



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEGRADAÇÃO TÉRMICA EM FILMES DE POLIETILENO

RETICULADOS

ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS

Orientadora: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa – PB

Agosto - 2021

ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS

DEGRADAÇÃO TÉRMICA EM FILMES DE POLIETILENO RETICULADOS

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: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa – PB
Agosto - 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

B277d Barros, Ana Beatriz de Sousa.

Degradação térmica em filmes de polietileno
reticulados/ Ana Beatriz de Sousa Barros. - João
Pessoa, 2021.
67 f. : il.

Orientação: Renate Maria Ramos Wellen.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/PPCEM.

1. Polietileno reticulado. 2. Embalagens flexíveis. 3.
Agente reticulante. 4. Cinética de degradação. I. Wellen,
Renate Maria Ramos. II. Título.

UFPB/BC

CDU 678.742.2(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Ata da defesa de dissertação de mestrado apresentada pela aluna
ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS, no dia 25 de agosto de 2021.

Às nove horas do dia 25 de agosto de 2021, em ambiente remoto específico, em virtude da impossibilidade de reunião presencial por ocasião da pandemia do COVID-19, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof^a. Dr^a. RENATE MARIA RAMOS WELLEN - UFPB/PPCEM (Presidente, Orientadora), Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA - UFPB/PPCEM (Examinador Interno), Prof. Dr. MARCIO JOSE BATISTA CARDOSO (Examinador externo ao Programa), a fim de avaliarem a dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "DEGRADAÇÃO TÉRMICA EM FILMES DE POLIETILENO RETICULADOS" de autoria da aluna ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS, matrícula 20191004997. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando a candidata a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

A discente defendeu a dissertação de mestrado, e seguindo as orientações da banca avaliadora a discente terá 30 (trinta) dias para atender às solicitações da banca e entregar a cópia final da dissertação de mestrado à Coordenação do Programa.

A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além da referida discente que apresentou a defesa de seu mestrado.

Prof^a. Dr^a. RENATE MARIA RAMOS WELLEN - UFPB/PPCEM
(Presidente, Orientadora)

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA - UFPB/PPCEM
(Examinador Interno)

Prof. Dr. MARCIO JOSE BATISTA CARDOSO
(Examinador externo ao Programa)

Ana Beatriz de Sousa Barros

ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS
(Discente)

Emitido em 25/08/2021

ATA Nº def. 25.08/2021 - PPCEM (11.01.17.35)

(Nº do Documento: 8)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 30/08/2021 15:23)
RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
1705877

(Assinado digitalmente em 27/08/2021 16:22)
RENATE MARIA RAMOS WELLEN
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
1666290

(Assinado digitalmente em 30/08/2021 14:22)
MARCIO JOSE BATISTA CARDOSO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
3150920

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: **8**, ano: **2021**, documento (espécie): **ATA**, data de emissão: **27/08/2021** e o código de verificação: **8c8aa4b23b**

ANA BEATRIZ DE SOUSA BARROS

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA EM FILMES DE POLIETILENO
RETICULADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen
(Orientadora – UFPB)

Profº. Dr. Márcio José Batista Cardoso
(Examinador interno – UFPB)

Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
(Examinador interno – UFPB)

