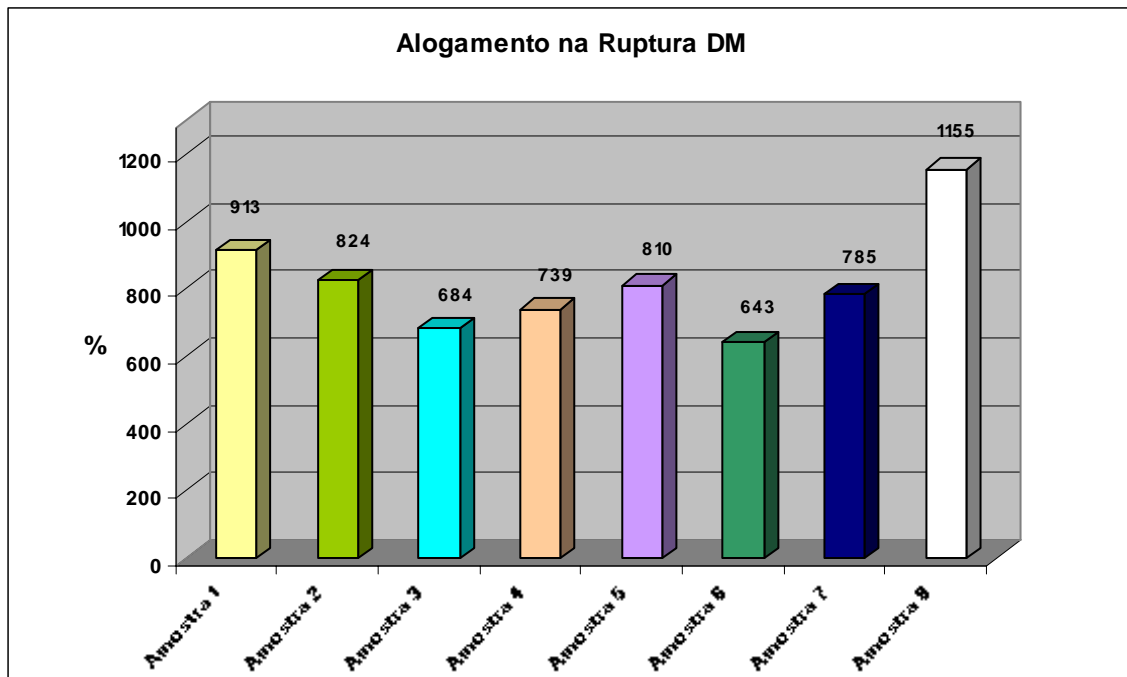
Além disso, comparando-se os resultados da amostra 4, que também utilizou o mesmo PE maleatado, observou-se que o alongamento na ruptura diminuiu em relação à amostra padrão. Isto significa que a preparação da amostra 8 em extrusora dupla-rosca promoveu maior homogeneização desse compósito, ou mesmo a formação de nanocompósito intercalado, que produziu um material com maior módulo e, ao mesmo tempo aumentou o alongamento na ruptura.

Tal resultado já foi mencionado na literatura quando ocorre a obtenção do nanocompósito, isto é, as propriedades de módulo e alongamento são aumentados simultaneamente. Neste caso, ocorre um aumento da resistência ao impacto do material, o que não pode ser conseguido quando se emprega somente o polietileno reforçado com carga convencional, pois são propriedades inversas, e assim, o aumento do módulo levaria a diminuição do alongamento na ruptura.

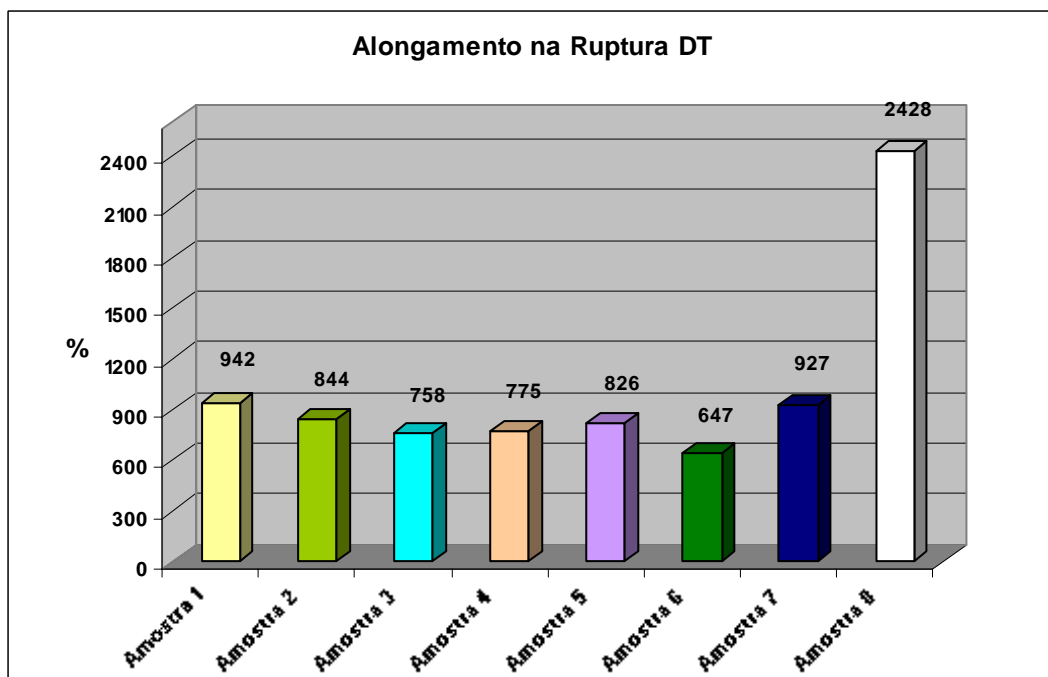
**Tabela 12:** Tensão na Ruptura DM e DT das Amostras Preparadas

