

# UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA CENTRO DE TECNOLOGIA

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# RETICULAÇÃO E ANÁLISE DE COF EM FILMES DE POLIETILENO

SUELLEN VELOSO CÔRTE REAL COUTINHO

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa – Paraíba Fevereiro de 2021

# SUELLEN VELOSO CÔRTE REAL COUTINHO

# RETICULAÇÃO E ANÁLISE DE COF EM FILMES DE POLIETILENO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa – Paraíba Fevereiro de 2021

# Catalogação na publicação Seção de Catalogação e Classificação

```
C871r Coutinho, Suellen Veloso Côrte Real.
Reticulação e análise de COF em filmes de polietileno /
Suellen Veloso Côrte Real Coutinho. - João Pessoa,
2021.
74 f.: il.
Orientação: Renate Maria Ramos Wellen.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Coeficiente de fricção.
3. Polietileno reticulado. 4. Embalagens flexíveis. 5.
Agente reticulante. I. Wellen, Renate Maria Ramos. II.
Título.
UFPB/BC CDU 620.1(043)
```

## SUELLEN VELOSO CÔRTE REAL COUTINHO

# RETICULAÇÃO E ANÁLISE DE COF EM FILMES DE POLIETILENO

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

#### BANCA EXAMINADORA

know Maria kames Wellen\_

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renate Maria Ramos Wellen (Orientadora – UFPB)

David Aranjo de Macido

Prof°. Dr. Daniel Araújo de Macedo (Examinador interno – UFPB)

Fabiana de lo. Fim

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana de Carvalho Fim (Examinador interno – UFPB)

K. Roseane P. Fermander

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Roseane de Pontes Fernandes (Examinador externo – UFPB)

#### **RESUMO**

As embalagens flexíveis alcançam uma ampla posição de destaque no mercado mundial das indústrias de alimentos, proporcionando vários requisitos aos produtos, como proteção, contenção, utilidade e comunicação. Uma das propriedades importantes que as embalagens flexíveis precisam possuir em linhas de envase, é o coeficiente de fricção (COF), uma vez que sem o COF adequado, o envase pode ser prejudicado, ocasionando atrasos no processo, perdas e descarte. Para a obtenção de adequado valor de COF é necessário a incorporação de aditivos deslizantes que tendem a migrar entre as cadeias poliméricas. Caso a migração não ocorra conforme esperado, pode acontecer aumento ou diminuição demasiada do aditivo deslizante na superfície do filme e provocar instabilidade em máquina, vindo a impactar em paradas e perdas de performance. Nesse contexto, esse estudo objetiva alteração morfológica no processo de migração dos aditivos para a produção de embalagens flexíveis. Foram investigadas composições com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% do agente reticulador (AR) em um lote industrial, no intuito de produzir sistemas termoplásticos com ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os filmes foram caracterizados por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As análises de FTIR dos filmes mostraram que a banda em 870 cm<sup>-1</sup> aumentou de intensidade com o aumento da concentração do agente reticulante, sugerindo uma maior interação do anel aromático presente na estrutura do AR com o polietileno (PE). As propriedades mecânicas, evidenciaram que os PEs reticulados (0,5% AR, 1,0% AR e 1,5% AR) apresentaram maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura. A partir de análises de cristalização por fusão não isotérmica, a taxa de cristalização aumentou com as taxas de resfriamento e diminuiu com a adição de AR, enquanto que o grau de cristalinidade foi sutilmente afetado durante a fusão, a cristalização a partir da dos PEs reticulados exibiram grau de cristalinidade mais alto. As análises de COF dos compostos reticulados mostraram que o filme com menor valor de COF foi o de 1,5% AR. A reticulação apresentou maior restrição da mobilidade molecular da cadeia, proporcionando maior controle da quantidade desejada da migração do aditivo para a superfície do filme e no geral, os resultados dão evidências que este é o mais adequado para aplicações industriais.

**Palavras-chave:** Polietileno reticulado, embalagens flexíveis, coeficiente de fricção, agente reticulante.

#### **ABSTRACT**

Flexible packaging reaches highlighted position in the market world of the food industries, providing several requirements to products, such as protection, containment, utility and communication. One of the important properties that flexible packaging needs to have in filling lines, is the friction coefficient (FC), since without proper FC, filling can be impaired, causing delays in the process, losses and disposal. In order to obtain an adequate FC, it is necessary to incorporate sliding additives that tend to migrate between the polymer chains. If the migration does not occur as expected, there may be too much increase or decrease in the sliding additive on the film surface and promoting instability in the machine, impacting downtime and loss of performance. In this context, this study aims to develop control tools of additives migration of flexible packaging; thus compositions with 0%, 0.5%, 1.0% and 1.5% of the crosslinking agent (CA) were produced in an industrial batch, in order to produce thermoplastic systems with crosslinked polymer chains. The films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). FTIR analyzes showed the band at 870 cm<sup>-1</sup> increased in intensity with the CA increase, suggesting a greater interaction of the aromatic ring present in the CA structure with PE. The mechanical properties displayed the crosslinked PEs (0.5%, 1.0% and 1.5% CA) showed higher elastic modulus and less strain at break. From non-isothermal melt crystallization analyzes, the crystallization rate increased with cooling rates and decreased with CA addition, while the degree of crystallinity was subtly affected during melting, crystallization of crosslinked PEs presented higher degree of crystallinity. FC analyzes showed the film with the lowest FC was 1.5% AR. The crosslinking showed greater molecular chain restriction, providing greater control of the desired additive amount migration to the film surface and in general, the results give evidence that this is the most suitable content for industrial applications.

**Keywords:** Crosslinked polyethylene, flexible packaging, sliding additive, friction coefficient, crosslinking agent.

Aos meus pais Suely e Eduardo e ao meu irmão Suelden, que a todo momento me apoiaram, permitindo as condições necessárias para que eu chegasse até aqui. E ao meu noivo Rivaildo, pelo apoio e incentivo proporcionados. Com todo meu amor e carinho, o meu muito obrigada.

#### **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso se realizasse na minha vida, porque sem Ele nada sou. Aos meus pais, Suely e Eduardo, por todo amor, incentivo e apoio. Mãe, você é a mulher mais guerreira que já conheci. Pai, você é tudo aquilo que quero ser, é meu exemplo. Esta conquista é nossa.

Ao meu companheiro de todas as horas, Rivaildo Miranda. Obrigada pelo apoio e estímulo durante todos esses anos. Você é um exemplo de ser humano digno e de competência profissional na qual me espelho.

Ao meu irmão Suelden Veloso que de forma bastante especial me deu força e coragem, me apoiando sempre nos momentos difíceis. Amo você.

A Prof. Renate Maria Ramos Wellen, minha orientadora, por todo apoio e ensinamentos, que com muita paciência, dedicou seu tempo para me orientar em cada passo deste trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio incondicional e, sobretudo, pela paciência e incentivo nos momentos difíceis. Obrigada pela mão que sempre se estendia quando eu precisava. Esta caminhada não seria a mesma sem vocês.

A todos vocês que de alguma forma estiveram comigo durante essa árdua jornada, o meu muito obrigada.

# **SUMÁRIO**

1. IN	ΓRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	14
1.2	Objetivos Específicos	14
2. FU	NDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Poliolefinas	16
2	.1.1 Polietileno (PE)	
	2.1.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	
	2.1.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)	
	2.1.1.3 Polietileno Alta Densidade (PEAD)	
2.2	Embalagens Flexíveis	18
	Aditivos	
	.3.1 Deslizantes	
	.3.2 Aditivos Antibloqueio	
	.3.3 Aditivos Antiestáticos	
	.3.4 Aditivo Auxiliar de Fluxo	
	.3.5 Antioxidades	
	Processo de reticulação	
	.4.1 Tipos de reticulação	
	.4.2 Reticulação de Polietileno	
	Processo de fabricação das embalagens flexíveis	
	.5.1 Extrusão tubular de filmes	
2	.5.2 Extrusão Coex	31
<b>3.</b> MA	ATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Materiais	32
3.2	Métodos	33
	.2.1 Processamento por Extrusão dos Filmes	
	.2.2 Caracterização das matérias-primas e dos filmes	
4. RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	36
	Caracterização das matérias-primas	
	.1.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	
	.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	
	.1.3 Análise termogravimétrica	
	Caracterização após extrusão	
	.2.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	
	.2.2 Propriedades Mecânicas	
	.2.3 Avaliação do ângulo de contato	
	.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	
	4.2.4.1 História térmica, primeira e segunda fusões	
	4.2.4.2 Análise de cristalização por fusão	
4	.2.5 Análise do Coeficiente de Fricção (COF)	
4 CC	)NCLUSÕES	59

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
6. ANEXO I	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do polímero polietileno
Figura 2. Estrutura molecular de uma erucamida e de uma oleamida2
Figura 3. Molécula do aditivo antiestático interno.
Figura 4. Ilustração do processo de reticulação por peróxido
Figura 5. Mecanismo de reticulação do polietileno por adição de peróxido2
Figura 6. Perfil da rosca da extrusora configurada com elementos de misturas distributivos
dispersivos
<b>Figura 7.</b> Filme produzido pelos processos de extrusão/compressão3
Figura 8. Espectros de FTIR obtidos das amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE
AF e AB com número de ondas de $4000-600~\mathrm{cm^{-1}}$ , em 16 varreduras e resolução $4~\mathrm{cm^{-1}} \cdots 3$
Figura 9. Espectros de FTIR das amostras AO, DL e AR com número de ondas de $4000-600$
cm <sup>-1</sup> , em 16 varreduras e resolução 4 cm <sup>-1</sup> ····································
Figura 10. Curvas de DSC para as amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF
AB analisadas em temperaturas de 30 à 250°C a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de Na
40
Figura 11. Curvas de DSC das amostras AO, DL e AR analisadas em temperaturas de 30 a
$250^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $10^{\circ}\text{C/min}$ , em atmosfera de $N_2$ 4
Figura 12. Curvas de TG/ DTG para as amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE
AF e AB analisadas em temperaturas de 30 à 600°C a uma taxa de 20°C/min, em atmosfera d
Ar sintético.
Figura 13. Curvas de TG/ DTG para as amostras AO, DL e AR analisadas em temperaturas d
30 à 600°C a uma taxa de 20°C/min, em atmosfera de Ar sintético
Figura 14. Espectros de FTIR obtido após extrusão dos filmes utilizando 0%, 0,5%, 1,0%
1,5% de AR em PE com número de ondas de $4000-600~\mathrm{cm^{1}}$ , em 16 varreduras e resolução
cm <sup>-1</sup> 4
Figura 15. Curvas de DSC após extrusão utilizando 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de AR em Pl
analisadas em temperaturas de 0 à 250°C a uma taxa de 10°C/min50
Figura 16. Dados de fusão coletados durante o primeiro aquecimento. A) Curvas de 1,0% Al
coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% - 1,5% AR coletados
10°C/min. C) Taxas de fusão de 0% AR nas taxas de aquecimento indicadas. D) Taxas de fusão

de 1,5 % AR nas taxas de aquecimento indicadas. E) Taxas de fusão adquiridas a 10°C/min
para os compostos indicados
Figura 17. Dados de fusão coletados durante o segundo aquecimento. A) Curvas de 1,0% AR
coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% - 1.5% coletados a 10°C/min.
C) Taxas de fusão de 0% AR nas taxas de aquecimento indicadas. D) Taxas de fusão de 1,5 %
AR nas taxas de aquecimento indicadas. E) Grau de cristalinidade dos compostos de 0% AR -
1,5% AR coletados durante a primeira e a segunda fusão, respectivamente54
Figura 18. Dados de cristalização por fusão coletados durante o resfriamento. A) Curvas de 0,5
% AR coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% AR – 1,5% AR coletados
a 10°C/min. C) Taxas de cristalização por fusão de 0% AR nas taxas de resfriamento indicadas.
D) Taxas de cristalização por fusão de 1,0 % AR nas taxas de resfriamento indicadas. E) Taxas
de cristalização por fusão de 0% AR e de PEs reticulados coletados a 10°C/min. F) Grau de
cristalinidade dos compostos de 0% AR e PEs reticulados coletados durante o resfriamento.56
Figura 19. Meio tempo de cristalização $\tau$ (1/2) e a taxa de cristalização a partir da fusão dos
compostos produzidos em função das taxas de resfriamento testadas

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Restrições de uso e especificações para alguns aditivos	20
Tabela 2. Matérias-primas utilizadas na produção de filmes desse trabalho	32
Tabela 3. Composições utilizadas na extrusão dos filmes.	33
Tabela 4. Parâmetros de DSC obtidos para as amostras	42
Tabela 5. Parâmetros de TGA obtidos para as amostras.	46
Tabela 6. Propriedades mecânicas das amostras processadas com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5	i% de
AR em PE.	49
Tabela 7. Dados do ângulo de contato para compostos puros de PE e PE reticulado	49
<b>Tabela 8</b> . Resultados do Coeficiente de Fricção para todas as composições indicadas	58

## 1. INTRODUÇÃO

A história do plástico foi iniciada em 1862, quando Alexandre Parkes descobriu um material orgânico derivado da celulose. Nestes primórdios a pesquisa girava em torno de um material substituto para a borracha, muito utilizada na época em vários produtos. Porém, devido ao alto custo de produção seu processo foi inviabilizado. Há cerca de 100 anos, Leo Hendrik Barkeland descobriu a primeira resina sintética, a baquelita. As pesquisas por novos materiais plásticos continuaram e após a segunda guerra mundial, o poliestireno, o polietileno e o vinil foram produzidos. A partir desse período, os plásticos se expandiam no cotidiano das pessoas de forma que hoje em dia não é mais possível imaginar o mundo sem estes (INNOVA, 2012).

O plástico está presente em quase tudo o que fazemos e entre suas maiores contribuições à sociedade moderna está a conservação de alimentos por meio da utilização de embalagens flexíveis. Estas desempenham papel importante na indústria de alimentos, uma vez que protegem os produtos, garantem a conservação deles, mantendo qualidade e segurança. Além disso, evitam contaminação e atuam como barreira contra fatores causadores da deterioração física, química e microbiológica dos produtos (INNOVA, 2012).

Por meio do mercado globalizado houve a necessidade do aumento no consumo, e cidadãos que não possuíam acesso a produtos específicos começaram a tê-lo. Em virtude de movimentos econômicos e sociais, fabricantes foram estimulados a investirem no aumento do volume das embalagens plásticas buscando atender à crescente demanda do mercado. Esses materiais plásticos necessitam adequação além dos requisitos do produto, os requisitos de processo para produção em grande escala e assim garantir um elevado desempenho durante sua aplicação nas linhas de envase. Exigência fundamental em grandes empresas, já que utilizam elevada produtividade, com linhas de produção que utilizam até 1000 embalagens por minuto. Como por exemplo, Nestlé®, Grand® Food®, Mars® (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Com o objetivo de atender as elevadas velocidades de processo e obter produtividade, as embalagens necessitam atender vários requisitos técnicos, como o Coeficiente de Fricção (COF), o qual indica a facilidade com que um filme desliza sobre uma superfície. Variações de COF são rotineiramente encontradas durante a produção das embalagens plásticas flexíveis e causam rejeições durante o processo, podendo gerar devoluções por dificuldade de utilização em alguns clientes. Para atingir os valores de COF desejados, é fundamental que haja a migração de aditivos deslizantes para a superfície do filme, em quantidades ideais para a formação de uma camada superficial. Esta migração do aditivo deslizante para a superfície do

filme ocorre pelo fato do polímero apresentar longas cadeias poliméricas e em sua estrutura existir espaço entre elas, fazendo com que as moléculas de aditivos percorram esses espaços até atingir a superfície. A migração ocorre em determinado tempo, geralmente em 24 horas, onde se espera que a concentração de aditivos na superfície do filme estabilize e seja suficiente para alcançar o nível de COF desejado. Porém, nos processos industriais há uma perda de aditivos da superfície, visto que na superfície não há fixação do aditivo. Além disso, fatores como: espessura do filme, processos subsequentes, tipo de polímero, tensão de embobinamento, podem alterar o COF (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Os aditivos migram para a superfície facilmente devido as longas cadeias do polímero e uma alteração estrutural com a redução dos espaços livres poderia ser uma eficaz ferramenta de controle migratório, tornando possível a redução de aditivos por perda de contato. O processo de reticulação macromolecular, possibilita o controle do caminho dos aditivos do interior a superfície, em um sistema aprimorado as reações de reticulação podem acontecer ao longo do processo de extrusão, como será apresentado nesse trabalho.