RESUMO

O estudo das propriedades das embalagens possibilita criar uma alternativa no processo de extensão de vida útil do produto, uma vez que um determinado produto a ser embalado, se degrada mais facilmente que outro, sob as mesmas condições. Podem-se desenvolver combinações de materiais com propriedades distintas que atendam a cada caso, evitando o excesso de embalagem e garantindo a proteção do alimento. Filmes de Polietileno (PE) são os mais utilizados para produção de embalagem flexível, representando 32% da participação de mercado total. A reticulação do PE é de considerável importância prática, estende a faixa de uso aumentando o limite superior de temperatura de aplicação e aprimora suas propriedades mecânicas. O objetivo geral desse trabalho foi investigar a cinética de degradação em ambientes inerte (nitrogênio) e oxidativo (oxigênio) de formulações industriais de polietilenos reticulados com o agente reticulante, Retilox (AR), visando definir aplicabilidades dos filmes em distintos ambientes térmicos. Foram investigadas composições com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% do agente reticulador, o Retilox, em um lote industrial, para produzir sistemas termoplásticos com ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os filmes foram caracterizados por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análises Termogravimétricas, propriedades mecânicas, com aplicação do estudo da cinética de degradação através dos modelos de Friedman e ASTM E698 para Ozawa. As análises de FTIR dos filmes mostraram que a banda em 870 cm^{-1} aumentou de intensidade com o aumento da concentração do Retilox, sugerindo uma maior interação do anel aromático presente na estrutura do Retilox com o Polietileno. A partir do DSC observou-se que, a taxa de cristalização aumentou com as taxas de resfriamento e diminuiu com a adição de Retilox, enquanto que o grau de cristalinidade foi afetado durante a fusão, a cristalização a partir dos filmes PEs reticulados exibiu grau de cristalinidade mais alto. As TGAs mostraram que aumentando as taxas de aquecimento, da/dt é deslocado e as temperaturas de perda de massa são observadas em temperaturas mais altas, indicando maior estabilidade térmica, e o retilox aumentou e deslocou os gráficos para temperaturas mais altas, sugerindo que o retilox contribui para a estabilização do PE. As propriedades mecânicas evidenciaram que os filmes PEs reticulados apresentaram maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura. Para os dois modelos utilizados para estudar a cinética de degradação observaram-se comportamentos semelhantes, onde a Energia de Ativação (E_a) aumentou com o decorrer da degradação e alterações morfológicas e estruturais são observadas em E_a maiores. Também nota-se variações na composição XPE, onde é observado valores negativos de E_a , indicando que os reagentes de baixa energia reagem mais rápido do que os de alta energia. Com isso, a melhor composição seria a de 0.5XPE onde apresentaram maior estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas, e independentes das atmosferas estudadas, apresentaram valores aceitáveis em ambos os estudos cinéticos, apresentando discrepância aceitável e um bom desempenho em todos os dados.

Palavras-chave: Embalagens Flexíveis, Polietileno Reticulado, Agente reticulante, Cinética de Degradação.

ABSTRACT

The study of the packaging's mechanical properties makes it possible to create an alternative in the process of extending the product's useful life, since a certain product to be filled deteriorates more easily than another, under the same conditions. You can develop combinations of materials with different properties that suit each case, avoiding over-packaging and ensuring food protection. PE films are the most used for flexible packaging production, representing 32% of the total market share. Crosslinking PE is of considerable practical importance, extends the range of use by increasing the upper application temperature limit and improves its mechanical properties. In this context, this study aims at morphological change for the production of flexible packaging aiming at better thermal degradation. Compositions with 0%, 0.5%, 1.0% and 1.5% of the crosslinking agent (Retilox) were investigated in an industrial batch, to produce thermoplastic systems with cross-links between the polymer chains. The films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), mechanical properties and a study of degradation kinetics using Friedman and ASTM E698 models for Ozawa. The FTIR analysis of the films showed that the band at 870 cm^{-1} increased in intensity with increasing concentration of Retilox, suggesting a greater interaction of the aromatic ring present in the Retilox structure with polyethylene (PE). From the DSC it was observed that the crystallization rate increased with cooling rates and decreased with the addition of Retilox, while the degree of crystallinity was subtly affected during melting, the crystallization from crosslinked PEs exhibited degree of higher crystallinity. TGAs showed that increasing heating rates, $d\alpha/dt$ is shifted and mass loss temperatures are observed at higher temperatures, indicating greater thermal stability, and retilox increased and shifted the graphs to higher temperatures, suggesting that the retilox contributes to PE stabilization. The mechanical properties showed that the crosslinked PEs had higher modulus of elasticity and lower deformation at break. For the two models used to study the degradation kinetics, similar behaviors of the samples were observed, where E_a increased with the course of degradation and morphological and structural changes caused by crosslinking are observed in larger E_a . There are also significant variations in the 1.5XPE composition, where negative E_a values are observed, indicating that low energy reactants react faster than high energy ones, the more stable the molecule, the lower its energy. Thus, the best composition would be 0.5XPE where they presented greater thermal stability, better mechanical properties, and regardless of the atmospheres studied, they presented acceptable values in both kinetic studies performed, showing acceptable discrepancy and good performance in all data.