<b>Amostra</b>	<b>Alongamento na Ruptura (Kgf)</b>
<b>1</b>	<b>DM= 913 DT= 942</b>
<b>2</b>	<b>DM= 824 DT= 844</b>
<b>3</b>	<b>DM= 684 DT= 758</b>
<b>4</b>	<b>DM= 739 DT= 775</b>
<b>5</b>	<b>DM= 810 DT= 826</b>
<b>6</b>	<b>DM= 643 DT= 647</b>
<b>7</b>	<b>DM= 785 DT= 927</b>
<b>8</b>	<b>DM= 1155 DT= 2428</b>

DM = Direção de Máquina; DT = Direção Transversal



(a)



(b)

**Figura 23:** Alongamento na ruptura na direção de máquina (a) e na direção transversal (b) dos filmes preparados

### 5.1.5 – Força de Solda

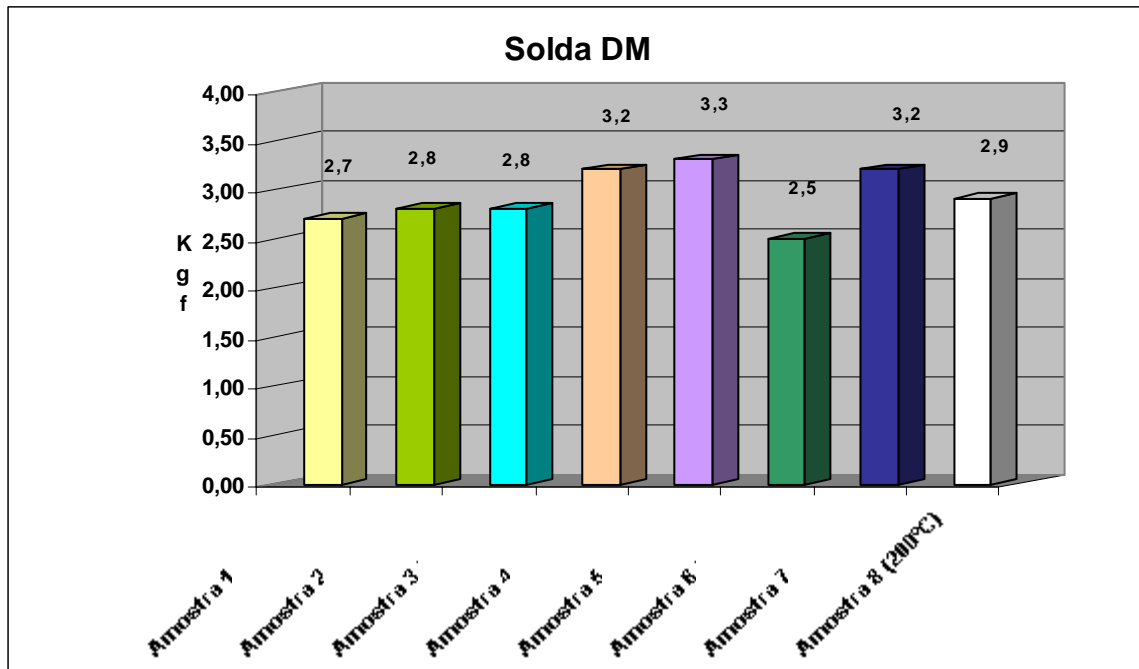
A Tabela 14 mostra os resultados de resistência da solda das amostras preparadas (Figura 24).

Os resultados mostram que todas as amostras com argila necessitaram de uma temperatura maior do que a amostra padrão (amostra 1) para obter a selagem do material. Esse resultado não era esperado, a princípio, pois julgava-se que, como a composição das camadas externas dos filmes é a mesma em todas as amostras preparadas, não haveria contato com a camada interna. Provavelmente, durante a solda a camada de selagem atingiu a camada interna contendo a argila, diminuindo a resistência da solda. O pior resultado, mais uma vez, foi o obtido pela amostra 6, contendo a argila sódica.

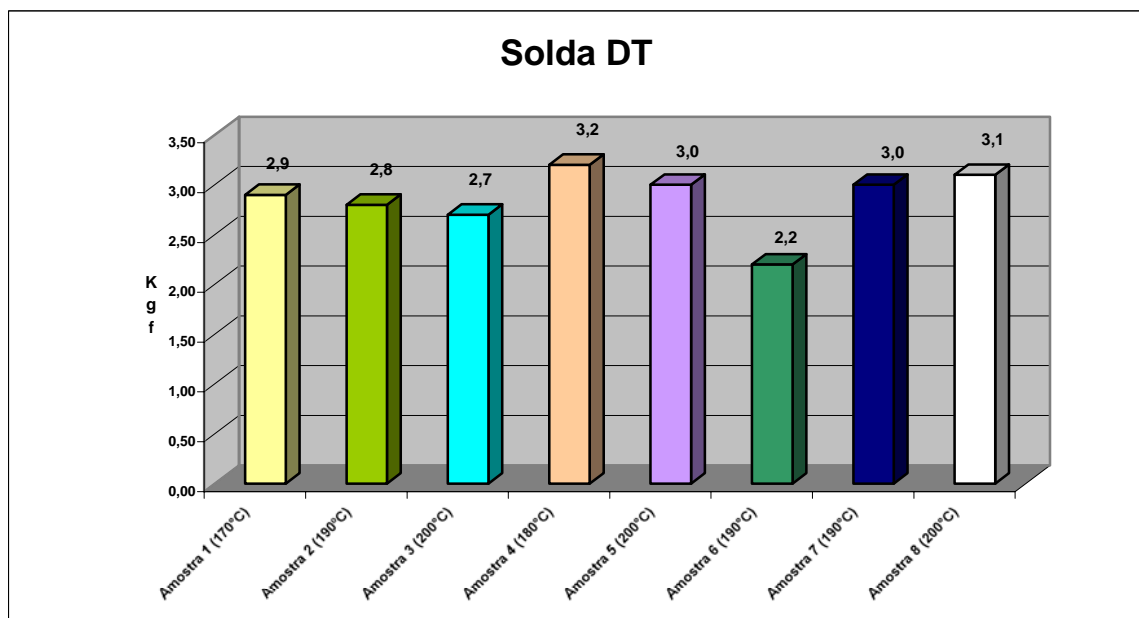
**Tabela 14:** Força de Solda DM e DT das Amostras Preparadas