Devido as variações encontradas no COF em embalagens flexíveis, requisito fundamental para a performance em linhas de envase, neste trabalho, foram desenvolvidos em escala laboratorial filmes flexíveis utilizando formulações com teores variados de agente reticulador em um lote industrial, utilizados na produção de filmes flexíveis, de forma à produzir sistemas reticulados, e então definir o qual melhor se adequa ao COF.

#### 1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi investigar a produção de uma nova formulação que possibilite produzir ligações cruzadas no sistema termoplástico de um lote industrial, visando alteração morfológica no processo de migração dos aditivos.

#### 1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral do trabalho, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

 Analisar as estruturas macromoleculares das matérias-primas utilizadas e definir os seus principais grupos, pela técnica de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

- Caracterizar as matérias-primas por análises térmicas, como calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG), e definir os melhores parâmetros de extrusão a fim de se obter filmes das composições em investigação.
- Caracterizar os filmes pelas técnicas FTIR, DSC, propriedades mecânicas, ângulo de contato, e COF.
- Definir a (s) melhor (es) composição (ões) de filme (s) produzido (s) a serem destinado
   (s) a aplicação industrial.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Poliolefinas

As poliolefinas são polímeros obtidos por monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, abrangendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Como exemplo, tem-se: polipropileno (PP), polimetílpenteno. (TPX) e o polietileno (PE). Dentre essa classificação, um dos polímeros mais utilizados mundialmente nas embalagens flexíveis é o PE. Adicionalmente, são empregados também em embalagens flexíveis o poli(tereftalato de etileno) (PET), PP, polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD) (CANEVAROLO JR., 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE) no ano de 2017 o valor bruto da produção das embalagens foi R\$ 71,5 bilhões, representando aproximadamente um aumento de 5,1% em comparação ao ano de 2016. As embalagens retratam a maior participação no valor da produção, equivalendo a 38,85 % do total.

#### 2.1.1 Polietileno (PE)

O polietileno é um polímero obtido através da polimerização do monômero etileno, sugerindo um composto feito de várias moléculas de etileno quimicamente unidas (CANEVAROLO JR., 2002). A Figura 1 representa a estrutura química do polietileno.

Os polímeros etilênicos possuem subdivisões de acordo com a quantidade de ramificações existentes na sua estrutura, que resultam de requisitos reacionais e do sistema utilizado durante o processo de produção, entre esses, o PEBD, o PELBD e o PEAD (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

Figura 1. Estrutura química do polímero polietileno.

n 
$$H_2C=CH_2$$
  $\longrightarrow$   $\begin{bmatrix} H_3C-CH_3 \end{bmatrix}_n$  Etileno Polietileno

#### 2.1.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD é um termoplástico obtido através da polimerização via radical livre, a produção engloba três seções: a unidade de compressão, o reator e os sistemas de separação do produto. O processo se inicia pela compressão do gás eteno, até o reator tubular a alta pressão (1000 a 3000 atm), sendo aquecido até a temperatura de iniciação da reação, onde é controlada na faixa de 140 a 330°C. O reator é onde ocorre o início do processo de polimerização via radicais livres, o principal iniciador é o oxigênio (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O processo de reação conduz à elevada quantidade de ramificações de cadeias, influenciando nas propriedades do polímero. Polietilenos ramificados possuem menor cristalinidade (40 – 60%), com densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm³ e temperatura de fusão de 110 a 115°C (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O PEBD apresenta características e propriedades importantes no âmbito industrial, como transparência, baixa permeabilidade a vapor de água (15,5 – 23,0 g água/ (m². dia)) e boa resistência à tração (6,9 – 16 MPa). Dessa forma, são aplicados em sacos extrudados e como camada interna para termossoldagem de estruturas (PISTOR; CHIESA; ZATTERA, 2010).

## 2.1.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)

Os PELBDs são copolímeros lineares formados com uma α - olefina. O tipo de catalisador utilizado na polimerização influencia a distribuição das ramificações, a qual é função da estrutura e dos centros ativos presentes no catalisador. Normalmente, catalisadores metalocênicos contribuem com uma distribuição de ramificações curtas mais homogêneas do que os catalisadores Ziegler – Natta (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

A estrutura molecular do PELBD apresenta ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com o PEBD. Filmes de blendas PEBD e PELBD, têm sido utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades finais assim como aprimorar o processamento e reduzir custos de produção dos filmes. A extrusão de filmes tubulares em misturas do PELBD com o PEBD fornece aplicações em indústrias de sacaria, embalagem para ração animal e filme agrícola (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003), (OLIANI, et al., 2017).

#### 2.1.1.3 Polietileno Alta Densidade (PEAD)

O PEAD é um homopolímero de etileno com uma estrutura praticamente linear, pode ser obtido por processos de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta, em pressões de 10-15 atm e temperatura na faixa de 20 a 80°C (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O PEAD apresenta elevada cristalinidade (acima de 90%), uma vez que apresenta baixo teor de ramificações, contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, possui densidade entre 0,942 – 0,965 g/cm³, massa molar na faixa de 50.000 a 250.000 e temperatura de fusão 132°C (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O PEAD apresenta aplicação na produção de garrafas, recipientes plásticos e até mesmo filmes finos, por exemplo, em sacos plásticos do tipo camiseta (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

#### 2.2 Embalagens Flexíveis

Embalagens plásticas flexíveis são designadas como embalagens compostas por materiais flexíveis, que apresentam espessura inferior a 250 µm, cujo formato e dimensões não são necessariamente específicos. Podem ser confeccionadas pela combinação de diferentes polímeros, como o PE, PP ou polipropileno biorientado (BOPP) e o PET. Suas possibilidades de combinações determinam uma gama de diferentes materiais, atendendo às especificações de cada cliente, proteção, conservação e impacto ambiental (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

As embalagens flexíveis podem ser divididas em filmes multicamadas e filmes monocamadas. Embalagens multicamadas são obtidas pelo processo de coextrusão ou pela laminação de dois ou mais materiais, obtidos anteriormente por extrusão ou por coextrusão. Embalagens monocamadas são obtidas pelo processo de extrusão, balão ou plano, com uso amplo em embalagens flexíveis, atendendo embalagens para biscoitos, cafés, cereais, chocolates, massas (JORGE, 2003).

Durante o processo de fabricação das embalagens plásticas, diversos aditivos são incorporados nas resinas com o intuito de proporcionar melhores propriedades físicas e químicas aos materiais. Existem inúmeros aditivos, como antioxidantes, antibloqueio, auxiliar de fluxo, antiestáticos, plastificantes, deslizantes, estabilizantes, lubrificantes, absorvedores de UV, entre outros. Estes melhoram as características do polímero ao longo da produção e

processamento (COLTRO; MACHADO, 2011). Nas próximas seções deste trabalho serão abordados os aditivos utilizados durante a produção dos filmes investigados neste trabalho.

#### 2.3 Aditivos

Os aditivos podem ser designados como agentes químicos incorporados em um polímero-base visando à obtenção de produtos com propriedades melhoradas. A maioria dos polímeros comerciais são aditivados, seja quando da síntese, ao longo do processamento ou durante a etapa de mistura. Os aditivos podem ser subdivididos em aditivos de desempenho e aditivos de processamento, a sua utilização é dependente da aplicação desejada (COLTRO; MACHADO, 2011).

Os aditivos de desempenho são utilizados para melhorar as propriedades dos polímeros ao longo da fase de uso do material plástico. Nessa classificação estão os aditivos que previnem o envelhecimento (estabilizantes à luz, antimicrobianos, antioxidantes) e os aditivos de desempenho, como os antiestáticos, nucleantes, aditivos antibloqueio, plastificantes, agentes de expansão (COLTRO; MACHADO, 2011).

Os aditivos de processamento são incorporados com o objetivo de melhorar a processabilidade do material plástico, normalmente o processo de mistura é iniciado através de uma mistura a seco dos componentes e finalizado em uma extrusora. Entre estes, citam-se controladores de reação (catalisadores e iniciadores) e os auxiliares de processamento (estabilizantes térmicos, redutores de viscosidade, lubrificantes e etc) (COLTRO; MACHADO, 2011).

Os aditivos são incorporados por fabricantes ou transformadores de embalagens nas resinas em proporções de acordo com a aplicação e tipo de material. A adição tende a gerar migração que pode entrar em contato com o produto a ser acondicionado na embalagem. Uma vez que a maior parte dos aditivos é de compostos de baixo peso molecular, parte deles difundese dentro do polímero e, constantemente tende a migrar para a superfície da embalagem. Logo, quando um produto acondicionado está em contato direto com o plástico aditivado, pode ocorrer a transferência do aditivo para o produto, podendo resultar em alterações de cor, odor, textura, sabor. Diante do exposto, com o objetivo de proteger os consumidores, os aditivos empregados em embalagens para alimentos necessitam ser aprovados para a utilização. O órgão que realiza essa aprovação é a autoridade regulatória para alimentos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa que estabelece limites de composição para os aditivos e limites de migração

alimentos utilizados em embalagens plásticas flexíveis para contato com (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002). Tabela apresenta restrições e especificações de uso para alguns aditivos estabelecido pela Resolução RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019, que dispõe de um regulamento técnico sobre uma lista de aditivos para materiais plásticos designados à fabricação de embalagens em contato com alimentos. Onde, N° CAS: número de registro do Chemical Abstracts Service (CAS) da substância e LME é o limite de migração específica (quantidade máxima transferida permitida) em alimentos.

Tabela 1. Restrições de uso e especificações para alguns aditivos.

			Restrições e
Designação da	Função	N° CAS	especificações
substância			
Anidrido ftálico	Plastificante	85-44-9	LME = 30  mg/kg
Tiodipropionato de	Estabilizante ou	3287-12-5	Concentração não
dihexadecila	antioxidante		deve exceder um
			total de 7,75 mg/dm <sup>2</sup>

Fonte: ANVISA, 2019.

#### 2.3.1 Deslizantes

Buscando facilitar o deslizamento dos filmes nas linhas de envase, a indústria de empacotamento automático necessita utilizar embalagens com valores de COF controlados. Para isto, são incorporados os aditivos deslizantes, os mais utilizados são as amidas de ácidos graxos, com a cadeia carbônica variando de 18 átomos de carbono (oleamida) a 22 átomos de carbono (erucamida). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular de uma erucamida e de uma oleamida (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

O processo de migração da oleamida ocorre mais rapidamente para a superfície do filme do que a eurucamida, por causa da menor cadeia carbônica, desse modo, sendo um deslizante de efeito rápido. No entanto, o COF dos filmes tratados com eurucamida é menor depois de um longo tempo logo após a extrusão. A eurucamida é utilizada em aplicações que demandam rigorosas condições de processamento, visto que ela dispõe de uma menor pressão de vapor e é menos volátil do que a oleamida. A permanência da eurucamida por mais tempo na superfície

do filme também está diretamente relacionada com a menor volatilidade (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Figura 2. Estrutura molecular de uma erucamida e de uma oleamida.

Erucamida 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

Fonte: DATIQUIM, 2016.

Os aditivos deslizantes dispersos no filme tendem a migrar para a superfície do filme, uma vez que são rejeitados pela estrutura não polar do PE. Após a migração, os deslizantes formam camadas de aditivos ordenadas na superfície dos filmes, fazendo com que o COF diminua (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

#### Agentes Deslizantes e COF

O COF é uma propriedade decisiva na indústria de filmes flexíveis, uma vez que pode causar lentidão no processo produtivo e atrasar entregas de pedido. O mesmo indica a facilidade de deslizamento dos filmes em linhas de empacotamento automático. Valores de COF são adquiridos por ensaios laboratoriais utilizando o medidor específico e seguem a norma ASTM D1894 para filmes flexíveis com a força de fricção sendo tangencial à interface de dois corpos (um corpo se desloca em relação ao outro e o COF ou atrito é definido como a razão entre a força de resistência ao movimento entre dois corpos e a força normal que pressiona tais corpos).

Segundo Sarantópoulos, Oliveira e Coltro (2002) a proporção adequada dos deslizantes nas formulações para obtenção dos filmes depende de alguns fatores, como:

• Tipo de polímero: Quanto maior a cristalinidade dos polímeros, menor é a velocidade de migração, ou seja, estruturas cristalinas apresentam um maior grau de empacotamento de moléculas e são quase impermeáveis. Com isto, deduz-se que os

polímeros cristalinos, apresentam maior resistência à difusão do que os polímeros elastoméricos e vítreos.

- Espessura do filme: os deslizantes levam mais tempo para a formação da camada superficial em filmes mais espessos (60 μm), uma vez que o caminho de migração é mais longo. Filmes mais finos (20 μm) necessitam de uma dosagem superior do que os filmes mais espessos no intuito de apresentar o mesmo COF.
- Processos subsequentes: processos como tratamento corona na superfície, afetam o
  processo de migração e prejudicam o desempenho dos deslizantes, uma vez que o
  tratamento corona é uma modificação química e eletrônica na superfície dos filmes e
  pode remover parte do aditivo na superfície.
- Tensão de embobinamento: filmes com alto tensionamento ocasionam maior resistência na migração dos deslizantes em relação a filmes com menor tensionamento onde os deslizantes migram mais lentamente. Ou seja, se a tensão de embobinamento é muito alta, a pressão sobre as superfícies do filme é muito maior, podendo ocorrer a possibilidade de redução de energia livre do sistema por separação exotérmica e a concentração da amida diminui; como consequência, o agente deslizante não migra para a superfície do filme fazendo com que o nível do COF permaneça alto.

Shuler, Janorkar e Hirt (2004) estudaram o COF e a superfície de filmes de polietileno com o aditivo deslizante eurucamida, foi observado que o teor de eurucamida é diminuído à medida que o filme desliza ao longo dos processos, uma vez que, o filme entra em contato com os rolos dos equipamentos e provoca atrito, podendo aderir às superfícies dos rolos. A análise foi realizada em todos os filmes e observado que a eurucamida é removida da superfície para as partes de metal ao longo dos movimentos. Foi concluído que a estabilidade do COF nos filmes é uma propriedade importante, visto que elevado COF pode ocasionar rugas no filme, os quais podem ficar presos nas linhas de envase, causando paradas de máquinas e perda de produção. Para o COF muito baixo, problemas no alinhamento das bobinas podem ser verificados, gerando diminuição na velocidade nas máquinas. Os autores sugerem que o COF é um parâmetro que deve ser monitorado regularmente para assegurar que os valores estão dentro do especificado para cada aplicação que se destina, evitando perdas desnecessárias.

A importância de obter um processo que possibilite produzir ligações cruzadas no sistema termoplástico favorece um maior controle no processo de migração para a superfície dos filmes, reduzindo as chances das partes metálicas removerem o aditivo deslizante que

estaria concentrado na superfície do filme. Espera-se que após o processo de reticulação o COF tenha mais controle e menos variações ao longo dos processos. Com maiores vantagens na produtividade nas linhas de envase por causa da maior estabilidade do COF, os quais não causariam paradas de máquinas e perdas de produção.