Keywords: Flexible Packaging, Crosslinked Polyethylene, Crosslinking Agent, Degradation Kinetics.

Aos meus pais Francisco e Betânia e a minha irmã Fernanda, que a todo o momento me apoiaram e ajudaram, dando as condições necessárias para que eu chegasse até aqui. Aos tios, tias e primos que torceram e celebraram comigo essa grande conquista. Ao meu namorado Ciro e a sua família, pelo apoio e incentivo proporcionados desde o início

do mestrado. Com todo meu amor e carinho, o meu muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que mais um passo fosse dado para a realização de um sonho. Aos meus pais, Betânia e Francisco, por todo amor, incentivo, apoio e dedicação proporcionados durante todo esse período. A minha irmã Fernanda, que de forma bastante especial me deu força e coragem, me apoiando sempre nos momentos difíceis.

Ao meu namorado, Ciro Suassuna e toda a sua família, que de uma maneira ou de outra me ajudaram nesse momento que estive distante da minha casa, e de uma maneira especial, fizeram me sentir em casa. Obrigada pelo apoio e estímulo durante todos esses anos.

A Prof. Renate Maria Ramos Wellen, minha orientadora, foi a melhor escolha que eu poderia ter feito. Agradeço por todo apoio e ensinamentos, que com muita paciência, dedicou seu tempo para me orientar em cada passo deste trabalho. A senhora me mostrou como é trabalhar em equipe e o quão prazeroso é crescer em conjunto, um ajudando o outro.

Aos meus amigos e demais familiares pelo apoio incondicional e, sobretudo, pela paciência e incentivo nos momentos difíceis.

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo Geral	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. FUNTAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 Poliolefinas	19
2.2 Embalagens Flexíveis	19
2.3 Polietileno (PE)	20
2.3.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)	21
2.3.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PEBDL)	22
2.3.3 Polietileno de alta Densidade (PEAD)	23
2.4 Aditivos.....	23
2.4.1 Aditivos Antibloqueio	23
2.4.2 Aditivos Antiestáticos.....	25
2.4.3 Aditivo Auxiliar de Fluxo	25
2.4.4 Antioxidantes	26
2.4.5 Deslizante	27
2.5 Reticulação do PE.....	29
2.6 Degradação do PE	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Métodos.....	36
3.2.1 Extrusão dos Filmes.....	36
3.2.2 Caracterização.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização das matérias primas	37
4.1.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
4.2 Caracterização dos filmes	40