<b>Amostra</b>	<b>Solda (Kgf)</b>
<b>1</b>	<b>DM= 2,7 (170°C) DT= 2,9</b>
<b>2</b>	<b>DM= 2,8 (190°C) DT= 2,8</b>
<b>3</b>	<b>DM= 2,8 (200°C) DT= 2,7</b>
<b>4</b>	<b>DM= 3,2 (180°C) DT= 3,2</b>
<b>5</b>	<b>DM= 3,3 (200°C) DT= 3,0</b>
<b>6</b>	<b>DM= 2,5 (190°C) DT= 2,2</b>
<b>7</b>	<b>DM= 3,2 (190°C) DT= 3,0</b>
<b>8</b>	<b>DM= 2,9 (200°C) DT= 3,1</b>

DM=Direção de Máquina; (temperatura inicial de solda); DT = Direção Transversal



(a)



(b)

**Figura 24:** Comparação entre as Forças de Solda na Direção da Máquina (a) e na Direção Transversal (b)

### 5.1.6 – Coeficiente de Atrito

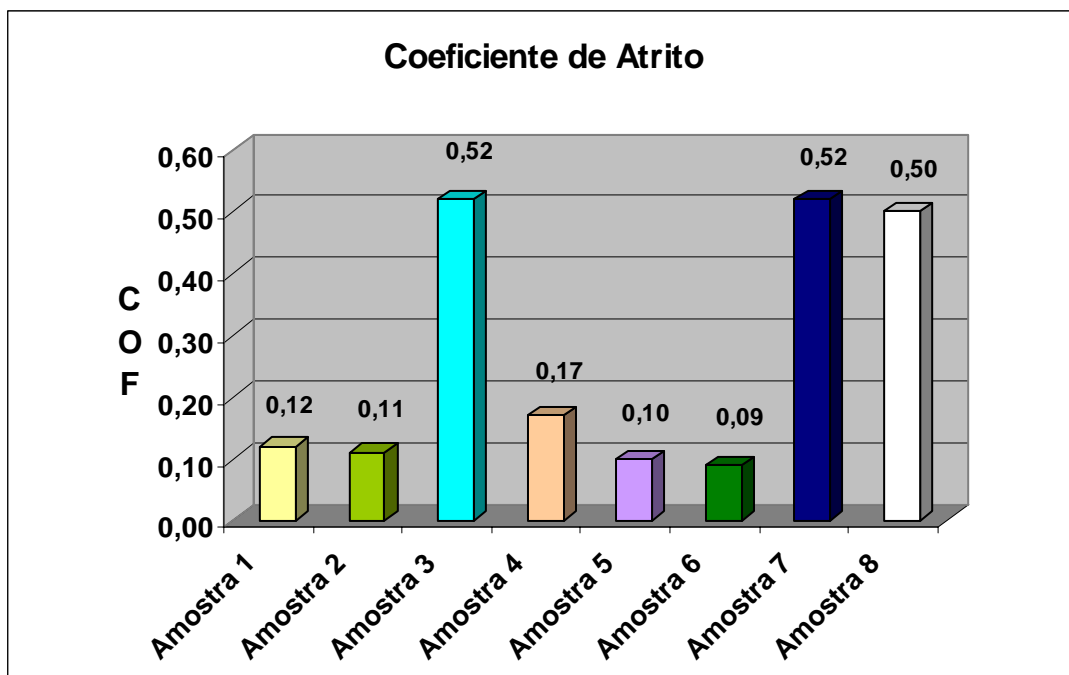
A Tabela 15 apresenta os valores de coeficiente de atrito das amostras preparadas. A Figura 25 ilustra a variação de COF de acordo com a amostra dos filmes produzidos.

Os resultados de coeficiente de atrito apresentaram maiores valores para as amostras 3, 7 e 8, onde a camada interna é constituída de PE maleatado, que não é aditivada com agente deslizante erucamida. A adição de erucamida no PELBD provoca uma diminuição no COF. Contudo, a amostra 4, com a camada interna de PE maleatado sem erucamida, também apresentou comparativamente baixo COF. Uma explicação para esse fato é devido à irregularidade da superfície causada pela presença de géis nos filmes, o provoca erro na medida de COF.

**Tabela 15:** Valores de Coeficiente de Atrito das Amostras Preparadas

Amostra	COF
1	0,12
2	0,11
3	0,52
4	0,17
5	0,10
6	0,09
7	0,52
8	0,50

DM = Direção de Máquina; DT = Direção Transversal



**Figura 25:** Comparação entre os valores de COF

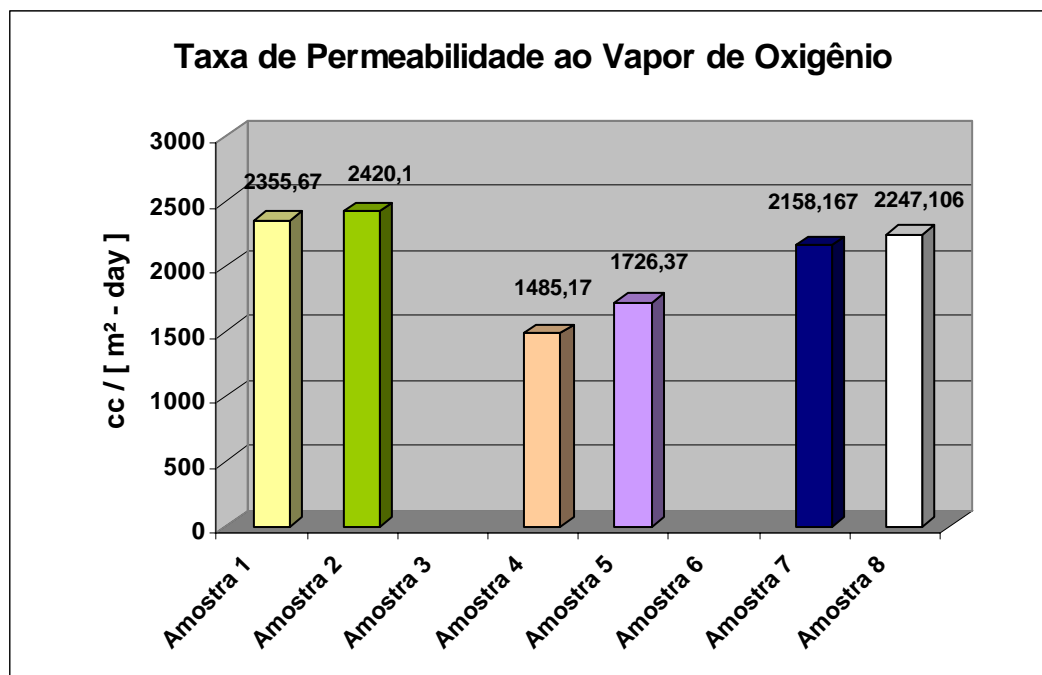
## 5.2 – PROPRIEDADES DE BARREIRA

### 5.2.1 – Barreira à Oxigenio

A Figura 26 ilustra a variação dos resultados de barreira a oxigênio, de acordo com a amostra dos filmes produzidos.