#### 2.3.2 Aditivos Antibloqueio

O fenômeno conhecido como bloqueio consiste na aderência entre duas camadas de filmes em contato uma com outra e são resistentes à sua separação. É uma propriedade pertinente da utilização em poliolefinas, como PP, PEBD, PELBD e consiste na formação de frações de baixo peso molecular na superfície do filme (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

Os aditivos antibloqueio, também conhecidos como agentes antibloqueantes, reduzem a adesão entre as camadas dos filmes e diminuem a força de separação entre as mesmas. Estudos sobre o tema não definem precisamente o mecanismo de ação destes, mas apontam que interações ocorrem entre componentes orgânicos da formulação com os aditivos antibloqueantes, por causa das ligações químicas e forças físicas. Grupos hidroxilas nos materiais minerais tendem a reagir com polímeros e aditivos. Enquanto que ligações de hidrogênio envolvidas no processo são fáceis de serem rompidas e refeitas devido à baixa energia de formação da ligação de hidrogênio, ou seja, ligação de hidrogênio tende a diminuir a migração de grupos moleculares para superfície (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

O bloqueio entre as duas camadas de filmes pode ser causado por alguns parâmetros, como:

- Temperatura de fabricação, estocagem e uso: estes, influenciam na taxa de difusão dos componentes migratórios, uma vez que a temperatura aumenta o movimento browniano diminuindo a viscosidade e a efetivação da ligação de hidrogênio;
- Pressão de utilização ou armazenagem: uma elevada tensão aumenta o contato entre as camadas do filme fazendo com que a difusão seja menos restrita pelas barreiras relacionadas à superfície do material.

Os aditivos antibloqueantes consistem na formação de uma superfície microrugosa pelo menor número de pontos de contato entre as superfícies. Existem diversos tipos de antibloqueantes, como sílica gel sintética, sílica natural, calcário, talco, alquilaminas e compostos alquilados de amônia quaternária. Geralmente esses aditivos são adicionados em

concentração entre 0,1% a 0,5% (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Um dos aditivos antibloqueio mais utilizado é o talco, popular na América do Norte e Ásia, com 40% do volume do mercado global. Na china e na região do pacífico o agente antibloqueio mais utilizado é a sílica sintética (MARKARIAN, 2007).

Em estudo sobre filmes de PE com adição do antibloqueante sílica contendo 0,1% de estearamida ou oleamida foi observado que na formulação contendo oleamida, a sílica atuou como um antibloqueante, reduzindo o bloqueio à medida que aumenta o seu teor. Para a formulação com estearamida verificou-se que a sílica não afetou o desempenho da estearamida, que nesse caso, tem melhor ação como antibloqueante do que a sílica. Na avaliação do COF, a sílica não afetou esta propriedade da oleamida. Na combinação de estearamida e sílica, a sílica agiu como deslizante e a estearamida como antibloqueante (WYPYCH, 2011).

#### 2.3.3 Aditivos Antiestáticos

Os aditivos antiestáticos são utilizados nos filmes com o intuito de evitar o acúmulo de cargas elétricas provocadas durante os movimentos rápidos nos processos de conversão ou fricção dos filmes plásticos, o qual ocorre devido à facilidade dos materiais à perda de elétrons. Enquanto um dos filmes perde elétrons o outro recebe e exibe carga negativa, as quais podem ocasionar dificuldade de manuseio durante o transporte e armazenagem, riscos de choques elétricos nas máquinas e até mesmo riscos de descarga elétrica, causando fogo e explosão (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Alguns procedimentos para a eliminação da carga elétrica estática nos polímeros são:

- Elevar a umidade relativa do ambiente, uma vez que eleva a condutividade superficial do material e auxilia no processo de dissipação da carga estática.
- Elevar a condutividade elétrica do ar por meio de ionizadores, proporcionando a dissipação de carga para o ar.
- Elevar a condutividade superficial do material através da utilização de aditivos antiestáticos incorporados na superfície ou na massa polimérica.

Os aditivos antiestáticos possuem ação externa e interna. Os externos são dissolvidos em solventes, utilizados nos filmes através de spray ou imersão e, assim, o solvente é

evaporado, são pouco utilizados devido à perda das propriedades, por causa da abrasão da superfície e a migração para o interior do polímero, além disso, possuem complicações na obtenção de um revestimento uniforme na superfície do filme e caso o revestimento não seja uniforme, poderá implicar em problemas com a selagem e impressão (RABELLO, MARCELO, 2011).

Os aditivos antiestáticos internos são adicionados no polímero e formam uma camada uniforme por causa da migração (RABELLO, MARCELO, 2011). A molécula deste tipo de aditivo dispõe de um componente hidrofílico e um componente hidrofóbico, conforme exemplo abaixo:

Figura 3. Molécula do aditivo antiestático interno.

Fonte: RABELLO, MARCELO, 2011.

A função do componente hidrofílico é absorver umidade do ambiente para a superfície, à medida que o componente hidrofóbico confere compatibilidade com o polímero no intuito de manter a molécula ancorada ao mesmo. O processo de migração depende das concentrações dos componentes hidrofílicos e hidrofóbicos (RABELLO, MARCELO, 2011). A eliminação das cargas elétricas ocorre pelo aumento da condutividade elétrica superficial. O desejável é que a dissipação aconteça de forma mais rápida que a geração de cargas, de modo que não ocorra acumulação (RABELLO, MARCELO, 2011).

O mecanismo de dissipação de carga estática pela migração de éster de glicerol ocorre e as moléculas ativas interfacialmente se aglomeram na superfície e se orientam com as partes hidrofóbicas abrangendo a cadeia parafínica para o polímero e o componente hidrofílico se concentrando para fora, na qual possa adsorver água na superfície. O ângulo de contato entre a água adsorvida e o polímero é reduzido pelo agente antiestático, que permite uma distribuição uniforme da água na superfície. A película de água formada, cuja espessura depende da unidade atmosférica, auxilia o aumento da condutividade superficial através do processo de condução iônica, propiciando a movimentação dos íons (RABELLO, MARCELO, 2011).

As moléculas apolares do aditivo se concentram no interior do polímero, ao passo que as moléculas polares são projetadas para a superfície, e consomem a umidade atmosférica

formando um caminho condutivo encarregado pela dissipação das cargas elétricas da superfície dos filmes plásticos (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

#### 2.3.4 Aditivo Auxiliar de Fluxo

Os aditivos auxiliares de fluxo são utilizados durante o processo de extrusão no intuito de facilitá-lo, esses aditivos promovem um revestimento interno na superfície metálica da máquina, melhorando o fluxo do polímero durante o processamento e reduzindo o atrito com os componentes da máquina, resultando em um bom acabamento superficial do produto. Os auxiliares de fluxo são adicionados em forma de partículas relativamente pequenas (< 2 µm) em aproximadamente 0,1% durante a produção ou através do fabricante, que mistura o aditivo auxiliar de fluxo diretamente no polímero (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

O flúor-polímero é um copolímero de fluoreto de vinilideno e hexaflúorpropileno mais utilizado como auxiliar de fluxo, geralmente conhecido como flúor-elastômero, já que quando utilizado como auxiliar de fluxo não é retirado e assim não apresenta propriedades elastoméricas (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

#### 2.3.5 Antioxidades

Os antioxidantes são agentes que retardam o processo de oxidação do polímero que ocorre por meio de reações químicas complexas, por meio do contato do oxigênio atmosférico com o polímero que podem ocasionar alterações em algumas propriedades, como descoloração do plástico, aspecto visual áspero e mudança na resistência à tração. O principal resultado da oxidação é a degradação da cadeia polimérica, que pode causar redução do peso molecular e afetar as propriedades reológicas (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

As reações de oxidação decorrem de vários fatores, como altas temperaturas de processamento, radiação ionizante, estresse mecânico, luz ultravioleta e ataque químico. Os produtos ao final do processo precisam permanecer com suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, mesmo entrando em contato com calor, água, luz e oxigênio. Com isso, o entendimento do processo de degradação se torna necessário para prevenir e reduzir a degradação oxidativa nos filmes de plásticos (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; COLTRO; ALVES, 2002).

Coltro e Machado (2011) utilizaram o aditivo 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de n-octadecila, de nome comercial Irganox 1076, como aditivo antioxidante e avaliaram a migração específica do Irganox 1076 de embalagens plásticas para contato com alimentos, foi verificado que as amostras analisadas não apresentaram restrição de uso para contato com alimentos e bebidas do tipo aquoso, ácido e gorduroso, para acondicionamento e uso prolongado, em temperaturas superiores à 40°C.

Licciardello et al. (2015) prepararam filmes de PP orientado contendo extrato de folha de oliva e extrato de bagaço de uva e observaram a capacidade antioxidante destes filmes através do teste de ABTS (2,2′- azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)). Os testes revelaram que a capacidade antioxidantes dos filmes eleva com o aumento do tempo que os filmes mantêm contato com as soluções.

#### 2.4 Processo de reticulação

O processo de reticulação ocorre quando cadeias poliméricas ramificadas ou lineares são interligadas através das ligações covalentes, processo conhecido como ligação cruzada ou *crosslinking*, formando uma rede tridimensional com alta massa molar. Com o aumento da reticulação ocorre uma redução na mobilidade das cadeias e a estrutura se torna mais rígida. Como resultado, têm-se polímeros termorrígidos, que são insolúveis em água, não podendo ser fundidos e remoldados novamente (PESSANHA; ROCHA; DA SILVA, 2011).

#### 2.4.1 Tipos de reticulação

O processo de reticulação ocorre geralmente por dois amplos métodos, a reticulação física e a reticulação química. O método mais empregado na reticulação física é por radiação, que provoca uma clivagem das ligações carbono-hidrogênio em pontos específicos da cadeia polimérica, permitindo a formação de radicais livres que induzem a liberação de moléculas de hidrogênio. No processo de reticulação por radiação são inseridos promotores químicos ou aceleradores no intuito de reduzir os tempos de reação e potencializar a qualidade no processo de reticulação (DADBIN; FROUNCHI; SABET, 2005).

A reticulação química compreende a adição de agentes externos, que pode se apresentar em três gêneros: silano, azo-composto e peróxido.

A utilização do método peróxido baseia-se no constituinte químico como agente

reticulante com o objetivo de proporcionar sua decomposição térmica, liberando radicais que podem remover átomos de hidrogênio presente na cadeia do polímero. Tornando-se em um radical reativo, favorável de formar uma ligação cruzada com outro radical do polímero. Reação essa que ocorre várias vezes, até que todo o peróxido seja utilizado (CELINA; GEORGE, 1995). A Figura 4 ilustra o método de reticulação por peróxido.

Figura 4. Ilustração do processo de reticulação por peróxido.

Fonte: FERREIRA, 2017.

Segundo Cardoso (2017), o processo de reticulação do polietileno por meio de peróxidos orgânicos se tornou um método amplamente utilizado e estudado por alterar as propriedades e estrutura dos polietilenos. Em seu trabalho, foi realizado o desenvolvimento de blendas de PELBD/PEUAPM modificadas com 1% e 2% de peróxido. Os resultados apontaram um aumento na resistência ao impacto para as blendas reticuladas, no entanto, para as propriedades mecânicas não foram observadas mudanças significativas. As morfologias obtidas pelo MEV revelaram duas fases na formação da blenda e uma melhor adesão das fases após adição do peróxido.

#### 2.4.2 Reticulação de Polietileno

A reticulação do polietileno envolve a mistura do polímero com adição de um peróxido ao longo do processo de extrusão, proporcionando a formação de radicais livres que podem retirar átomos de hidrogênio da cadeia do polímero, direcionando a reticulação da cadeia polimérica e formando uma rede tridimensional (CELINA; GEORGE, 1995).

Três etapas distintas ocorrem no processo de reticulação com peróxido. A primeira etapa ocorre a geração de radicais primários (A), ocorrendo o ataque desses radicais na cadeia polimérica com a decorrente abstração de hidrogênio (B) e a dimerização de dois radicais

poliméricos para obtenção de uma nova ligação carbono-carbono (C) (CELINA; GEORGE, 1995). A Figura 5 ilustra o mecanismo de reticulação do PE.

GERADOR DE RADICAL  $R^* + -CH_2-CH_2-CH_2- \qquad \qquad -RH + -CH_2-CH_2-CH_2- \qquad (B)$ Radical livre + cadeia polimérica  $2-CH_2-CH_-CH_2- \qquad \qquad -CH_2-CH_-CH_2- \qquad (C)$ 

Figura 5. Mecanismo de reticulação do polietileno por adição de peróxido.

Fonte: FERREIRA, 2017.

-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-

O processo de reticulação por peróxido engloba três métodos: Engel, Pont à Mousson e Daoplast. O processo Engel emprega uma mistura de polietileno e peróxido, alimentada em uma extrusora com movimento alternativo de êmbolo sob elevadas temperaturas (entre 160 °C a 220°C). Este processo proporciona um reticulação uniforme, no entanto requer longos tempos. O método Pont à Mousson pode ser aplicado para polietilenos com diferentes pesos moleculares, o processo se inicia com uma mistura de polietileno e de peróxido extrudados, seguidos de reticulação em um banho de sal ou por meio de exposição a lâmpadas de infravermelho, atingindo temperaturas entre 250 e 280°C. Por fim, o processo Daoplast, no qual o polietileno é extrudado e o produto é exposto em um meio circundante com a presença do peróxido (FERREIRA, 2017). Neste trabalho, o método Engel foi aplicado em uma formulação descrita no tópico 3.2.1 Processamento por Extrusão dos Filmes PE.

Desse modo, o processo de reticulação utilizando peróxido abrange três passos: inicialmente, o calor proporciona a decomposição térmica do peróxido, ou seja, quebra das ligações de oxigênio por meio da ruptura homolítica. Um elétron desemparelhado mantém-se em cada átomo de oxigênio e favorece a formação de radicais de peróxido. Logo após, cada peróxido reage com radicais das moléculas, abstraindo um átomo de hidrogênio de cada polímero, provocando a formação de radicais. E por fim, os radicais dos polímeros reagem entre sim, compondo o polietileno reticulado (PESSANHA; ROCHA; DA SILVA, 2011).

Celina e George (1995) realizaram uma caracterização de polietileno reticulado via peróxido e concluíram que a reticulação rege um material mais homogeneamente reticulado.

Contudo, o polietileno reticulado com silano, ainda que menos reticulado uniformemente, resultou em um comportamento de relaxamento mais simples sob carga mecânica.

Ferreira (2017) estudou o método peróxido e silanos como agentes de modificação química para a formação de ligações cruzadas em polietileno. Como resultado, o teor de gel demonstrou a formação de cadeias intercruzadas entre as moléculas dos polímeros. Os ensaios mecânicos demonstraram melhoria nas propriedades mecânicas do polímero reticulado quando comparado com o polietileno original e as análises térmicas de maneira geral, maior eficiência na obtenção de cadeiras cruzadas pelo método de reticulação via silano do que pela reticulação via peróxido.

Marque e Melo (2009) incorporaram peróxido de dicumila (DCP) no polietileno puro com o objetivo de obter polietileno reticulado. A eficácia da reticulação foi avaliada pela determinação do teor do gel, bem como o grau de cristalinidade. Foi verificado o aumento do teor de gel com o aumento da concentração de peróxido, assim como a diminuição do grau de cristalinidade. Concluíram que foi possível reticular polietileno a partir de peróxido de dicumila, obtendo altos teores de gel.