4.2.1 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.2.2 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)	41
4.2.3 Análises termogravimétricas (TGA)	43
4.2.4 Propriedades Mecânicas	47
4.3 Cinética de Degradação	47
4.3.1 Modelo de Friedman.....	47
4.3.2 Modelo de Ozawa - ASTM E698.....	51
5. CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS.....	57
7. APÊNDICES	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno: (A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); (B) Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL); (C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (COUTINHO et al., 2003).	21
Figura 2: Principal modo de ação do aditivo antibloqueio inorgânico inerte (EXXONMOBIL, 2003).	24
Figura 3: Principal modo de ação dos aditivos de deslizamento (ANTOINE et al., 2010).	28
Figura 4: Reticulação molecular do PE (CIRASA et al., 2008).	31
Figura 5: Método de reticulação por silano (CIRASA et al., 2008).	31
Figura 6: Método de reticulação por radiação (CIRASA et al., 2008).	32
Figura 7: Comparativo entre propriedades mecânicas (PE vs XLPE) (NEXANS, 2008).	32
Figura 8: Reações dos radicais livres do PE. (AGNELLI e CHINELATTO, 1992).	34
Figura 9: Ciclo de oxidação do PE (DE PAOLI, 2008).	34
Figura 10: Espectros de FTIR obtidos das matérias primas com número de ondas de 4000 – 600 cm^{-1} , em 16 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .	39
Figura 11: Espectros de FTIR das matérias primas AR com número de ondas de 4000– 600 cm^{-1} , em 16 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .	40
Figura 12: Espectros dos filmes de PE com número de ondas de 4000 – 600 cm^{-1} , e 16 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .	41
Figura 13: Curvas de DSC, analisadas no intervalo de temperatura de 0 à 250°C a uma taxa de 20°C/min.	42
Figura 14: TG e gráficos de taxa de decomposição (da/dt) do filme de PE sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).	43
Figura 15: TG e gráficos de taxa de decomposição (da/dt) do filme 1.5XPE sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).	44
Figura 16: Perda de peso relativo (%) dos filmes de PEs sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).	47
Figura 17: Regressão linear baseada em Friedman Isoconversional $\ln (da/dt)$ versus $1000/T_p$ para PE e 1.5XPE na atmosfera N_2 e O_2 .	49
Figura 18: Energia de ativação em função do grau de conversão.	49
Figura 19: Perda de peso e discrepância calculada usando o modelo de Friedman, onde os dados experimentais são linhas, os dados teóricos são símbolos.	51
Figura 20: Regressão linear baseada no modelo ASTM E698 $\ln (da/dt)$ versus $1000/T_p$ nas taxas indicadas para os filmes PE e XPE, sob atmosfera: N_2 e O_2 .	52
Figura 21: E_a como função de conversão de degradação, estimada pelo modelo ASTM E698, para os filmes nas atmosferas N_2 e O_2 .	53
Figura 22: Perda de peso em função da temperatura. Dados teóricos: linhas. Dados experimentais: símbolos.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do PEBD.....	22
Tabela 2: Efeitos da adição de aditivo antibloqueio.....	24
Tabela 3: Efeitos positivos e negativos no desempenho do aditivo.	28
Tabela 4: Matérias primas usadas na elaboração dos filmes.....	35
Tabela 5: Composição utilizada na extrusão dos filmes.	36
Tabela 6: Parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,5}$, T_{max} , $T_{0,99}$, d_{max} e $t_{1/2}$ para compostos de PE em atmosferas N_2 e O_2	46
Tabela 7: Parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,5}$, T_{max} , $T_{0,99}$, d_{max} e $t_{1/2}$ para compostos 1.5XPE em atmosferas N_2 e O_2	46
Tabela 8: Propriedades mecânicas das amostras processadas com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de Retilox.....	47

1. INTRODUÇÃO

A tendência atual da tecnologia de embalagem de alimentos está focada em sua participação ativa para prolongar a vida útil dos alimentos, mantendo e até melhorando sua qualidade e segurança (Yildirim et al., 2018).

As embalagens flexíveis são confeccionadas com materiais básicos maleáveis como o papel, celofane, filmes plásticos, nylon, finas folhas de alumínio ou com combinações de dois ou mais desses materiais, formando estruturas mais complexas que podem atender as necessidades do produto a ser embalado. Sua utilização abrange as indústrias, alimentícias, farmacêuticas, cosméticos, fertilizantes, por exemplo, (COLANERI; GARCIA, 2007).

O estudo das propriedades mecânicas das embalagens possibilita criar uma alternativa no processo de extensão de vida útil do produto, uma vez que um determinado produto a ser embalado, se deteriora mais facilmente que outro, sob as mesmas condições de armazenamento. Podem-se desenvolver combinações de materiais com propriedades distintas que atendam cada caso, definindo a quantidade quase exata de cada material, evitando o excesso de embalagem e garantindo a proteção do alimento.

Filmes de Polietileno (PE) são os mais utilizados para produção de embalagem flexível, representando 32% da participação de mercado total. Estão disponíveis com ampla gama de propriedades combinando transparência (tipos de baixa densidade), dureza, capacidade de selagem a quente, baixo teor de taxa de transmissão de vapor de água, desempenho em baixa temperatura e baixo custo (MORRIS, 2016). São permeáveis ao oxigênio e outros gases e têm propriedades de alto fluxo viscoelástico. Possui ponto de amolecimento mais baixo em relação aos polímeros de embalagem básica, o que resulta em custos de energia de processamento mais baixos (MORRIS, 2016).

A reticulação do PE é de considerável importância prática, estende a faixa de uso aumentando o limite superior de temperatura de aplicação e aprimora suas propriedades mecânicas. Promove a preservação das propriedades mecânicas do PE em altas temperaturas, tornando-o um polímero insolúvel, infusível e mais durável. A reticulação baseia-se na formação de ligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas adjacentes e é mais favorável em polímeros ramificados do que em lineares. As ligações podem ocorrer entre átomos de carbono ou formar uma ponte química ligando dois ou mais átomos de carbono (TAMBOLI; MHASKE; KALE, 2004).