Observou-se que as amostras 3 e 6 apresentaram valores de taxa de permeação ao oxigênio ( $O_2PR$ ) maiores que  $3.000 \text{ cc/m}^2\text{-dia}$ , que é o valor limite de leitura do aparelho empregado na análise. Por outro lado, as amostras 4 e 5 foram as que apresentaram menor valor de permeabilidade à oxigênio, em comparação a amostra de filme padrão. Apesar disso, os valores de permeabilidade são ainda muito elevados para aplicação comercial em embalagens alimentícias, que requerem um valor de permeabilidade à oxigênio menor que  $100 \text{ cc/m}^2\text{-dia}$ , dependendo da aplicação. As amostras 7 e 8, que esperava-se que tivessem maior barreira à oxigênio, não diminuíram significativamente de permeabilidade, o que mostra que o teor de argila foi muito baixo para melhorar essa propriedade.



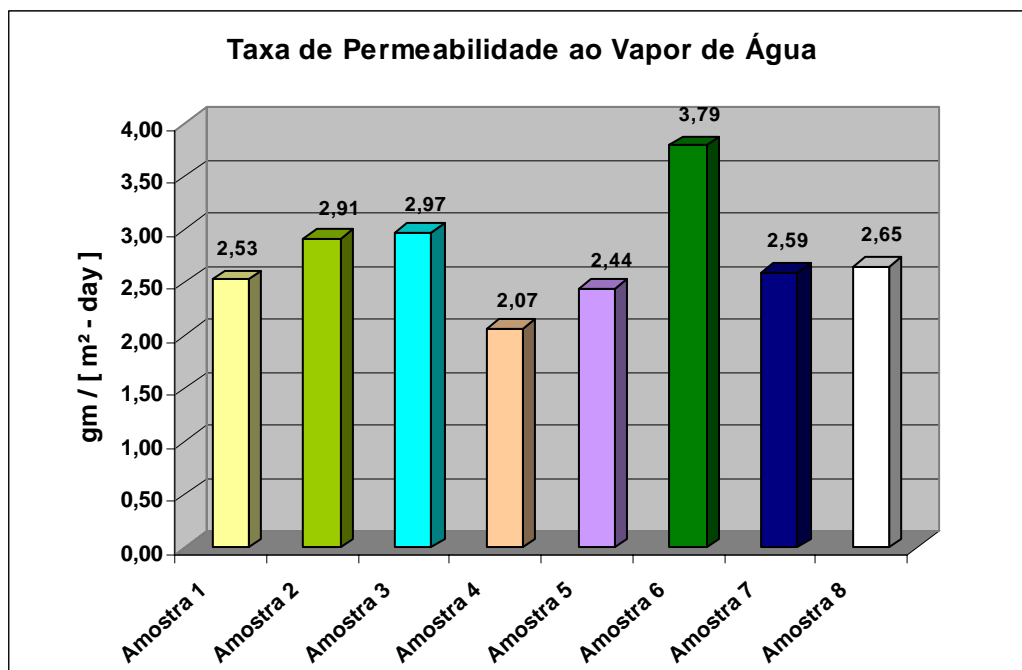


**Figura 26:** Taxa de Permeabilidade à Oxigênio

### 5.2.2 – Barreira à Vapor d'Água

A Figura 27 ilustra a variação da propriedade de barreira à vapor de água das amostras dos filmes produzidos.

Em relação aos resultados de taxas relativas de transmissão de vapor d'água (WVPR), mais uma vez os filmes das amostras 3 e 6 foram as com maior permeabilidade à vapor d'água. Por outro dado, os valores obtidos foram satisfatórios, pois a queda da permeabilidade para estes materiais em relação ao PELBD foi significativa, ficando próxima a  $2 \text{ g/m}^2\text{-dia}$ , que é o valor limite para algumas aplicações comerciais na indústria de embalagens alimentícias. Da mesma forma que mencionado anteriormente, o teor de argila nas amostras 7 e 8 são muito pequenas para que essa propriedade tenha melhorado.