#### 2.5 Processo de fabricação das embalagens flexíveis

#### 2.5.1 Extrusão tubular de filmes

O processo de fabricação das embalagens flexíveis é iniciado a partir da adição da matéria-prima plástica que é forçada em movimento horizontal pelo interior de um canhão aquecido junto de uma rosca em movimento constante, o movimento é forçado até a matriz em formato circular, na qual o jato de ar expande o material formando um balão, possibilitando estiramento do filme na direção axial conforme o material emerge da matriz. Posteriormente é comprimido por meio de roletes e mantêm o filme esticado para em seguida ser bobinado (SANTANA; MANRICH, 2005).

O processo de extrusão balão promove orientação molecular ao filme obtido pelo processo de inflagem, possibilitando excelente resistência mecânica e elevado percentual de alongamento (podendo ultrapassar 800% de alongamento do filme). Propriedade importante para filmes utilizados na confecção das embalagens flexíveis, uma vez que cada dia mais as máquinas automáticas requerem boa performance (BASSO et al., 2006).

Algumas embalagens necessitam apresentar propriedades especiais, dessa forma, os filmes podem ser confeccionados a partir de uma mistura de materiais poliméricos, aditivos ou

ser obtido com diversas camadas. Para a utilização de filmes com diversas camadas, usa-se o processo de conformação designado como Extrusão Coex (BASSO et al., 2006).

#### 2.5.2 Extrusão Coex

A coextrusão pode ser definida como o arranjo de duas ou mais camadas de polímeros fundidos, na qual são posteriormente resfriados formando um único filme. Com a elevada demanda sobre as propriedades das embalagens plásticas o desenvolvimento da tecnologia da coextrusão se superou, processo este em que duas ou mais camadas são extrusadas pela mesma matriz. Geralmente a co-extrusão é utilizada em três camadas, a camada interna é composta por resinas que beneficiem a soldabilidade. A camada intermediária, que proporciona a redução do custo da embalagem, e dessa forma, muitas vezes resinas comuns, geralmente materiais reciclados. Na camada externa são utilizadas matérias-primas que beneficiem as características óticas, como o aspecto visual da embalagem (VALDES et al., 1998).

Através do processo de coextrusão, uma resina termoplástica é adicionada em um cilindro e uma massa plástica amolecida se forma, a qual é forçada, através de um parafuso rotativo até a matriz para a obtenção de formas contínuas. Após saída do molde, o filme é resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea do material, com o objetivo de garantir uma estabilidade dimensional (SMITH, 1998).

Um filme coextrusado possui uma resistência mecânica igual à soma das resistências de suas camadas individuais. Estudos mostram que as propriedades mecânicas de filmes coextrusados são melhores do que em blendas monocamadas. Ainda que os componentes da não homogeneização das misturas sejam capazes de serem minimizados pela utilização de uma boa tecnologia de extrusão, existe uma diversidade de combinações de propriedades as quais os filmes monocamadas não conseguem apresentar desempenho similar aos filmes coextrusados (MARTÍNEZ; ARROYO, 1998).

O processo de coextrusão permite engrandecer características de polímeros de elevados custos, otimizando a quantidade precisa para desenvolver efeitos específicos de aderência, selagem, rigidez, perfuração, brilho, resistência ao impacto, ao rasgo, dentre outras (MARTÍNEZ; ARROYO, 1998).

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para o processamento dos filmes flexíveis foram utilizadas as matérias-primas cedidas pela indústria Copobras S/A. Indústria e comércio de embalagens conforme Tabela 2. No anexo I encontram-se as fichas técnicas destas matérias-primas.

Tabela 2. Matérias-primas utilizadas na produção de filmes desse trabalho.

Matéria-prima - ficha	Matéria- prima	Tipo	Fabricante
técnica	Nomenclatura		
Polietileno de Baixa	PELBD LF	Polietileno linear com	Braskem
Densidade Linear		deslizante, antibloqueio e	
LF0720/21AF		auxiliar de fluxo	
Polietileno de Baixa	PEBD EB	Polietileno com deslizante e	Braskem
Densidade EB853/72		antibloqueio	
Polietileno de Baixa	PELBD FLEX	Copolímero base hexeno	Braskem
Densidade Linear		com agente deslizante,	
Flexus 9212 XP		antibloqueio e auxiliar de	
		fluxo	
PE-AE 50025 -	AE	Agente antiestático	Cromex
4250025			
MASTER PE LL AF	AF	Auxiliar de fluxo	Schulman
NATURAL N00504		concentrado de aditivos à	
		base de polímeros fluorados	
PE-AB 50035 -	AB	Agente antibloqueio não	Cromex
4250035		migratório	
100900 AO PE MB	AO	Agente Antioxidante	Ampacet
PE-DL 50017 -	DL	Polietileno linear	Cromex
4250017		concentrado de deslizante	
RETILOX DH 20 G	AR	Agente reticulante com	Retilox
		ativação à 170°C	

Fonte: Elaboração própria.

#### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Processamento por Extrusão dos Filmes

Previamente à extrusão dos filmes todas as matérias primas foram secas em estufa sob vácuo à 60 °C por 24 horas. As composições de filmes utilizadas estão apresentadas na Tabela 3, com as proporções em massa (%).

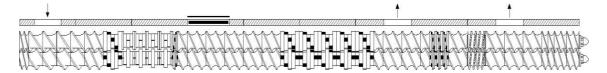
Tabela 3. Composições utilizadas na extrusão dos filmes.

Matéria-prima – Nomenclatura	PE/AR	PE/AR0.5	PE/AR1.0	PE/AR1.5
PELBD LF	67,85	67,85	67,85	67,85
PEBD EB	20	20	20	20
PELBD FLEX	10	10	10	10
AE	0,5	0,5	0,5	0,5
AF (0.5%)	0,5	0,5	0,5	0,5
AB	0,35	0,35	0,35	0,35
AO	0,1	0,1	0,1	0,1
DL/LD	0,7	0,7	0,7	0,7
AR	-	0,5	1,0	1,5

Fonte: Elaboração própria.

Os filmes foram produzidos em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK (D = 18 mm e L/D = 40), da Coperion Werner & Pfleiderer. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 180°C em todas as zonas, velocidade de rotação da rosca de 250 rpm e taxa de alimentação controlada de 2 kg/h, com perfil de rosca configurado com elementos de misturas distributivos e dispersivos, conforme Figura 6. Subsequentemente, o extrudado foi granulado e seco em estufa a vácuo durante 24h, com temperatura de 60°C.

Figura 6. Perfil da rosca da extrusora configurada com elementos de misturas distributivos e dispersivos.



Fonte: BARROS et al. 2020.

Figura 7. Filme produzido pelos processos de extrusão/compressão.



Fonte: Elaboração própria.

### 3.2.2 Caracterização das matérias-primas e dos filmes

As matérias-primas foram avaliadas pelas técnicas de calorimetria exploratória de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectrometria na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e os filmes foram avaliados pelas técnicas de calorimetria exploratória de varredura (DSC), espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), coeficiente de fricção em filmes (COF), ângulo de Contato e as análises das propriedades mecânicas.

As análises de TGA foram realizadas em um aparelho THA Pyris-1 da Perkin Elmer, empregando-se cerca de 4-5 mg de amostra, foram colocadas em uma panela de alumina, com taxa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C, com fluxo de gás (ar

sintético) de 20 mL/min. Os parâmetros da decomposição de massa foram determinados usando o software integral, e plotados os gráficos no SigmaPlot.

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments. As amostras foram investigadas termicamente aplicando ciclos de calor em três etapas, aquecimento de 25 ° C a 220 ° C, resfriamento de 220 ° C a 0 ° C e reaquecimento de 0 ° C a 200 ° C usando aquecimento/resfriamento reaquecimento taxas de 2,5, 5, 10, 15 e 20 ° C / min, com uma isotérmica de 3 minutos a 220 ° C realizada visando apagar a histórica térmica dos filmes. Utilizou-se uma vazão do gás de 50 mL/min, atmosfera de nitrogênio e empregando cerca de 4-5 mg de amostra. Posteriormente foi determinado os parâmetros da fusão usando o software integral, e plotados os gráficos no SigmaPlot.

As análises por FTIR foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Spetrum 400 com o software Spectrum versão 6.3.1.0132, com o acessório ATR universal fabricado em Waltham, Massachusetts, EUA. Na região correspondente ao comprimento de onda de 4000-600 cm<sup>-1</sup>, com 16 varreduras e uma resolução 4 cm<sup>-1</sup>, foi utilizado com intuito de identificar os principais grupos químicos.

As análises das propriedades mecânicas foram realizadas no equipamento universal EMIC (Curitiba, Paraná, Brasil), modelo DL 10000, utilizando uma célula de carga de 2.000 kgf, com taxa de deformação de 50 mm / min, os experimentos ocorreram em temperatura ambiente (~ 23 ° C) de acordo com a norma ASTM D 638. Os resultados apresentados são uma média de 5 amostras testadas.

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas pelo método da gota séssil, utilizando um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics - SEO (Florida, EUA). A gota de água destilada foi depositada sobre a superfície dos filmes por meio de uma lâmina micrométrica, e as imagens capturadas foram analisadas pelo software associado ao equipamento. As imagens foram capturadas em intervalos de 200 segundos. Os dados relatados são uma média de 20 medições.

As análises do coeficiente de fricção (COF) dos filmes foram determinadas conforme a norma ASTM D1894. Para essa análise utilizou-se um medidor de COF, modelo COF3D do fabricante DSM.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caracterização das matérias-primas

## 4.1.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

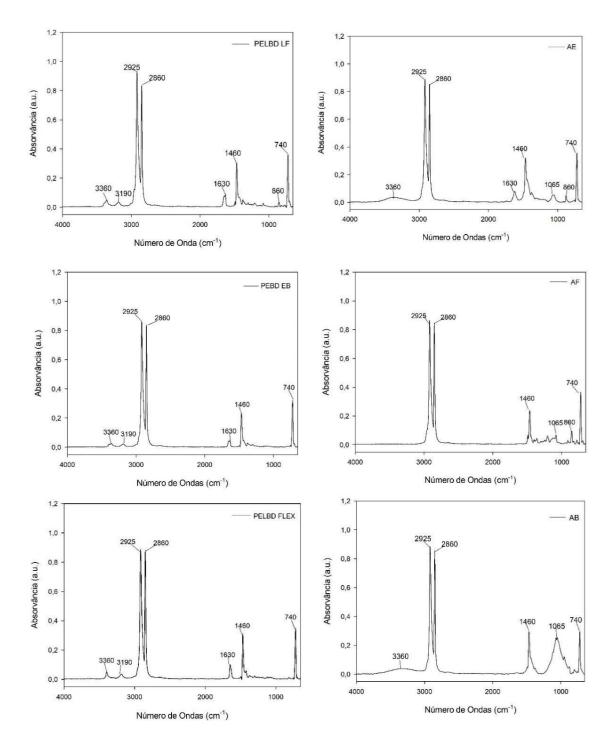
A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR das amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF, AB e a Figura 9 apresenta os espectros de FTIR das amostras AO, DL e AR. Foram observadas para todas as amostras, exceto para a AR, a presença das bandas de estiramento em 2925, 2860, 1460 e 740 cm<sup>-1</sup>. A presença da banda em 2925 cm<sup>-1</sup> refere-se ao alongamento assimétrico de CH<sub>2</sub> e a vibração em 2860 cm<sup>-1</sup>, atribui-se o alongamento simétrico do grupamento CH<sub>2</sub>. Ambas regiões do espectro com características de cadeias hidrocarbônicas apolares das poliolefinas. O número de onda em 1460 cm<sup>-1</sup>, refere-se ao dobramento amorfo do grupamento CH<sub>2</sub> do polietileno e por fim, a vibração em 740 cm<sup>-1</sup>, caracteriza a deformação angular simétrica no plano de quatro ou mais grupos de CH<sub>2</sub>, referente ao comprimento da cadeia na qual sua intensidade pode ser designada ao peso molecular do polietileno, assim como à fase amorfa do mesmo. Como todas as amostras apresentam como composição base o polietileno, o aparecimento dessas bandas de estiramento torna-se característico para todas as amostras (HUMMEL, 1978).

A banda de 1630 cm<sup>-1</sup> aparece especificamente nas amostras PELBD LF, AE, DL, PEBD EB, PELBD FLEX. indica o estiramento C=O, característico de carbonila de amida primária. Essa banda indica a presença de erucamida nas amostras, uma vez que tais amostras na sua ficha técnica induzem a utilização de agentes deslizantes (SILVERSTEIN, et al., 2006).

A presença das bandas de estiramento 2990, 1360 e 1190 cm<sup>-1</sup> aparecem especificamente para a amostra AR. O estiramento em 2990 cm<sup>-1</sup>, 870 cm<sup>-1</sup> e 740 cm<sup>-1</sup>, são atribuídos ao alongamento CH aromático, a banda 1360 cm<sup>-1</sup> corresponde ao grupo isopropil

C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com divisão CH<sub>3</sub> dobrando em modo guarda-chuva e a banda em 1190 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo C – O – C de peróxido. Ambos espectros, característico da presença do peróxido de dicumila (DCP). (SIPAUT; DAYOU, 2019).

Figura 8. Espectros de FTIR obtidos das amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF e AB com número de ondas de  $4000-600~\rm cm^{-1}$ , em 16 varreduras e resolução  $4~\rm cm^{-1}$ .



1.2 1.2 DL 1.0 1.0 0,8 Absorvância (a u.) Absorvância (a.u.) 0.6 0.4 0,2 0.2 3190 0.0 0.0 2000 4000 3000 1000 Número de Ondas (cm-1) Número de Ondas (cm<sup>-1</sup>) 1.2 1.0 0.8 Absorvância (a.u.) 0,6 0.2 4000 1000 Número de Ondas (cm<sup>-1</sup>)

Figura 9. Espectros de FTIR das amostras AO, DL e AR com número de ondas de 4000 – 600 cm<sup>-1</sup>, em 16 varreduras e resolução 4 cm<sup>-1</sup>.

## 4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC para as amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF, AB e as curvas das amostras AO, DL e AR, obtidas para uma taxa de aquecimento de 10°C/min estão ilustradas na Figura 10 e 11, respectivamente. Observa-se para todas as curvas, exceto para o AR, um evento endotérmico, ocorrendo o maior número de cristais em fusão entre 100 e 120°C, sendo essa considerada a faixa de temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) do polietileno. No entanto, apesar da T<sub>m</sub> não ter variado entre as amostras, a entalpia de fusão (ΔH<sub>f</sub>) varia em cada caso (PEACOCK, A. J., 2000). Na Tabela 4 estão listados os resultados quantitativos das análises de DSC para todas as amostras examinadas.

Analisando as curvas de DSC das amostras PELBD LF, AE e AO em aproximadamente 71,3, 82,0 e 89,8°C, respectivamente, observa-se uma mudança na linha de base o que indica a temperatura de transição vítrea  $(T_{\rm g})$  do Polietileno.

Comparando as curvas entre as matérias-primas analisadas, verifica-se que além da fusão, o DL apresenta mais um pico endotérmico em aproximadamente 120°C, devido à

heterogeneidade de cristalitos presentes (QUENTAL; HANAMOTO; FELISBERTI, 2005).

Um comportamento distinto das demais curvas é o AR, que é observado um evento exotérmico com temperatura de decomposição em 149°C, correspondendo a decomposição do peróxido de dicumila (DCP). Esse comportamento também foi verificado por LV et al., 2013, trabalho no qual foi estudada a cinética e temperatura de decomposição autoacelerada de peróxido de dicumila e verificado um evento exotérmico nas curvas de fluxo de calor do DCP em uma taxa de aquecimento em 8°C min<sup>-1</sup>.