Entre os efeitos positivos dessa rede tridimensional sobre o material estão: o aumento na resistência ao impacto, aumento à resistência a fissuração provocada pelo ambiente (environmental stress cracking), aumento da estabilidade dimensional em altas

temperaturas e resistência à fluência. Isso sem afetar propriedades como resistência à tração e módulo elástico de flexão (TAMBOLI; MHASKE; KALE, 2004).

A degradação térmica tida como pura (sem a ação de outros fatores de degradação) ocorre quando um polímero é exposto a altas temperaturas em uma atmosfera inerte. A temperatura de degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Esta energia de ligação é influenciada por alguns fatores, como: substituintes ao longo da cadeia, número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença e tipo de comonômeros (DE PAOLI, 2008).

Devido ao fato dos polímeros serem bons isolantes térmicos, o tempo de exposição a uma dada temperatura e velocidade de aquecimento também influenciam na estabilidade térmica. Assim, durante o processamento, quando o polímero estiver exposto a altas temperaturas, o tempo de residência torna-se uma variável importante para a degradação térmica (DE PAOLI, 2008).

Baseado no acima exposto, este trabalho teve como objetivo, estudar a influência de agente reticulante na cinética de degradação de composições industriais de polietilenos usados em embalagens plásticas flexíveis. Neste intuito, foram produzidos em escala laboratorial filmes flexíveis utilizando formulações com teores variados de agente reticulador, com o auxílio da termogravimetria (TG) foi realizado o estudo cinético da degradação térmica e termo-oxidativa que forneceram informações sobre estabilidade térmica e energia de ativação para início dos processos degradativos.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi investigar a cinética de degradação em ambientes inerte (nitrogênio) e oxidativo (oxigênio) de formulações industriais de polietilenos reticulados com o agente reticulante, Retilox (AR), visando definir aplicabilidades dos filmes em distintos ambientes térmicos.

1.2 Objetivos Específicos

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

- Realizar a extrusão dos filmes em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, com perfil de temperatura de 180°C em todas as zonas, velocidade de rotação da rosca de 250 rpm e taxa de alimentação controlada de 2 kg/h;
- 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);

- Avaliar as propriedades dos filmes em diferentes concentrações do agente reticulante, o Retilox;
- Caracterizar os filmes pelas técnicas FTIR, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG);
- A partir das curvas de TGA, utilizar os modelos de Friedman e ASTM E689 – Ozawa, para uma melhor investigação da cinética de degradação;
- 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

Progressos notáveis no campo das poliolefinas são observados, e a produção global atualmente é aproximadamente 180 milhões de toneladas de poliolefinas anualmente (TAN e CHEN, 2019).

As poliolefinas são polímeros que constituem-se de macromoléculas formadas de unidades monoméricas, nesse caso o monômero é uma olefina simples também chamada de alqueno, são derivados de hidrocarbonetos alifáticos que apresentam dupla ligação, tais como o etileno e o propileno.

As poliolefinas são plásticos de uso geral (“*commodities*”) utilizadas em utensílios domésticos, embalagens, fios, fibras e em peças automobilísticas. Por possuir elétrons fortemente ligados ao núcleo dos átomos de sua composição, o material não é condutor de eletricidade, portanto um isolante.

A polimerização de uma olefina etileno origina um polietileno (PE), por exemplo, da mesma forma a polimerização de uma olefina propileno resultará no polipropileno (PP). O polietileno e o polipropileno são as poliolefinas mais importantes, comercialmente, muito utilizadas em embalagens (TWEDE e GODDARD, 2009).

Devido às de poliolefinas não funcionalizadas, isto é, PE e PP, a obtenção de polímeros funcionais baseados em poliolefinas é de crescente interesse (HU, 2006). A introdução de funcionalidades polares no PE ou PP tem efeito nas propriedades da superfície do polímero (NOVAK *et al.*, 2007), possibilitando o seu uso em aplicações completamente novas, na qual as propriedades do material são combinadas com as novas propriedades benéficas da superfície impostas pelas funcionalidades polares dos monômeros funcionalizados.