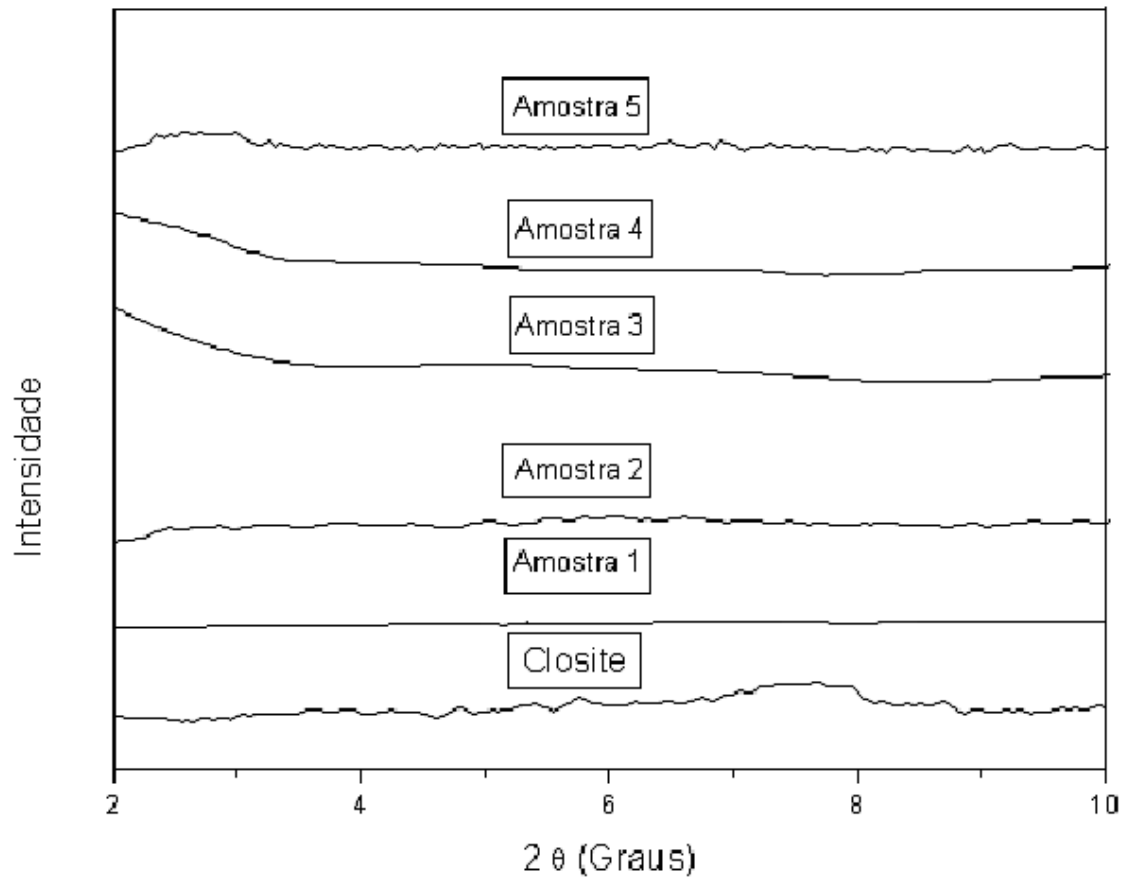


**Figura 27:** Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água

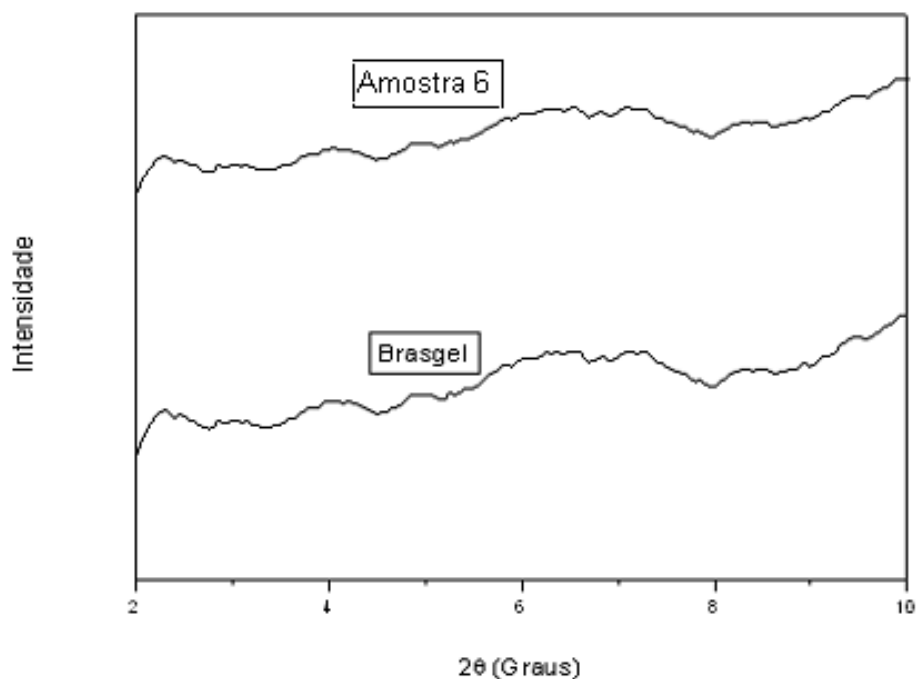
### 5.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios-X da argila (cloisite 15A) e dos filmes obtidos na extrusora mono-rosca. Observa-se que, aparentemente, em todos os filmes, a reflexão característica da argila organofílica sofreu um deslocamento para menores valores de ângulo  $2\theta$ . Especialmente nas amostras 3 e 4, que possuem camada interna de PE maleatado, a reflexão começa a aparecer em ângulos próximos a  $2^\circ$ . Isto indica que possivelmente houve intercalação da matriz polimérica nas galerias da argila, formando um nanocompósito intercalado.

Por outro lado, a Figura 29 mostra claramente que, empregando-se a argila sódica no filme de polietileno, não ocorre qualquer variação na reflexão correspondente à distância interlamelar da esta argila, mostrando a formação de um compósito convencional.

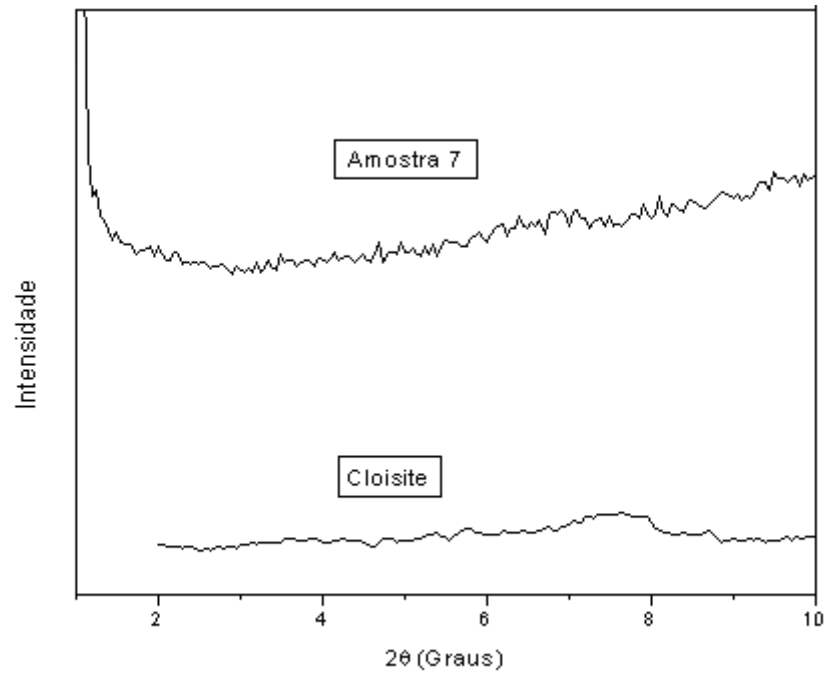


**Figura 28:** Difratoograma da argila organofílica empregada, juntamente com o dos filmes de polietileno processados em extrusora mono-roscas