Figura 10. Curvas de DSC para as amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF e AB analisadas em temperaturas de 30 à 250°C a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

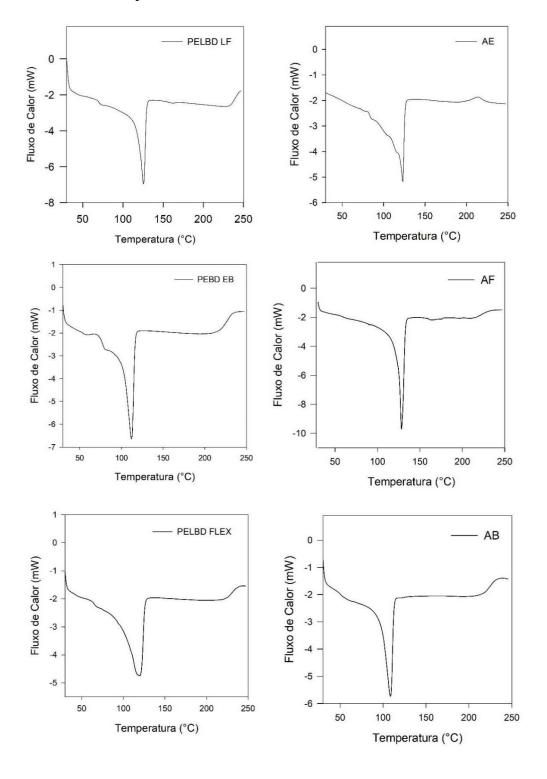


Figura 11. Curvas de DSC das amostras AO, DL e AR analisadas em temperaturas de 30 à  $250^{\circ}$ C a uma taxa de  $10^{\circ}$ C/min, em atmosfera de  $N_2$ .

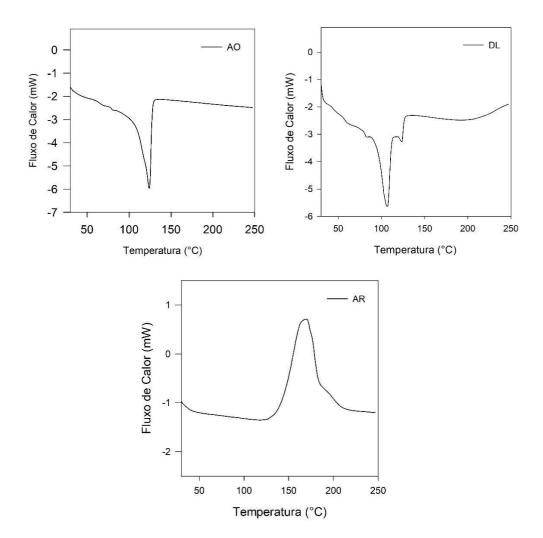


Tabela 4. Parâmetros de DSC obtidos para as amostras.

PELBD LF	PEBD EB	PELBD	AE	AF	AB	AO	DL	AR
		FLEX						
71,38	81,34	76,87	82,02	101,68	86,35	89,85	89,49	129,77
129,46	117,19	126,65	126,82	131,02	113,86	128,30	113,06	210,27
125,54	112,92	120,26	123,08	128,23	108,69	124,08	106,90	169,17
0,322	0,305	0,344	0,315	0,350	0,216	0,286	0,163	0,390
92.27	60.70	90.25	62.17	100 6	60.57	76.12	40.62	112.60
82,27	69,70	80,25	03,17	108,6	62,57	/0,13	40,62	112,60
4,91	2,76	3,60	3,16	2,47	1,96	2,91	1,50	3,75
0,81	0,89	0,47	0,59	1,26	0,97	0,76	0,93	0,30
	71,38 129,46 125,54 0,322 82,27	71,38 81,34  129,46 117,19  125,54 112,92  0,322 0,305  82,27 69,70  4,91 2,76	71,38         81,34         76,87           129,46         117,19         126,65           125,54         112,92         120,26           0,322         0,305         0,344           82,27         69,70         80,25           4,91         2,76         3,60	FLEX           71,38         81,34         76,87         82,02           129,46         117,19         126,65         126,82           125,54         112,92         120,26         123,08           0,322         0,305         0,344         0,315           82,27         69,70         80,25         63,17           4,91         2,76         3,60         3,16	FLEX         71,38         81,34         76,87         82,02         101,68           129,46         117,19         126,65         126,82         131,02           125,54         112,92         120,26         123,08         128,23           0,322         0,305         0,344         0,315         0,350           82,27         69,70         80,25         63,17         108,6           4,91         2,76         3,60         3,16         2,47	FLEX         81,34         76,87         82,02         101,68         86,35           129,46         117,19         126,65         126,82         131,02         113,86           125,54         112,92         120,26         123,08         128,23         108,69           0,322         0,305         0,344         0,315         0,350         0,216           82,27         69,70         80,25         63,17         108,6         62,57           4,91         2,76         3,60         3,16         2,47         1,96	FLEX         82,02         101,68         86,35         89,85           129,46         117,19         126,65         126,82         131,02         113,86         128,30           125,54         112,92         120,26         123,08         128,23         108,69         124,08           0,322         0,305         0,344         0,315         0,350         0,216         0,286           82,27         69,70         80,25         63,17         108,6         62,57         76,13           4,91         2,76         3,60         3,16         2,47         1,96         2,91	FLEX         81,34         76,87         82,02         101,68         86,35         89,85         89,49           129,46         117,19         126,65         126,82         131,02         113,86         128,30         113,06           125,54         112,92         120,26         123,08         128,23         108,69         124,08         106,90           0,322         0,305         0,344         0,315         0,350         0,216         0,286         0,163           82,27         69,70         80,25         63,17         108,6         62,57         76,13         40,62           4,91         2,76         3,60         3,16         2,47         1,96         2,91         1,50

## 4.1.3 Análise termogravimétrica

A Figura 12 apresenta as curvas de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para o PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF, AB e a Figura 13 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras AO, AL e AR. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de TGA obtidos para as amostras. Verifica-se uma similaridade para todas as curvas, exceto para o AR. A primeira perda de massa para cada amostra, exceto para o AR, está diretamente relacionada à estrutura química das poliolefinas, constituídas essencialmente por átomos de carbono e hidrogênio, associada a resina base de polietileno presente nas amostras.

Para a amostra AR, a perda de massa ocorre em 149°C, indicando a decomposição do peróxido de dicumila em uma etapa. Comportamento verificado por LUYT; ISHRIPERSADH, 1999, em que a perda de massa ocorre em uma única etapa entre 140°C e 180°C.

Figura 12. Curvas de TG/ DTG para as amostras PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF e AB analisadas em temperaturas de 30 à 600°C a uma taxa de 20°C/min, em atmosfera de Ar sintético.

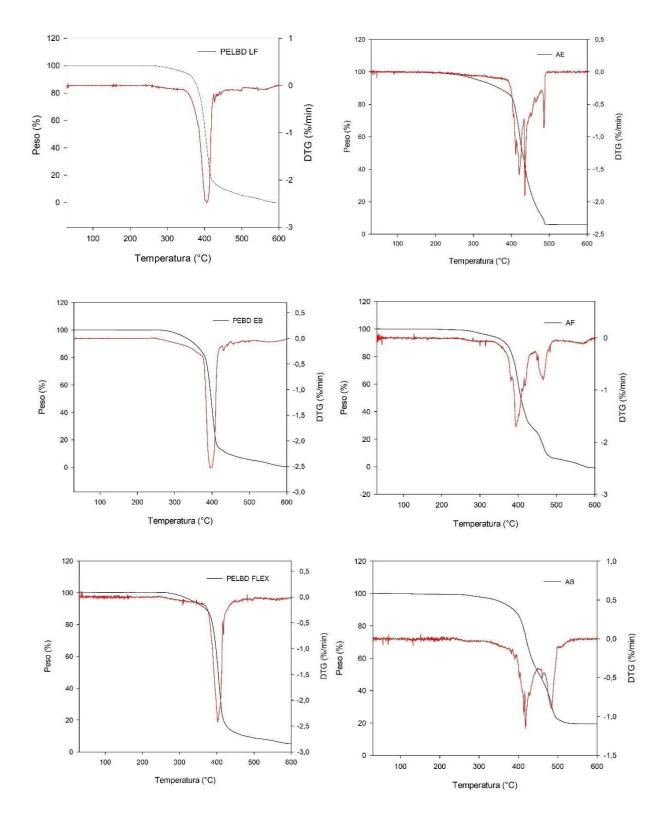


Figura 13. Curvas de TG/ DTG para as amostras AO, DL e AR analisadas em temperaturas de 30 à 600°C a uma taxa de 20°C/min, em atmosfera de Ar sintético.

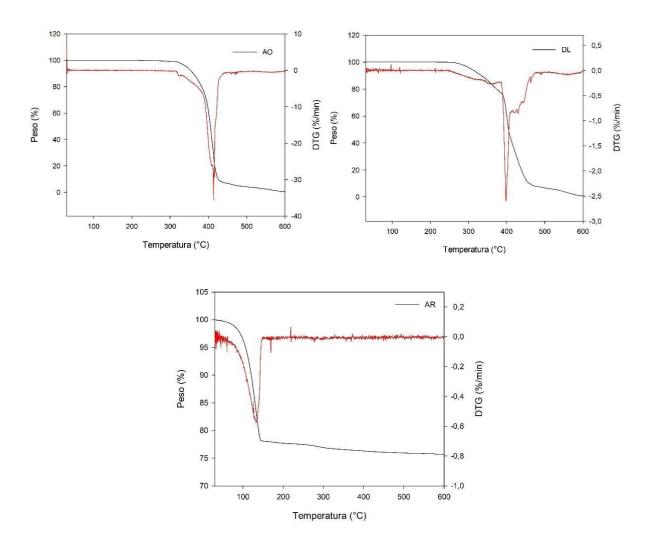


Tabela 5. Parâmetros de TGA obtidos para as amostras.

		PELBD LF	PEBD EB	PELBD FLEX	AE	AF	AB	AO	DL	AR
Primeira etapa	$T_0^1(^{\circ}C)$	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	$T_f^2(^{\circ}C)$	350	316	352	300	335	375	350	353	149
	Perda de peso (%)	5,22	3,7	7,21	4,15	5,50	4,20	6,7	14,4	21,87
	$c_{\text{max}}^{3}(\text{min}^{-1})$	_	_	_	_	_	_	_	_	0,34
Segunda etapa	T <sub>0</sub> (°C)	350	316	352	300	315	375	350	353	149
	T <sub>f</sub> (°C)	498	479	465	490	425	452	442	475	600
	Perda de peso (%)	89,31	89,33	82,10	89,32	63,73	45,09	86,21	77,67	2,46
	c <sub>max</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,50	0,53	0,67	0,39	0,67	0,32	0,56	0,65	_
Terceira etapa	T <sub>0</sub> (°C)	498	479	465	490	430	452	442	475	
	T <sub>f</sub> (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	
	Perda de peso (%)	5,47	6,70	5,72	0,65	31,65	31,40	6,84	7,41	
	c <sub>max</sub> (min <sup>-1</sup> )	_	_	_	0,46	_	0,24	_	_	_
T <sub>0</sub> .	05 <sup>4</sup> (°C)	350	316	352	300	315	375	350	352	30
$T_{0}$	<sub>.5</sub> <sup>5</sup> (°C)	403	397	402	427	407	431	405	407	128
T <sub>0.9</sub>	999 (°C)	498	479	465	490	425	452	442	475	149

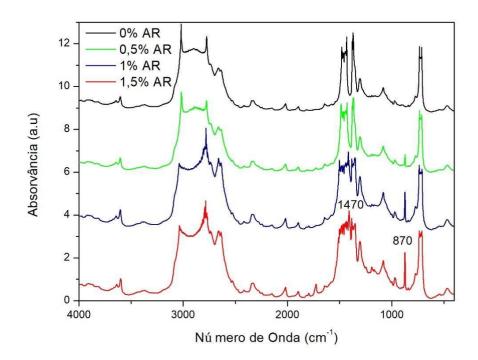
## 4.2 Caracterização após extrusão

Através das análises das matérias-primas, verifica-se que a maior concentração das amostras é a presença da poliolefina, possuindo como resina base o polietileno (PE), fato confirmado por meio das fichas técnicas contidas no Anexo I. Dessa forma, prever-se que o processo de reticulação com o agente reticulante, observado na literatura como o DCP, seja com uma alta concentração de PE.

## 4.2.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 apresenta os espectros após o processo de extrusão utilizando 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de AR em PE. Observa-se que os espectros das amostras são similares, chamando atenção para a absorção em 1470 cm<sup>-1</sup> e na absorção de 870 cm<sup>-1</sup> que divergem das demais. Verifica-se uma perda de intensidade e definição das curvas 1,0% AR e 1,5% AR em comparação com as curvas 0% AR e 0,5% AR da banda de absorção em 1470 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, sugerindo uma maior interação desses grupamentos com o agente reticulante para a formação das ligações cruzadas. A banda de absorção em 870 cm<sup>-1</sup> aumenta de intensidade com o aumento da concentração do agente reticulante, atribuída a deformação de C-H aromático, sugerindo que quanto maior a concentração do agente reticulante, maior a presença do anel aromático. A presença do anel aromático presente na estrutura do DCP induz uma maior interação com a cadeia do polietileno para a formação das ligações cruzadas (CONSTANTINO, M. G, 2006).

Figura 14. Espectros de FTIR obtido após extrusão dos filmes utilizando 0%, 0.5%, 1.0% e 1.5% de AR em PE com número de ondas de 4000-600 cm<sup>-1</sup>, em 16 varreduras e resolução 4 cm<sup>-1</sup>.



## 4.2.2 Propriedades Mecânicas

As análises das propriedades mecânicas foram investigadas com o aumento da concentração de AR no PE e os dados coletados são apresentados na Tabela 6.

Apesar de adicionar o agente reticulante, a resistência à tração sutilmente mudou e os dados coletados são de aproximadamente 12,5 MPa. O módulo de elasticidade aumentou em 40% e a maior alteração foi observada para a deformação na ruptura que diminuiu em aproximadamente 83% após 1,5% da adição do agente reticulante. As alterações mostram o efeito das cadeias reticuladas que são atribuídas como fortemente ligadas, enrijecendo a cadeia através da restrição da mobilidade. (KIM, K. J., KIM, B. K., 1993).

Kurian, George e Francis (1992) submeteram amostras confeccionadas com catalisador Ziegler-Natta à extrusão reativa utilizando 1,0 pcp de DCP e observaram um aumento no módulo de elasticidade por tração.

Tabela 6. Propriedades mecânicas das amostras processadas com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de AR em PE.

Compostos	Módulo de	Resistência à tração	Deformação na
	elasticidade (MPa)	(MPa)	ruptura (%)
0% AR	$143,42 \pm 7,98$	$13,14 \pm 3,17$	$1071,95 \pm 55,53$
0,5% AR	$151,59 \pm 11,23$	$8,80 \pm 2,00$	$620,54 \pm 23,37$
1,0% AR	$182,20 \pm 24,21$	$12,62 \pm 2,20$	$350,52 \pm 24,53$
1,5% AR	$198,97 \pm 13,37$	$12,23 \pm 2,15$	$179,20 \pm 14,33$

## 4.2.3 Avaliação do ângulo de contato

A avaliação do ângulo de contato foi realizada e os dados coletados são apresentados na Tabela 7. Verifica-se uma sutil alteração após a reticulação, em geral, sugerindo uma tendência decrescente ao avanço da reticulação, o que significa que a superfície dos filmes reticulados é mais reativa com água, ou seja, mais hidrofílico.

Tabela 7. Dados do ângulo de contato para compostos puros de PE e PE reticulado.