Entre as poliolefinas, PE ocupa a maior quota de mercado em termos de produção total (CHIKKALI, 2017).

2.2 Embalagens Flexíveis

A tendência atual da tecnologia de embalagem de alimentos está focada em sua participação ativa para prolongar a vida útil dos alimentos, mantendo e até melhorando sua qualidade e segurança (Yildirim *et al.*, 2018).

As embalagens flexíveis são confeccionadas com materiais básicos maleáveis como o papel, celofane, filmes plásticos, nylon, finas folhas de alumínio ou com combinações de dois ou mais desses materiais, formando estruturas mais complexas que podem atender as necessidades do produto a ser embalado. Sua utilização abrange as

indústrias, alimentícias, farmacêuticas, cosméticos, fertilizantes entre outras (COLANERI; GARCIA, 2007).

O estudo das propriedades mecânicas das embalagens possibilita criar uma alternativa no processo de extensão de vida útil do produto, uma vez que um determinado produto a ser embalado, se deteriora mais facilmente que outro, sob as mesmas condições de armazenamento. Pode-se desenvolver combinações de materiais com propriedades distintas que atendam a cada caso, definindo a quantidade quase exata de cada material, evitando o excesso de embalagem e garantindo a proteção do alimento.

A embalagem é de extrema importância, sua função não é só estética, também é significado de segurança, ela deve proteger o alimento de contaminação microbiana, evita desidratação, alterações de cor, mudanças físico-químicas assegurando ao consumidor alimento de qualidade igual à de produtos frescos ou recentemente preparados, além disso, elas podem ser melhoradas e transformadas devido ao aparecimento de novas matérias-primas e tecnologias, evoluindo com o avanço das tecnologias nos alimentos e da industrialização. (ANDRADE, 2003).

Para prolongar a vida útil dos produtos mantendo todas as características, as embalagens devem conter funções de acordo com o produto a ser embalado, deve conter barreira de gases, ao vapor, água e a luz, as embalagens devem apresentar resistência mecânica e térmica e outras características específicas quando necessárias, as embalagens são suportes de informações, nelas são apresentadas as características do produto, validade, a procedência e origem do produto (POÇAS; MOREIRA, 2003).

Cada embalagem deve ter uma barreira definida considerando o produto a ser embalado, o processo de distribuição, formulação do produto e também barreira de luz e ao aroma. Para estimar a vida útil do produto os critérios devem se relacionar com a permeabilidade da embalagem ao oxigênio e com o oxigênio que pode ser absorvido pelos alimentos, o que altera suas propriedades sensoriais (POUZADA; ANDRADE, 2003).

2.3 Polietileno (PE)

O Polietileno é o polímero quimicamente mais simples, constituído por longas cadeias do monômero eteno. É um dos termoplásticos mais utilizados devido às boas propriedades no estado sólido, inércia química e baixo custo. (NOWAK *et al.*, 2011).

Filmes de PE são os mais utilizados para produção de embalagem flexível, representando 32% da participação de mercado total. Estão disponíveis com ampla gama de propriedades combinando transparência (tipos de baixa densidade), dureza, capacidade de selagem a quente, baixo teor de taxa de transmissão de vapor de água, desempenho em baixa temperatura e baixo custo (MORRIS, 2016).

Filmes de PE são permeáveis ao oxigênio e outros gases e têm propriedades de alto fluxo viscoelástico. Possui ponto de amolecimento mais baixo em relação aos polímeros de embalagem básica, o que resulta em custos de energia de processamento mais baixos (MORRIS, 2016).

A natureza não polar do PE, devido às unidades de repetição de metileno hidrofóbico de cadeia longa, limita parcialmente a sua aplicação em adesivos, tintas, tinturas, tintas de impressão, etc. Essas limitações podem ser tratadas por copolimerização de olefinas funcionais com etileno. A incorporação de grupos funcionais na cadeia do PE podem melhorar significativamente as propriedades e ampliar ainda mais as suas aplicações (FRANSSEN e REEK, 2013).