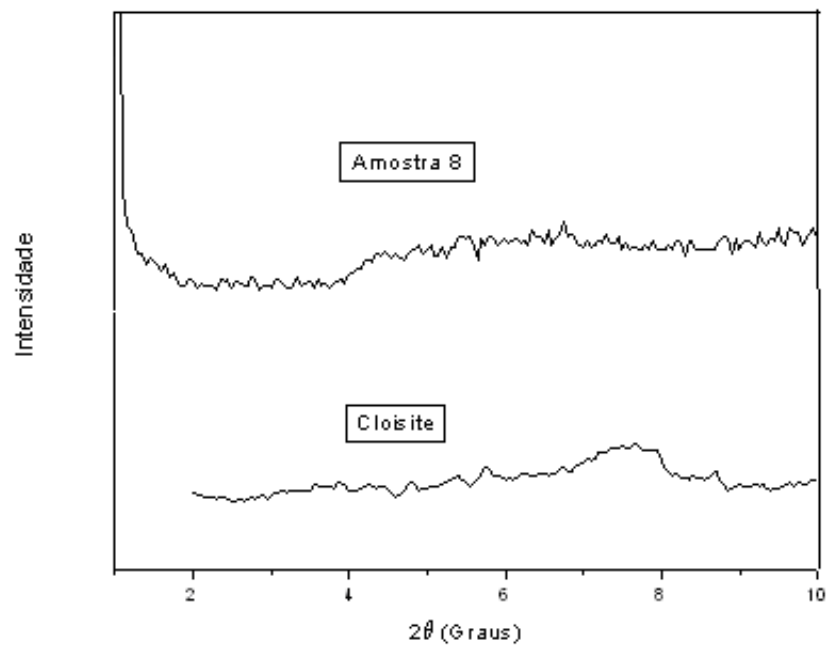


**Figura 29:** Difratograma da argila sódica empregada, juntamente com o do filme de polietileno processado em extrusora mono-roscas

A Figura 30 mostra os difratogramas das amostras de filmes preparados em extrusora dupla-roscas (Amostras 7 e 8), comparados com o difratograma da argila organofílica utilizada. Apesar de, na análise, os filmes terem sido dobrados 4 vezes, pouco se observa em relação de reflexão na região de ângulos referente à argila, o que mostra que o teor de argila nessas amostras está muito baixo (0,25%).



(a)



(b)

**Figura 30:** Difratograma da argila organofílica, juntamente com o dos filmes de polietileno. Amostras 7 (a) e 8 (b) processadas em extrusora dupla-rosca

## 6- CONCLUSÕES

- Os compósitos de polietileno com adição de argila sódica mostraram as piores propriedades mecânicas e de barreira à oxigênio e ao vapor d'água em relação a amostra padrão, sem argila, e os demais compósitos com argila organofílica.
- Os filmes preparados empregando uma extrusora dupla-rosca mostraram ausência de agregados de argila, ao passo que utilizando somente a extrusora mono-rosca, obtiveram-se filmes contendo géis.
- Dentre as amostras preparadas em extrusora mono-rosca, a amostra onde a camada interna do filme tricamada era constituída de PELBD foi a que apresentou a maior resistência ao rasgo na direção de máquina e o maior módulo em ambas as direções.
- Entre as amostras preparadas utilizando a extrusora dupla-rosca, a que apresentou a maior tensão na ruptura e alongamento foi a que era constituída em sua camada interna de polietileno maleatado com maior teor de anidrido maleico.
- A difratometria de raios-x mostrou que, utilizando somente a extrusora mono-rosca, os filmes que continham PE maleatado na camada interna foram os que a matriz polimérica intercalou melhor na argila.

## 7 - SUGESTÕES

- Aumentar o teor de argila na camada central do filme tricamada preparados com extrusora dupla-rosca.
- Estudar a substituição do PE maleatado na camada interna dos filmes para PELBD com diferentes teores de PE maleatado.
- Estudar o emprego de outros polietilenos (PELBD ou PEAD obtidos por catalisadores ZN e por metalocenos) para a preparação de nanocompósitos com argila na camada interna.

## 8 - REFERÊNCIAS

1. JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A. ;JASIUK, I.; "Experimental trends in polymer nanocomposites – a review" , *Materials Science & Engineering A*, v.393, 1-11. 2005.
2. GAO, F.; "Clay/polymer composites: the story", *Materials Today*, v.7, 50-55. 2004.
3. COUTINHO F. M. B. et. Al, "Polietileno: Principais tipos, propriedades e Aplicações", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13 (2003).
4. DOAK, K. W. – "Ethylene Polymers". Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; MENGES, G. – "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", John-Wiley & Sons, New York , Volume 6 (1986).
5. MARTINS, G. A. S. - "*Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos*" – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).
6. SILVA, A. L. N. – "*Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999).
7. MILES D. C. & Briston, J. H. – "*Polymer Technology*", Temple Press Book, London (1965).