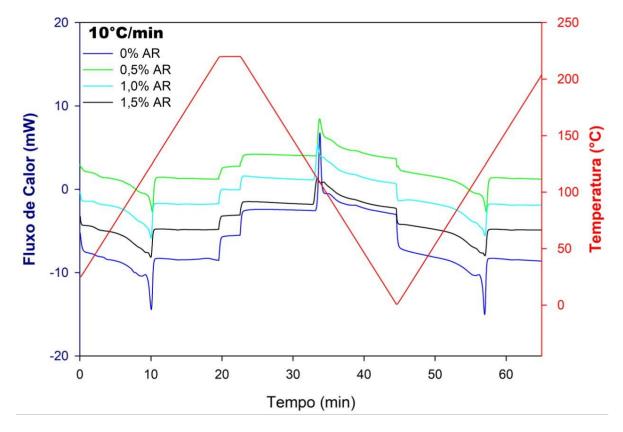
Compostos	Ângulo de contato
	(°)
0% AR	90,5
0,5% AR	88,9
1,0% AR	91,0
1,5% AR	83,1

## 4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 15 apresenta os termogramas de DSC após extrusão dos filmes utilizando 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de AR em PE a 10°C/min. A linha sólida vermelha consiste no programa térmico aplicado, que consiste em aquecimento, resfriamento e reaquecimento, com uma isotérmica de 3 minutos a 220°C realizada visando apagar a história térmica dos filmes. Ao longo do primeiro aquecimento, ocorre a fusão dos filmes, relacionada com a moldagem dos filmes, ou seja, extrusão e compressão; durante o resfriamento, um pico exotérmico é observado devido à cristalização a partir da fusão dos filmes de PEs e durante o reaquecimento, um pico

endotérmico é observado, devido à fusão dos cristais dos PEs. Efeito similar foi observado em um estudo de formação de ligações cruzadas do PELBD com 0,05% de VTMS (0,02 e 0,07% p/p) e 0,07% p/p de DCP. Verificado a presença de dois picos de fusão e um pico de cristalização. O estudo também detectou um pico no primeiro aquecimento que reaparece no segundo aquecimento, após o processo de recristalização (PESSANHA, A. B, 2009).

Figura 15. Curvas de DSC após extrusão utilizando 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de AR em PE analisadas em temperaturas de 0 à 250°C a uma taxa de 10°C/min.

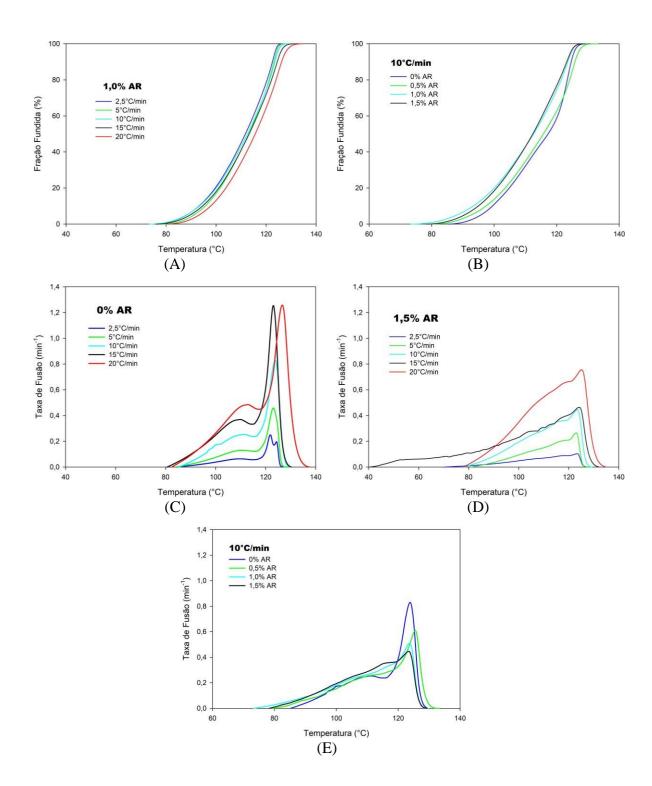


## 4.2.4.1 História térmica, primeira e segunda fusões

Endotermas relacionadas com a primeira fusão são apresentadas na Figura 16 nas taxas de aquecimento e composições investigadas. Em geral, as taxas de fusão aumentaram com as taxas de aquecimento para todas as composições ao longo do aquecimento e reaquecimento.

Com o aumento da concentração do agente reticulante, as taxas de fusão diminuíram significativamente, a reticulação de 0% de AR, com 1,285 min<sup>-1</sup>, diminui para 0,7550 min<sup>-1</sup> em 1,5% AR aquecido a 20°C/min. Os picos endotérmicos modificaram-se após a adição do agente reticulante em picos mais largos e menos intenso, possivelmente devido à heterogeneidade entre as fases. Assim, a adição do agente reticulante estaria produzindo cadeias macromoleculares com diversos tamanhos e pesos moleculares. Geralmente os picos endotérmicos agudos e intensos estão relacionados com cristais altamente cristalinos e homogêneos. Pressupõe-se que a reticulação no PE, proporcionou a formação de uma rede fortemente ligada que retarda a cristalização, possuindo fases cristalinas heterogêneas visualizadas como picos endotérmicos largos e achatados. Sobre a fração fundida, todos os picos apresentaram curvas evidenciando processos sem descontinuidades bastante semelhantes aos adquiridos para a segunda fusão.

Figura 16. Dados de fusão coletados durante o primeiro aquecimento. A) Curvas de 1,0% AR coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% - 1,5% AR coletados a 10°C/min. C) Taxas de fusão de 0% AR nas taxas de aquecimento indicadas. D) Taxas de fusão de 1,5 % AR nas taxas de aquecimento indicadas. E) Taxas de fusão adquiridas a 10°C/min para os compostos indicados.



As curvas adquiridas durante o segundo aquecimento são exibidas na Figura 17, gráficos contínuos foram observados para todas as taxas e compostos processados (Figura 17 A e B). Verifica-se que as taxas de fusão diminuíram com a adição do agente reticulante e os picos tornaram-se maiores, comportamento semelhante observado durante a primeira fusão (Figura 17 C e D). Em relação à faixa de temperatura de fusão, nenhuma alteração significativa foi observada e os PEs, independentemente do conteúdo de reticulação, fundiram em faixa de temperatura semelhante. O grau de cristalinidade Xc em geral, foi maior para a segunda fusão dos filmes reticulados (Figura 17 E, de alguma forma, a massa cristalizável impedida de cristalizar durante a primeira fusão, tinha energia suficiente e condições adequadas para fazêlo após o resfriamento e o reaquecimento. O efeito reticulador, mudou sutilmente a cristalinidade.

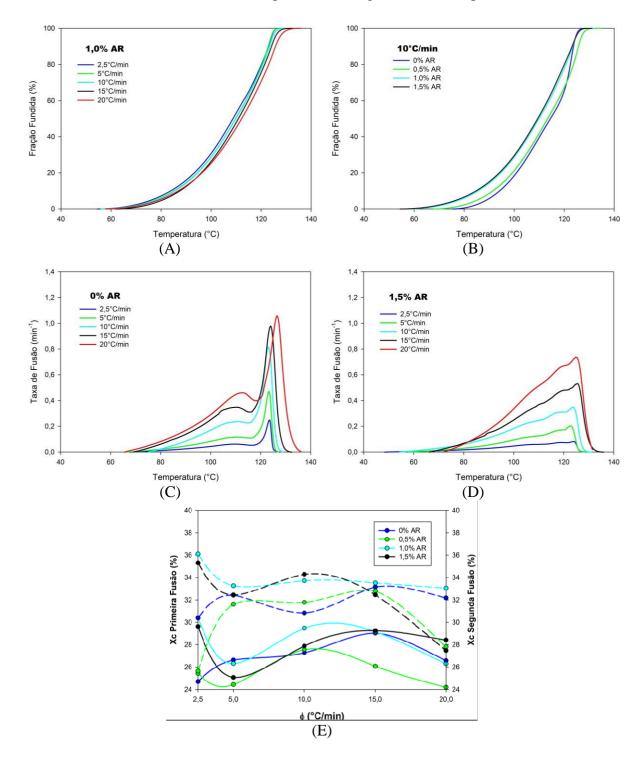
Um estudo realizado das propriedades térmicas de PEAD com 0,3 pcr de 1,3-bis (t-butilperóxi-isoproprilbenzeno) em extrusora constatou um aumento das temperaturas de cristalização e fusão do polímero com o peróxido (KIM, K. J., KIM, B. K., 1993).

Normalmente, a adição do agente reticulante aumenta o teor de gel e os parâmetros físicos, relacionado à cristalinidade normalmente diminui, enquanto algumas propriedades mecânicas são melhoradas. No entanto, como não foi o caso verificado no presente trabalho, sugere-se uma possível separação do agente reticulante durante a cristalização: em frações ricas em peróxido (preferencialmente a fase amorfa) e em pequenas quantidades de peróxido (material cristalino). A reticulação no estado sólido com mobilidade limitada leva a uma rede geral mais heterogênea. Esses fatores promoveram uma fase cristalizável mais ampla, portanto, maior grau de cristalinidade (M. CELINA, G. GEORGE, 1995).

Baseando-se nas propriedades mecânicas pela Tabela 6 e nas propriedades de cristalinidade, supõe-se que as fortes ligações covalentes impedem a deformação, conforme verificado na deformação na ruptura. No entanto, durante a fusão, ou seja, no estado fluido, as cadeias macromoleculares possuem liberdade e energia suficiente para cristalizar.

A reticulação no PE muda sua estrutura química, o PE que consiste de cadeias macromoleculares lineares, após a reticulação, é transformado em uma rede polimérica com propriedades elásticas parecido com a da borracha. A atividade radical durante a reticulação do peróxido pode levar à cisão da cadeia, bem como a formação de fragmentos de cadeia curta e a reticulação. A rede resultante, pode ser descrita como uma rede de cadeia alquil razoavelmente heterogênea.

Figura 17. Dados de fusão coletados durante o segundo aquecimento. A) Curvas de 1,0% AR coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% - 1.5% coletados a 10°C/min. C) Taxas de fusão de 0% AR nas taxas de aquecimento indicadas. D) Taxas de fusão de 1,5 % AR nas taxas de aquecimento indicadas. E) Grau de cristalinidade dos compostos de 0% AR – 1,5% AR coletados durante a primeira e a segunda fusão, respectivamente.



## 4.2.4.2 Análise de cristalização por fusão

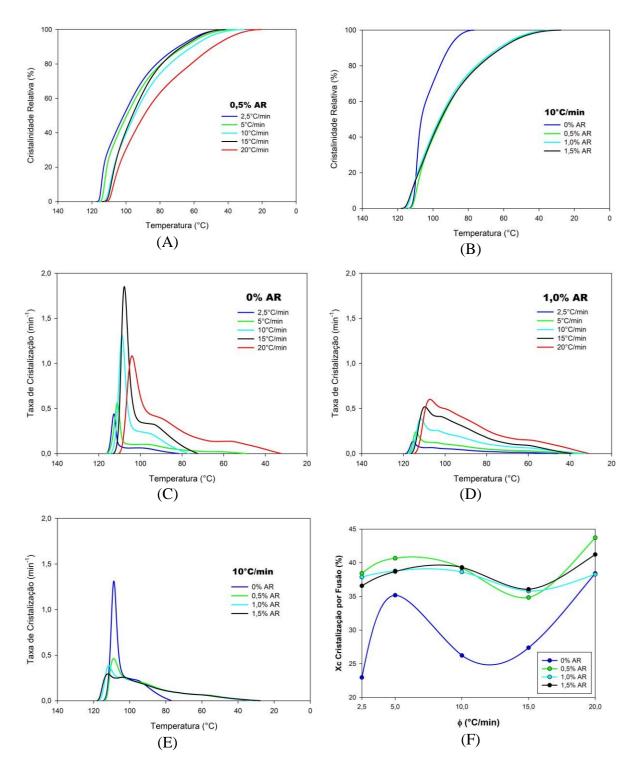
Curvas de cristalização por fusão adquiridas durante o resfriamento são exibidas na Figura 18, gráficos da taxa de cristalização por fusão e grau de cristalinidade também são ilustrados. Em geral, as taxas de cristalização diminuíram com a adição do reticulador, principalmente devido à maior energia necessária para mover as cadeias macromoleculares ligadas no fundido para o novo cristal em crescimento, as exotermas também se tornaram maiores e os picos agudos não foram mais verificados.

Uma tendência interessante foi observada para o grau de cristalinidade que foi medido como a integração do pico exotérmico de PE puro (0% AR) e PEs reticulados. O grau de cristalinidade para PEs reticulados foram maiores do que para PE puro, de alguma forma, apesar de mais lento, as cadeias reticuladas favoreceram a cristalinidade. O DCP pode ter causado heterogeneidade, a cisão da cadeia levando à formação de cristais menores e/ou imperfeitos. Ambos podem ter contribuído para a cristalização observada; no entanto, esta é uma tendência pouco clara.

Em relação à forma do pico de cristalização, o PE puro exibiu um pico intenso e agudo, onde foram observados picos, largos e achatados para os PEs reticulados. O aparecimento de picos bimodais para PEs reticulados em baixa taxa de resfriamento, é ocasionado pela formação de rede após reticulação, que pode funcionar como uma barreira física para o crescimento do cristal e consequentemente, picos com menores temperaturas de cristalização.

Resultados semelhantes são relatados por Jiao et al (2005) para PELBD reticulado com silano. Pode-se observar que a temperatura de cristalização mudou para uma temperatura mais baixa e o pico exotérmico tornou-se mais amplo com o aumento das taxas de resfriamento para todas as amostras. Uma taxa de resfriamento mais rápida significa menor tempo em todas as temperaturas para a matriz polimérica desenvolver a cristalização a partir do fundido e, portanto, o processo de cristalização é restringido. Enquanto que, uma faixa de temperatura mais ampla foi necessária para que as amostras realizassem sua cristalização à medida que a taxa de resfriamento aumentava. Além disso, o aumento da taxa de resfriamento também pode tornar a estrutura do cristal imperfeita e irregular.

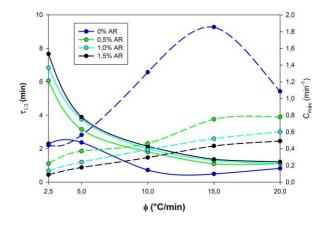
Figura 18. Dados de cristalização por fusão coletados durante o resfriamento. A) Curvas de 0,5 % AR coletados nas taxas de aquecimento indicadas. B) Curvas de 0% AR – 1,5% AR coletados a 10°C/min. C) Taxas de cristalização por fusão de 0% AR nas taxas de resfriamento indicadas. D) Taxas de cristalização por fusão de 1,0 % AR nas taxas de resfriamento indicadas. E) Taxas de cristalização por fusão de 0% AR e de PEs reticulados coletados a 10°C/min. F) Grau de cristalinidade dos compostos de 0% AR e PEs reticulados coletados durante o resfriamento.



O meio tempo de cristalização  $\tau$  (1/2), definido como o tempo do início da cristalização até o momento em que a cristalinidade relativa é de 50%, pode ser estimado diretamente a partir da Figura 18, os dados adquiridos são exibidos na Figura 19, juntamente com as taxas de cristalização.

Como esperado,  $\tau$  (1/2) diminuiu com o aumento das taxas de resfriamento para todas as amostras, indicando que o polímero cristalizou mais rápido quando a taxa de resfriamento é aumentada. A uma dada taxa de resfriamento, o valor de  $\tau$  (1/2) para o PE puro foi menor do que para o PEs reticulados, sugerindo que as cadeias reticuladas precisam de mais tempo e/ou energia para a organização, nucleação e crescimento do cristal, resumindo com base na teoria do movimento, a cristalização de PE reticulado é afetada pela densidade de reticulação de suas moléculas.