8. HADJICHRISTIDIS, N., Lohse, D.J. & Mendelson, R.A. – “Polyethylene: main types, properties and applications” *Macromolecules*, 33, p.2424 (2000).
9. BILLMEYER, F. W. J. – “*Textbook of Polymer Science*” – Wiley-Interscience, USA (1984).
10. PEREIRA, R. A.; Mano, E. B.; Dias, M. L.; Acordi, E. B.– “Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes”, *Polymer Bulletin*, 38, p.707 (1997).
11. Catálogo de Produtos da OPP (2000).
12. HENGLEIN, F. A. - “*Tecnología Química*” - Segunda Parte – Urmo, S. A. Ediciones, España (1977).
13. Patente Alemã nº 874 215 da BASF.
14. ODIAN, G. – “*Principles of Polymerization*”, John Wiley-Interscience, New York (1991).
15. GUITIÁN, R – *Plástico Moderno*, p.45, agosto (1995).
16. COWIE, J.M.G. – “*Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials*”, Blackie Academic & Professional, London (1991).
17. Catálogo de Produtos da Ipiranga Petroquímica, Junho (2000).
18. Catálogo de Produtos da Polialden Petroquímica (2000).
19. BARBI, V.V. – “*Estudo comparativo da morfologia cristalina de polietilenos obtidos por meio de diversos catalisadores*” – Tese de Doutorado – IMA /UFRJ (1999).
20. GABRIEL, C. & Lilge, D. – *Polymer*, 42, p.297 (2001).
21. SCHOUTERDEN, P. ; Groeninckx, G. ; Heijden V. e Jansen, F. – *Polymer*, 28, p.2099 (1987).
22. INOUE, I. – “*Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial*” - Boletim Técnico OPP nº1 – agosto (1999).
23. SHIRAYAMA, K.; Kita, S.; Watabe, H. – *Die Makromol. Chem.*, 97, p.151 (1972).
24. BLITZ, J.P. & McFaddin, D.C. – *J. Appl. Polym. Sci.* 51, p.13 (1994).



25. CUTLER, D.J.; Hendra, P.J.; Cudby, E.A. & Willis, H.A. – *Polymer* 18, p.1005 (1977).
26. DOMININGHAUS, H. – "*Plastics for Engineers: materials, properties, applications*", Hanser, Munich, p. 24 – 70 (1993).
27. ATTALA, G. e Bertinotti, F. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, p.3503 (1983).
28. TODO A. and Kashiwa, N. –*Makromol. Symp.* 101, p.301 (1996).
30. FORTE, M.C.; Miranda, M.S.L. & Duppont, J. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 49, Jul/Set (1996).
31. NDIHO, J. – "*Ziegler-Natta Catalysis in Polymerization Reactions*" – <http://www.chee.iit.edu/>.
32. SILVA, D.C.C. – "*Mecanismos de Polimerização via Catalisadores Ziegler-Natta*"; Seminário de Mestrado, IMA/UFRJ (1996).
33. SILVA, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Coutinho, F.M.B.; Guimarães, M.J.O.C.; Lovisi, H.; Santa Maria. L.C. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, XI (3), p.135 (2001).
34. COUTO, P.A. – "*Estudo de sistemas catalíticos metalocênicos imobilizados*" – Seminário de Mestrado, IMA/UFRJ (1996).
36. KAMINSKY, W. – *Macromol. Chem. Phys.*, 197, p. 3907 (1996).
37. MAULER, R.S.; Galland, G.B.; Scipioni, R.B. e Quijada, R. – *Polym.Bull.*, 37, p.469 (1996).
38. MCGRAW-HILL DIGITAL ENGINEERING LIBRARY. An Overview of Nanoparticles. **Polymer Nanocomposites**. Disponível em: <<http://www.digitalengineeringlibrary.com>>. Acesso em 08 maio. 2006.
39. GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v.7, 50-55. 2004.
40. LANGE, J.; WYSER, Y. Recent innovations in barrier technologies. **Packaging Technology and Science**, v.16, 149-158. 2003.
41. FORNES, T. D.; PAUL, D. R. **Polymer**, v.44, n.17, 4993. 2003. *Apud* GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v.7, 50-55. 2004.

42. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, 1539-1641. 2003.
43. MAILHOT, B.; MORLAT, S.; GARDETTE, J-L.; BOUCARD, S.; DUCHET, J.; GÉRARD, J-F. Photodegradation of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.82, 163-167. 2003.
44. GARCÍA-LOPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v.39, 945-950. 2003.
45. GORRASI, G.; TAMMARO, L.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; KAEMPFER, D.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of isotactic polypropylene. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.41, 1798–1805. 2003.
46. GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; KAEMPFER, D.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic silicate and syndiotactic polypropylene. **Polymer**, v.44, 3679–3685. 2003.

## **9 - ANEXOS**

### **9.1 - Anexo 1**

Fotografias dos filmes obtidos neste trabalho (amostras 1 a 8).

### **9.2 - Anexo 2**

Fichas de controle de processo para a preparação dos filmes (amostras 1 a 8).



AMOSTRA 1



AMOSTRA 2



AMOSTRA 3



AMOSTRA 4



AMOSTRA 5



AMOSTRA 6




AMOSTRA 7





AMOSTRA 8





 Ind. Com. De Plásticos		<h1>CONTROLE DE PROCESSO</h1>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 01			<b>E.P.:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	175	180	180	180	170
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	179
ROSCA ZONA 3	180	181	180	180	180	181
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	182	180	180	180	181
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	188				
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	183				
ADAPTADOR	180 / 180	180 / 180	180	180	180 / 180	180 / 180
FLANGE						
MASSA	186	180			186	181
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa			
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		44 / 37 / 45	
Linha de neve (mm)	400		Velocidade ventilador (rpm)		275	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	42,8 / 25,1 / 42,9		Produção (Kg/H)		82	
Velocidade da torre (m/min)	11,5		Temperatura ambiente(°C)		29	
Pressão da torre (BAR)			Produção Especifica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						





 Ind. Com. De Plásticos		<h1>CONTROLE DE PROCESSO</h1>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 02			<b>E.P:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	175	180	180	180	172
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	180
ROSCA ZONA 3	180	180	180	180	180	182
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	178	180	180	180	181
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	177				
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	179				
ADAPTADOR	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180
FLANGE						
MASSA		203		167		185
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa		413 / 277 / 371	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		44,8 / 46 / 45,5	
Linha de neve (mm)	500		Velocidade ventilador (rpm)		2160	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	42,8 / 25,1 / 42,9		Produção (Kg/H)			
Velocidade da torre (m/min)	11,6		Temperatura ambiente(°C)			
Pressão da torre (BAR)			Produção Especifica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						
Muito Géis						