Figura 19. Meio tempo de cristalização τ (1/2) e a taxa de cristalização a partir da fusão dos compostos produzidos em função das taxas de resfriamento testadas.



## 4.2.5 Análise do Coeficiente de Fricção (COF)

A Tabela 8 apresenta os valores de COF para todas as composições analisadas. O COF da amostra com 1,5% AR, apresenta menor valor de COF comparado com as demais amostras, uma vez que o processo de reticulação apresentou maior restrição molecular da cadeia, proporcionando maior controle da quantidade desejada da migração do aditivo para a superfície do filme. O COF da amostra com 0% de AR apresentou maior valor de COF, provavelmente, os aditivos migraram para a superfície, uma vez que a amostra com 0% de AR apresenta uma cadeia sem restrição da migração. Portanto, a estrutura reticulada do PE com adição de AR

dificulta a migração de aditivos, possibilitando o controle superficial almejado nesse trabalho. (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009).

Tabela 8. Resultados do Coeficiente de Fricção para todas as composições investigadas.

Compostos	COF
0% AR	0,15
0,5% AR	0,13
1,0% AR	0,13
1,5% AR	0,10

# 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos em escala laboratorial filmes flexíveis utilizando formulações com teores de 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de agente reticulante em um lote industrial.

A partir dos resultados obtidos pelas análises das matérias-primas, foi observado que o agente reticulante fornecido, se trata do peróxido dicumila (DCP). As análises de FTIR mostraram duas bandas de absorção com características diferentes. A banda de absorção em 870 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação de C-H aromático aumentou de intensidade com o aumento da concentração do agente reticulante, sugerindo uma maior interação do anel aromático presente na estrutura do DCP com o PE para a formação das ligações cruzadas. A banda de absorção em 1470 cm<sup>-1</sup> apresentou perda de intensidade e definição das curvas 1,0 AR e 1,5% AR sugerindo maior interação dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> com o agente reticulante.

Os resultados das propriedades mecânicas, evidenciaram que os PEs reticulados apresentaram maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura. A partir de análises de cristalização por fusão não isotérmica, verificou-se que a taxa de cristalização aumentou com as taxas de resfriamento e diminuiu com a adição de DCP, enquanto que o grau de cristalinidade foi sutilmente afetado durante a fusão, a cristalização por fusão dos PEs reticulados exibiram grau de cristalinidade mais alto.

As análises de COF mostraram que o PE puro apresentou maior valor de COF comparado com os PEs reticulados. Dos compostos reticulados, o filme com menor valor de COF foi o de 1,5% AR. A reticulação apresentou maior restrição molecular da cadeia, proporcionando maior controle da quantidade desejada da migração do aditivo para a superfície do filme.

# 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. Estudo macroeconômico da embalagem ABRE/FGV. Disponível em: < <a href="https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2017/">https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2017/</a>. Acesso em 15/05/2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. "Resolução n° 326, de 3 de dezembro de 2019. Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências. Diário Oficial União, Brasília, 04 de dezembro de 2019. Sec. 1. p. 95 – 236.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. - "Resolução n. 899, de 29 de maio de 2003. "Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos". Diário Oficial União, Brasília, 2 jul. (2003).

BASSO, G. M. et al. Correlação entre Propriedades Reológicas e Ópticas de Filmes Tubulares de Polietileno Linear de Baixa Densidade com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas Correlation Between Rheological and Optical Properties of LLDPE Blown Films with Different.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CARDOSO, P. D. M. Estudo da correlação estrutura-propriedade de blendas de polietilenoo linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) modificadas por peróxido. 2018. 144f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

CELINA, M.; GEORGE, G. A. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 2, p. 297-312, jan. 1995.

COLTRO, L.; MACHADO, M. P. Migração Específica de Antioxidante de Embalagens Plásticas para alimentos Specific Migration of Antioxidant from Plastic Packages for Food.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L.C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003.

CONSTANTINO, M. G. Espectroscopia no Infravermelho. In: Química Orgânica, volume 3: Curso básico universitário. p. 95–137, São Paulo: LTC, 2006.

C. JIAO, Z. WANG, X. LIANG, Y. HU. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene, **Polymer testing**, 24 (2005) 71-80.

DADBIN, S.; FROUNCHI, M.; SABET, M. Studies on the properties and structure of electron-beam crosslinked low-density polyethylene/poly[ethylene-co-(vinyl acetate] blends. Polymer Internation, v. 54, n. 4, p. 686-691, abr. 2005.

DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS. Catálogo técnico de Produto. São Paulo. Disponível em: <<u>www.datiquim.com.br/site\_novo/pdfs/EURUCAMIDA</u>>. Acesso em 27/04/2020.

FERREIRA, M. B. S. Estudo da influência dos métodos de reticulação sobre as propriedades do polietileno. 2017. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2017.

FERREIRA, R. L. R.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência da razão de sopro nas propriedades de filmes tubulares de PEBD e PEAD. Polimeros, v. 25, n. 1, p. 83–93, 1 jan. 2015.

GARRIDO, I. Q.;Rienda J.M; Frutos G. **Diffusion of Erucamide (13- cis-Docosenamide) in Isotactic Polypropylene. Macromolecules,** v. 29, p. 7164–76, 1996.

HUMMEL, D.O. and F. Scholl, **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**. 2nd ed. Vol. 2. 1978, Munich: Carl Hanser Verlag. 578 p.

INNOVA. **História do plástico, 2012.** Disponível em: <<u>www.innova.ind.br</u>> Acesso em: abril de 2020.

JORGE, N. Embalagens para alimentos / Neuza Jorge. – São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013.

KNACK, E. R. **Estudo da migração de deslizante em filmes de polietileno.** Dissertação em ciência dos materiais – RG. Porto Alegre, p. 93. 2016.

KIM, K. J.; KIM, B. K. Crosslinking of HDPE during reactive extrusion: rheology, thermal, and mechanical properties. J. **Appl. Polym. Sci.**, v.48, p. 981-986, 1993.

KURIAN, P.; GEORGE, K. E.; FRANCIS, D.J. Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties of HDPE/LLDPE blends. **Eur. Polym. K.,** v. 28, n.1, p. 113-116, 1992.

L V, J. et al. Kinetic analysis and self-accelerating decompositiob temperature (SADT) of dicumyl peroxide. **Thermochimica Acta**, v. 571, p. 60-63, nov. 2013.

LICCIARDELLO, F., WITTENAUER, J., SAENGERLAUB, S., REINELT, M., STRAMM, C. Rapid assessment of the effectiveness of antioxidant active packaging—Study with grape pomace and olive leaf extracts. Food Packaging and Shelf Life, v. 6, p. 16, 2015.

LUTY, A. S.; ISHRIPERSADH, K. Comparative thermoanalytical investiation of the cross-linking behaviour of three different paraffin waxes in the presence of dicymyl peroxide. **Thermochimica Acta**, v. 333, n. 2, p. 155-167, 3 ago. 1999.

M. CELINA, G. GEORGE, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, **Polymer Degradation and Stability**, 48 (1995) 297-312.

MARTÍNEZ, F.; ARROYO, I. A coextrusão: uma ferramenta para se diferenciar no mercado. PE news América Latina - Soluções DOW, mai. 1998.

MARQUES, M. F.V.; MELO, R. P. Comparação entre pex sinterizados por reticulação com peróxido partindo-se de diferentes polietilenos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2009, Foz do Iguaçu. Anais... Paraná, 2009.p. 1-8.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. São Paulo: Artliber, 2005. 431 p.

MARKARIAN, Jennifer. **Slip and Antiblock additives: Surface medication for film and sheet.** Plastics, additives and compounding, volume 9, issue 6, 2007, p. 32-35.

MORAES, L. R. C.; **Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular. 2015**. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

OLIANI, W. L. et al. Contribution to the β Relaxation Study of the HDPE, LDPE and LLDPE. Minerals, Metals and Materials Series. Anais. Springer Internation Publishing, 2017.

PEACOOCK, A. J. – "Handbool of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications", Marcel Dekker, New York (2000).

PESSANHA, A. B. Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis. 2009. 123f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

PESSANHA, A. B.; ROCHA, M. C. G.; DA SILVA, A. H. M. F. T. Introdução de ligações cruzadas no LLDPE através de processo de extrusão reativa de grafitização do vinil-trimetóxisilano (ctms) na cadeia polimérica: Efeito das condições de processamento e do sistema reacional. **Polimeros**, v. 21, n. 1, p. 53-58, 2011.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do Reprocessamento de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) Reciclado do Processamento de Extrusão de Filmes Tubulares Study of the Reprocessing of Low Density Polyethylene (LDPE) Recycled from Extruded Blown Films, 2010.

P. HENDRA, A. PEACOOK, H. Willis, The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general, **Polymer**, 28 (1987) 705-709.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. **Polímeros**, v. 15, n.4 p. 281-288, nov. 2005.

RABELLO, Marcelo. Aditivação de polímero. 1° ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RYTLEWSKI, P.; ZENKIEWICZ, M.; MALINOWSKI, R. Influence of dicumyl peroxide content ont thermal and mechanical properties of polylactide. **International Polymer Processing**, v. 26, n. 5, p. 580-586, 2011.

SANTANA, R. M. C.; MANRICH, S. Filmes tubulares de compósitos de termoplásticos pósconsumo: análise térmica e mecânica. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 163-170, jul. 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V. & GARCIA, E. E. C. Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades, CETEA/ITAL, Campinas (2002).

SILVEIRA, S. R. M. Funcionalização do Polietileno Linar de baixa densidade para promover adesão. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, DAVID J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC: 2006.

SIPAUT, C. S.; DAYOU, J. In situ FTIR analysis in determining possible chemical reactions for peroxide crosslinked LDPE in the presence of triallylcyanyrate. **Functional Composites and Structiures**, v. 1, n. 2, p. 025003, 4 jun. 2019.

SHULER CHRISTOPHER A., JANORKAR AMOL V., e HIRT DOUGLAS E. Fate of Erucamide in Polyolefin Films at Elevated Temperature. Polymer Engineering And Science, Vol. 44, N°. 12 December 2004.

SHULER CHRISTOPHER A., JANORKAR AMOL V., e HIRT DOUGLAS E. **Effect of Erucamide and Silica Loadings on COF Behavior of POP Multilayer Films in Repetitive Testing.** Polymer Engineering and Science, v. 44, no 1, 2004.

SMITH, William F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais.** 3 ed. MCGRAWHILL INTERAME, 1998. 920 p.

UHNIAT, M.; SUDOL, M.; KUDLA, S. Stabilization of LDPE cross-linked in the presence of peroxides. II. FTIR study of chemical changes taking place in the LDPE-dicumyl peroxide-Irganox 1081 system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, n. 1, p. 75-82, 2000.

VALDES, S. S.; VILLARREAL, F. O.; QUINTANILLA, M. L.; FLORES, I. Y.; VALLE, L. F. R. Performance of multilayer films using maleated linear lowdensity polyethylene blends. Polymer Engineering and Science. Jan. 1998, vol. 38, n° 1.

ZERFERINO, M. R. Avaliação da modificação de PEAD com vinil-trimetóxi-silano (VTMS) por extrusão reativa. 2013. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R.D.; SCHILLER, M. (Ed.) **Plastics additives handbook.** 6° edição Munich: Hanser, 2009. 1222 p.

### 6. ANEXO I



## POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR LF0720/21AF

**Descrição:** O LF0720/21 AF é uma resina de Polietileno de Baixa Densidade Linear produzida pelo processo Unipol<sup>®</sup>. Apresenta excelentes propriedades óticas e um ótimo balanço entre propriedades mecânicas, soldabilidade e processabilidade.

Aditivação: Deslizante Nível Médio; Antibloqueio Nível Médio; Auxiliar Fluxo Nível Médio.

Aplicações: Filmes técnicos para empacotamento automático; filmes técnicos e saquinhos em geral; misturas com PEBD e PEAD.

Processo: Extrusão de Filmes Tubulares.

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,160)	D 1238	g/10 min	0,70
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,921

#### Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de Filme Sopradoª

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	40/30
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	970/1230
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	200/220
Resistência ao Impacto por Queda de Dardo	D 1709	g/F50	130
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	70/390
Opacidade	D 1003	%	9
Brilho Ângulo 60º	D 2457	%	115

(a) Filme de 38 μm de espessura, obtido em extrusora de 40mm, com razão de sopro de 2.2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT=Direção Transversal à Extrusão);

#### Condições de Processamento Recomendadas:

Extrusão de Filmes Tubulares.

- -Perfil de Temperatura: de 180 a 210ºC.
- -Razão de Sopro: de 2 a 3:1.
- -Abertura da Matriz: de 1,8 a 2,5 mm.
- -Jogo de Telas Filtro (Mesh): 40/60/60/40.
- -Temperatura de Massa: 220ºC (máx 230ºC).

#### Observações Finais:

- 1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- 2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.

  Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos
- Lincaso de ududa na distribución de la distribución de la contrata del contrata de la contrata de la contrata de la contrata de la contrata del contrata de la contrata del contrata de la contrata de la contrata del contrata de la contrata del contrata del contrata del contrata de la contrata del contrata de la contrata del contrat
- 6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem
- 7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- 8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxi-degradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxi-degradação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- 9. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- 10. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição



### Polietileno de Baixa Densidade EB853/72

**Descrição:** O EB853/72 é uma resina produzida sob alta pressão, em reator tubular. Apresenta como características de destaque: boa processabilidade e excelentes propriedades óticas nos filmes obtidos.

#### Aditivação:

-Deslizante

-Antibloqueio

Aplicações: Empacotamento automático (produtos diversos); filmes de alta transparência.

Processo: Extrusão de Filmes Tubulares.

### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,160)	D 1238	g/10 min	2,7
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,923

#### Propriedades Típicas: Propriedades de Referência do Filme Soprado<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	30/20
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	270/1040
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	70
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	ND <sup>b</sup> /100
Opacidade	D 1003	%	5
Brilho - Ângulo 60º	D 2457	%	112

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 75 mm, com razãode sopro de 2:1, abertura da matriz 1,0 mm (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão); (b) Não determinado.

#### Condições de Processamento Recomendadas:

Extrusão de Filmes Tubulares

Rosca - relação L/D, 16 a 30:1.

Razão de compressão, 3 a 4:1.

- Jogo de Telas Filtro (Mesh), 60/80/60 extrusoras horizontais.

40/60/40 extrusoras verticais.

- Perfil de Temperatura para extrusora horizontal:

1ª zona, 110°C.

Do Canhão até o adaptador, 150ºC.

Matriz, 160ºC.

- Razão de Sopro: de 2 a 3:1.

### **Observações Finais:**

- 1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- 2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- 3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos
- 5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 009002-88-4.
- 6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- 7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- 8. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxi-degradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxi-degradação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- 9. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- 10. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição •



### Polietileno de Baixa Densidade Linear Flexus 9212 XP

**Descrição:** O Flexus 9212XP é um copolímero base hexeno produzido com catalisador metalocenico que apresenta excelente resistência ao impacto e a perfuração, além do desempenho de selagem diferente em relação aos PEBDL's convencionais. Possui pacote especial de aditivos que confere maior estabilidade do COF após laminação.

**Aplicações:** Filmes adesivamente laminados de alta performance para empacotamento automático de sólidos e líquidos, coextrusão e uso geral.