 Ind. Com. De Plásticos		<h1>CONTROLE DE PROCESSO</h1>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 04			<b>E.P:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	170	180	180	180	176
ROSCA ZONA 2	180	181	180	180	180	179
ROSCA ZONA 3	180	182	180	179	180	180
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	182	180	180	180	180
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180		180		181
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180 / 180	180 / 180	180	180	180 / 180	181 / 181
FLANGE						
MASSA		203		186		166
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa		408 / 280 / 363	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		44 / 40 / 44	
Linha de neve (mm)	520		Velocidade ventilador (rpm)		1926	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	40,3 / 27,6 / 39,6		Produção (Kg/H)			
Velocidade da torre (m/min)	11,5		Temperatura ambiente(°C)			
Pressão da torre (BAR)			Produção Especifica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						

 <b>TECNOVAL</b> Ind. Com. De Plásticos		<b>CONTROLE DE PROCESSO</b>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 04			<b>E.P.:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	170	180	180	180	176
ROSCA ZONA 2	180	181	180	180	180	179
ROSCA ZONA 3	180	182	180	179	180	180
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	182	180	180	180	180
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180		180		181
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180 / 180	180 / 180	180	180	180 / 180	181 / 181
FLANGE						
MASSA		203		186		166
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa		408 / 280 / 363	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		44 / 40 / 44	
Linha de neve (mm)	520		Velocidade ventilador (rpm)		1926	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	40,3 / 27,6 / 39,6		Produção (Kg/H)			
Velocidade da torre (m/min)	11,5		Temperatura ambiente(°C)			
Pressão da torre (BAR)			Produção Especifica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						

 <b>TECNOVAL</b> Ind. Com. De Plásticos		<b>CONTROLE DE PROCESSO</b>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 05			<b>E.P.:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	179	180	180	180	170
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	179
ROSCA ZONA 3	180	183	180	180	180	180
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	182	180	180	180	180
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180		180		180
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180 / 180	179 / 180	180	180	180 / 180	180 / 180
FLANGE						
MASSA		462		325		391
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa		462 / 325 / 391	
Espessura do filme (mícras)	100		Amperagem motor (A)		47 / 44 / 47	
Linha de neve (mm)	560		Velocidade ventilador (rpm)		1955	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	51,4 / 33,2 / 49,5		Produção (Kg/H)			
Velocidade da torre (m/min)	12,3		Temperatura ambiente(°C)			
Pressão da torre (BAR)			Produção Específica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						

 <b>TECNOVAL</b> Ind. Com. De Plásticos		<b>CONTROLE DE PROCESSO</b>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 06			<b>E.P.:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
TEMPERATURAS (°C)	A		B		C	
	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	180	180	180	180	172
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	180
ROSCA ZONA 3	180	179	180	180	180	182
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	183	180	180	180	181
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180				
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180/180	181/180	180/180	180/180	180/180	180/180
FLANGE						
MASSA		188		168		292
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	700		Pressão da massa		443 / 328 / 411	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		46 / 51 / 47	
Linha de neve (mm)	600		Velocidade ventilador (rpm)		243	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	51,4 / 33,2 / 49,5		Produção (Kg/H)		95	
Velocidade da torre (m/min)	12,3		Temperatura ambiente(°C)		31	
Pressão da torre (BAR)			Produção Específica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						

 Ind. Com. De Plásticos		<h1>CONTROLE DE PROCESSO</h1>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 07			<b>E.P:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	180	180	180	180	172
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	180
ROSCA ZONA 3	180	179	180	180	180	182
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	183	180	180	180	181
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180				
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180/180	181/180	180	180	180/180	180/180
FLANGE						
MASSA		188		168		292
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	710		Pressão da massa		349 / 372 / 359	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		38 / 38 / 38	
Linha de neve (mm)	400		Velocidade ventilador (rpm)		235	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	30 / 24 / 30		Produção (Kg/H)		55	
Velocidade da torre (m/min)	10,8		Temperatura ambiente(°C)		32	
Pressão da torre (BAR)			Produção Específica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						
Desarmou o motor da extrusora B duas vezes , tivemos que diminuir a rotação da maquina.						

 <b>TECNOVAL</b> <i>Ind. Com. De Plásticos</i>		<b>CONTROLE DE PROCESSO</b>				
<b>PRODUTO:</b> Amostra 08			<b>E.P.:</b>			
<b>CONDIÇÕES DE MÁQUINA</b>						
MÁQUINA	1011					
DIÂMETRO DA MATRIZ (mm)	200					
ABERTURA DA MATRIZ (mm)	1,6					
L/D						
<b>CONDIÇÕES DE PROCESSO</b>						
	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>	
<b>TEMPERATURAS (°C)</b>	SET	REAL	SET	REAL	SET	REAL
ROSCA ZONA 1	180	180	180	180	180	172
ROSCA ZONA 2	180	180	180	180	180	180
ROSCA ZONA 3	180	179	180	180	180	182
ROSCA ZONA 4						
ROSCA ZONA 5						
ROSCA ZONA 6						
ROSCA ZONA 7						
FILTRO	180	183	180	180	180	181
PESCOÇO						
CORPO ZONA 1	180	180				
CORPO ZONA 2						
CORPO ZONA 3						
CORPO ZONA 4						
MATRIZ	180	180				
ADAPTADOR	180/180	181/180	180	180	180/180	180/180
FLANGE						
MASSA		188		168		292
GELADEIRA						
Largura do filme (mm)	710		Pressão da massa		349 / 372 / 359	
Espessura do filme (mícra)	100		Amperagem motor (A)		38 / 38 / 38	
Linha de neve (mm)	400		Velocidade ventilador (rpm)		235	
Intensidade do tratamento			Velocidade sugador (rpm)			
Velocidade do giratório (rpm)			Velocidade soprador (rpm)			
Velocidade da rosca (rpm)	30 / 24 / 30		Produção (Kg/H)		55	
Velocidade da torre (m/min)	10,8		Temperatura ambiente(°C)		32	
Pressão da torre (BAR)			Produção Especifica (kg/h*cm)			
<b>OBSERVAÇÃO</b>						
Desarmou o motor da extrusora B duas vezes , tivemos que diminuir a rotação da maquina.						

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)