#### Aditivação:

Pacote especial de agente deslizante em Nível Alto Antibloqueio Nível Alto Auxiliar de Fluxo Nível Médio

Processo: Extrusão de filmes tubulares

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	1,0
Densidade(23ºC)	D 792A	g/cm³	0,917

## Propriedades Típicas:

Propriedades referência ao filme soprado<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores Típicos
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	35/25
Alongamento na Ruptura (DM/DT)	D 882	%	850/840
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	150/160
Resistência ao Impacto por Queda de Dardo	D 1709	g/F50	> 850
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	230/790
Opacidade	D 1003	%	7
Brilho – Ângulo 45º	D 2457	%	84

(a) Filme de 40 µm de espessura, com 10% de PEBD, obtido em extrusora de 75 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT=Direção Transversal à Extrusão); Análise de Coeficiente de Fricção Cinético em filme de 40 µm

#### **Observações Finais:**

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação.
   Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- 2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- 3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas tailor-made para alcançar características específicas.
- 4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- 5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25213-02-9.
- 6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- 7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- 8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- 9. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.



# PE-AE 50025 - 4250025

Descrição do produto

**Produto destinado:** para aplicações técnicas, indicado para eliminar acúmulo de carga estática em filmes, termoformados, injetados e soprados possui caráter migratório, não interfere na impressão, selabilidade, pode funcionar como lubrificante interno e externo e reduz a adesão da massa fundida nas partes metálicas.

**Dosagem recomendada:** 1,0 – 3,0%.

Resina base: PEBDL.

Concentrado de: Antiestático.

Observação: As dosagens devem ser monitoradas de acordo com as propriedades requeridas

no produto final, casos onde a formulação final tenha alto teor de RVA sugere-se testes prévios. Ativo oriundo

de fonte renovável.

Características Monitoradas		
Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Agente ativo		Antiestático
Densidade aparente	P-AM-2737, ASTM D 1895	$0.89 - 0.94 \mathrm{g/cm^3}$
Estabilidade Térmica	P-QM-2603, DIN 53772	Máx. 230°C
Índice de Fluidez da Resina Veículo	P-AM-2715, ASTM D1238	29,0 g/10min
Características Típicas do Produto	)	
Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Estado de Fornecimento	P-PR-2907	Grânulos uniformes e insetos de contaminação
Teor de Aditivo	P-AM-2716	4,5 – 5,5%
Requisitos Regulatórios		
Legislações / Normas		Limite de Aplicação
(EU) 10/2011 – Alimentos		Sem restrições
94/62/CE		Sem restrições
ANVISA (105/99 – RDC 17/08 – RDC	2 52/10)	Sem restrições
ASTM F 963 – Brinquedos		Sem restrições
BfR (Alemanha)		Sem restrições
CONEG		Sem restrições
EM 71-3 – Brinquedos		Sem restrições
FDA 21 CFR		Sem restrições
Isento de metais pesados		
Lista positiva Francesa (Franç	a)	Sem restrições
NM 300-3 – Brinquedos		Sem restrições
REACH		Sem restrições
Resolução AP (89) 1		Sem restrições
RoHS – 2002/95/EC		Sem restrições

Motivo da revisão: Adequado de legislações.

Ver. 12 Data: 18.05.2012.

As informações aqui contidas se baseiam em dados técnicos disponíveis e testados pela Cromex. Considerando as características peculiares de cada evento ou situação, estas informações devem ser usadas, exclusivamente, por pessoas com qualificações técnicas específicas, assumindo o resultado a seu próprio risco. Como as condições de uso estão fora de nosso controle, não concedemos garantias, explícitas ou implícitas nem assumimos qualquer responsabilidade pelo uso dessas informações.

CROMEX S/A – Unidade São Paulo Av. Professor Celestino Bourroul, 273 • Limão São Paulo • SP • CEP: 02710-000 INTERNATIONAL CALLS - Phone: (55 11) 3856.1087



## MASTER PE LL AF NATURAL N00504

#### Descrição

O produto MASTER PE LL AF NATURAL N00504 é um concentrado de aditivos especiais de última geração dispersos em polietileno. Ele atua como auxiliar de fluxo, melhorando o processo e promovendo um fluxo estável, sem fratura do fundido, sem alterar as propriedades do polímero. É usualmente aplicado em processos de extrusão, sopro e filmes transparentes ou coloridos.

#### **Composição**

Polietileno (PE)

Aditivos a base de polímeros fluorados

## **Propriedades Físicas**

Propriedade	Método	Unidade	Especificação
Teor de Umidade	ASTM D 6980	%	0,1 - 0,2
Índice de Fluidez (190°C/2,16Kg)	ASTM D 1238	g/10min	2 – 6
Cor			Natural

## Temperatura de Processamento

Este produto deve ser processado utilizando-se o mesmo perfil de temperatura sugerido pelo fabricante da resina base polietileno (faixa de 155°C a 200°C).

#### Nível de Aplicação

O nível de aplicação do produto MASTER PE LL AF NATURAL N00504 recomendável é de 0,5 a 3,0%.

## Aplicação em Embalagem Alimentícia

De acordo com os fornecedores dos aditivos presentes no produto MASTER PE LL AF NATURAL N00504, a mesma atende a regulamentação 21CFR Seção 177.1520 do FDA (Food and Drug Administration) dos EUA. Esta regulamentação permite o uso deste produto em "artigos ou componentes de artigos pretendidos para uso em contato com alimentos". Os aditivos presentes no MASTER PE LL AF NATURAL N00504 atendem a regulamentação 21CFR Seção 177.1520 do FDA dos EUA, sendo que o nível máximo recomendável é de 2%.

#### **Embalagem e Armazenamento**

O produto é fornecido em sacos de polietileno valvulados de 25 Kg na forma de peletes e deve ser armazenado em lugares secos a temperatura ambiente.

**Observações:** Todas as informações e recomendações aqui contidas sobre este produto representam o atual estágio de conhecimento desta tecnologia e baseiam-se em testes realizados em nossos laboratórios, devendo ser consideradas apenas

como orientação geral. A MASH Tecnologia em Compostos e Masters não se responsabiliza por experiências realizadas fora do controle da empresa.

Data de emissão: 24/02/2006 F-7.04 Rev.01 (FP-7.02) Data de revisão: 26/07/2006

## **MASH Tecnologia em Compostos e Masters**

Escritório: Al. Jaú, 1905, 7º. Andar, Jardim Paulista - SP, SP; Fone/Fax 11 3088-3388, Fax ramal 206 Fábrica: Avenida Marechal Tito, 6829 – Itaim Paulista - SP, SP; Fone/Fax 11 6566-8800 www.mashplasticos.com.br - e-mail: vendas@mashplasticos.com.br



Descrição do produto

# PE-AB 50035 - 4250035

Produto destinado para aplicação em filmes e chapas de baixa espessura. Evita a adesão entre superfícies não afeta na impressão e não é migratório e afeta minimamente as propriedades óticas.

**Dosagem recomendada:** 3,0 – 8,0%.

Resina base: PEBD.

**Observação:** Indicado para filmes técnicos as dosagens devem ser monitoradas de acordo com as propriedades requeridas no produto final, casos onde a formulação final tenha alto teor de EVA sugere-se testes prévios.

Caracteristicas Típicas do Produto				
Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância		
Agente ativo		Antibloqueio		
Densidade aparente	P-AM-2737, ASTM D 1895	$0,50 - 0,55 \text{ g/cm}^3$		
Estabilidade Térmica	P-QM-2603, DIN 53772	Máx. 220°C		
Índice de Fluidez da Resina Veículo	P-AM-2715, ASTM D1238	5,0 – 8,0 g/10min		
Características Monitoradas				
Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância		
Dispersão (1)	P-PR-2909	D		
Estado de Fornecimento	P-PR-2907	Grânulos uniformes e insetos de contaminação		
Teor de Aditivo	P-AM-2716	12,0 – 14,0		
Requisitos Regulatórios				
Legislações / Normas		Limite de Aplicação		
ANVISA (105/99 – RDC 17/08 – RDC 52/10) Sem restrições		Sem restrições		
FDA 21 CFR	Até 40,0%	Até 40,0% de aplicação do masterbatch		
Isento de metais pesados				
MERCOSUL		Sem restrições		

(1) Método Cromex - Consultar a assistência técnica. **Motivo da revisão:** Inclusão de propriedades técnicas

Rev. 11 Data: 13.11.2010

A Cromex não utiliza substâncias depreciadoras de ozônio, compostos orgânicos voláteis, asbestos, TAA e ITX como matérias-primas na produção dos concentrados de cor / aditivos.

As informações aqui contidas se baseiam em dados técnicos disponíveis e testados pela Cromex. Considerando as características peculiares de cada evento ou situação, estas informações devem ser usadas, exclusivamente, por pessoas com qualificações técnicas específicas, assumindo o resultado a seu próprio risco. Como as condições de uso estão fora de nosso controle, não concedemos garantias, explicitas ou implicitas nem assumimos qualquer responsabilidade pelo uso dessas informações.

CROMEX S/A - Unidade São Paulo Av. Professor Celestino Bourroul, 273 • Limão São Paulo • SP • CEP: 02710-000 INTERNATIONAL CALLS - Phone: (55 11) 3856.1087

CROMEX S/A – Unidade Bahia Av. Periférica I, 4312 – Parte A • Centro Ind. Aratú Simões Filho • BA • CEP: 43700-000

Tel.: (55 11) 3856.1000 • Fax: (55 11) 3966.6973

Este documento foi emitido em 10.01.2013 por meio eletrônico e é valido sem assinatura.





# 100900 AO PE MB

# Informação Provisória do Produto

## **Propriedades Físicas**

#### **Resina Base**

• Tipo PE

• Densidade específica 0.92 (nominal) gm/cc

#### Concentrado

Densidade específica
 0.93 (nominal) gm/cc

Índice de fluidez
A/D

• Formulação confidenciais

Observação: Os valores definitivos destes parâmetros serão determinados depois da quinta produção.

## Regulamentações

## **Contato com Alimentos:**

Para informações específicas entre em contato com o nosso Pessoal de Regulamentação (regulatorysouthamerica@ampacet.com).

### Observações

A dosagem a ser utilizada, depende da exigência do produto final do cliente. Este produto foi projetado principalmente para processos de extrusão que utilizam material reciclado. A Ampacet recomenda a utilização deste produto dentro dos 12 meses da data de fabricação.

11 de Novembro de 2010





# PE-DL 50017 - 4250017

Legislações / Normas

**Produto destinado:** Para aplicações técnicas, indicado para processo de extrusão de filmes para embalagens, injeção e sopro.

Dosagem recomendada: 2,0 - 5,0%.

Resina base: PEBDL.

Características Típicas do Produto		
Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Concentrado de: Deslizante.		
Agente ativo		Deslizante
Densidade aparente	P-AM-2737, ASTM D 1895	$0.55 - 0.60 \mathrm{g/cm^3}$
Estabilidade Térmica	P-QM-2603, DIN 53772	Máx. 220°C
Índice de Fluidez da Resina Veículo	P-AM-2715, ASTM D1238	20,0 g/10min
Requisitos Regulatórios		

(EU) 10/2011 – Alimentos	Sem restrições
94/62/CE	Sem restrições
ANVISA (105/99 – RDC 17/08 – RDC 52/10)	Sem restrições
ASTM F 963 – Brinquedos	Sem restrições
BfR (Alemanha)	Sem restrições
CONEG	Sem restrições
EM 71-3 – Brinquedos	Sem restrições
FDA 21 CFR	Sem restrições
Isento de metais pesados	
Lista positiva Francesa (França)	Sem restrições
NM 300-3 – Brinquedos	Sem restrições
REACH	Sem restrições
Resolução AP (89) 1	Sem restrições
RoHS – 2002/95/EC	Sem restrições

Motivo da revisão: Adequado de legislações.

Ver. 12 Data: 18.05.2012

As informações aqui contidas se baseiam em dados técnicos disponíveis e testados pela Cromex. Considerando as características peculiares de cada evento ou situação, estas informações devem ser usadas, exclusivamente, por pessoas com qualificações técnicas específicas, assumindo o resultado a seu próprio risco. Como as condições de uso estão fora de nosso controle, não concedemos garantias, explicitas ou implicitas nem assumimos qualquer responsabilidade pelo uso dessas informações.

CROMEX S/A – Unidade São Paulo Av. Professor Celestino Bourroul, 273 • Limão São Paulo • SP • CEP: 02710-000 INTERNATIONAL CALLS - Phone: (55 11) 3856.1087 CROMEX S/A – Unidade Bahia Av. Periférica I, 4312 – Parte A • Centro Ind. Aratú Simões Filho • BA • CEP: 43700-000

Limite de Aplicação

Tel.: (55 11) 3856.1000 • Fax: (55 11) 3966.6973



Sistema da Qualidade Certificado ISO 9001

## **BOLETIM TÉCNICO**

# **RETILOX DH 20 G**

# **DESCRIÇÃO**

**RETILOX DH 20 G** é um aditivo atóxico , sem odor, em pellets, indicado para a modificação reológica no Polietileno, promovendo um ganho de propriedades físicas e redução no peso das peças Rotomoldadas ou sopradas. Pode ser utilizado também com sucesso no aumento de fluidez do Polipropileno reciclado.

## **CARACTERÍSTICAS:**

APARÊNCIA	Pellets
TÍTULO EM ATIVOS	20 ± 2
COR	Branco

# **APLICAÇÕES**

**RETILOX DH 20 G** é indicado como modificador polimérico a temperaturas superiores a 170°C, sendo o tipo ideal para proporcionar aos artefatos melhor resistência ao impacto a temperatura de -40°C, atendendo as mais rígidas especificações quanto ao envelhecimento, impermeabilidade e atoxicidade.

#### **PROCESSABILIDADE**

**RETILOX DH 20 G** pode ser adicionado diretamente no equipamento de Rotomoldagem ou Reciclagem, facilitando o processo de aditivação e incorporação.

### ARMAZENAGEM E TRANSPORTE

**RETILOX DH 20 G** deve ser armazenado e transportado em local ventilado, ao abrigo da luz e calor excessivos, com temperatura máxima de 30°C. Caso sejam respeitadas as condições adequadas, este produto poderá ser armazenado por um período de 12 meses a partir da sua data de fabricação.

### **EMBALAGEM**

**RETILOX DH 20 G** é embalado em caixas contendo 30 Kg. A embalagem não deverá ser reutilizada, a não ser para embalar o mesmo produto.

RETILOX QUÍMICA ESPECIAL LTDA.

Fone/Fax: 11 4705-9460 e-mail: retilox@retilox.com.br site: www.retilox.com.br



Sistema da Qualidade Certificado ISO 9001

# INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA E PRIMEIROS SOCORROS

Manter o produto longe de quaisquer fontes de ignição, faíscas e produtos contaminantes. Em caso de acidente com derramamento seguir as instruções contidas na ficha de segurança que acompanha o produto.

As pessoas que lidam com produtos químicos devem utilizar sempre EPIS, ou seja, óculos, máscaras, luvas protetoras, botas e roupas apropriadas.

No caso de contaminação dos olhos, lavá-los imediatamente com água abundância e utilizar uma solução de 20% de BICARBONATO DE SÓDIO ou uma solução de 5% de ASCORBATO DE SÓDIO. Após este procedimento, enxaguar com muita água durante□15 minutos. Para evitar danos na pele aconselhável lavar sempre a parte contaminada com muita água e sabão

Em caso de acidente consulte imediatamente um médico.

ESTE BOLETIM É EXCLUSIVAMENTE INFORMATIVO NÃO NOS RESPONSABILIZAMOS PELO USO INADEQUADO DAS INFORMAÇÕES AQUI CONTIDAS.

SUGERIMOS TESTES ESPECÍFICOS ANTES DA SUA UTILIZAÇÃO, EVITANDO O USO INDEVIDO E ATIVIDADE QUE VIOLEM LEIS E PATENTES. Elaboração: depto técnico

Cód.: 280	Data emissão/revisão: 02/2019

RETILOX QUÍMICA ESPECIAL LTDA. Fone/Fax: 11 4705-9460

e-mail: retilox@retilox.com.br site: www.retilox.com.br