As estruturas moleculares dos PEs variam de acordo com a propriedade desejada. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é caracterizado por ramificações laterais longas que dão à resina sua combinação de flexibilidade, transparência e facilidade de processo. O polietileno de alta densidade (PEAD) tem uma estrutura mais linear, permitindo um empacotamento mais denso das moléculas, resultando em um material mais rígido. O polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) possui ramificações curtas, que são obtidas devido ao comonômero utilizado, além de ter uma distribuição de massa molar mais estreita (TWEDE e GODDARD, 2009).

A Figura 1 mostra a estrutura dos três tipos de polietilenos *commodities*: PEBD, PEBDL e PEAD. Além desses existem outras classes de polietilenos como ionômeros, *cross-linked* polietileno (XLPE), polietileno de ultrabaixa densidade (VLDPE ou ULDPE respectivamente) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

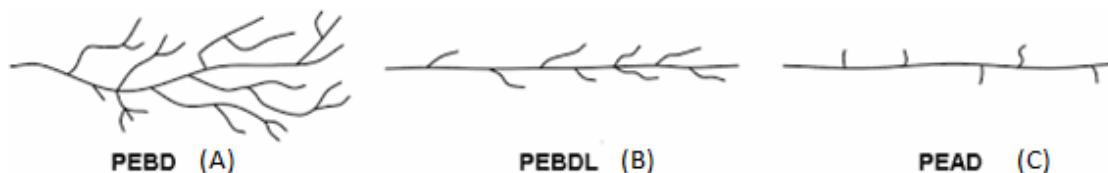


Figura 1: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno: (A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); (B) Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL); (C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (COUTINHO et al., 2003).

2.3.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)

PEBD, também conhecido como “polietileno altamente ramificado”, é caracterizado por um alto grau de ramificação de cadeia curta e longa, o que contribui para a facilidade de processamento. Tem densidade na faixa de 0,916 e 0,930 g/cm³, e temperatura de fusão (T_f) entre 105 e 115°C, podendo ser processado em baixas temperaturas e pressões, mantendo boa resistência à fusão.

O PEBD é soprado, cortado e enrolado para produzir rolos de filme, que são cada vez mais usados em embalagens, como sacolas plásticas e filme retrátil. A maioria dos sacos usados para embrulhos é feita de PEBD. É amplamente utilizado para empacotamento encolhível, oferecendo baixa temperatura de encolhimento e excelente

clareza. Aplicações atingidas por sua capacidade de selagem a quente e volume na embalagem, resultando em filmes flexíveis, resistentes e com boa durabilidade.

Na Tabela 1 encontram-se algumas vantagens e desvantagens da utilização do PEBD:

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do PEBD.

VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Estabilidade para produtos sem suporte e agrupados;	Fraca resistência às intempéries;
Boa resistência ao rasgo;	Fracas propriedades de barreira ao gás;
Coefficiente de fricção que ajuda a formação do filme, e ajuda a manter o produto no lugar durante o empilhamento;	Possibilidades limitadas de redução (redução da espessura), devido à baixa taxa de extração e baixa rigidez do polímero;
Baixo custo;	Baixa resistência à tração;
Reciclabilidade que o torna uma opção sustentável para muitos fabricantes.	Pode parecer turvo, dependendo do nível de tecnologia usada durante fabricação.

Fonte: CAMBELL, 2015.

2.3.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PEBDL)

O LLDPE inclui copolímeros lineares, substancialmente lineares ou heterogêneos de etileno com α -olefinas, geralmente 1-butenos, 1-hexenos ou 1-octenos. Contém menos cadeias longas ramificadas do que o PEBD é mais resistente e tem melhor resistência à selagem por calor do que o PEBD. Tem densidade na faixa de 0,915 e 0,934 g/cm³ e T_f entre 115 e 125°C. Sua rigidez, no entanto, permanece baixa e a processabilidade é bem inferior à do PEBD. (DEWART e EVERAERT, 2000).

A maioria dos filmes flexíveis é feita de PEBDL extrusado, fundido ou soprado, pois oferece alta taxa de estiramento a qual é necessária para filme estirado. Devido a sua resistência e elasticidade, esse filme é usado como embalagem para cargas palletizadas ou processos de escoamento (KULESA et al., 2014).

O filme de PEBDL envolve e protege garrafas, outros recipientes ou itens semelhantes em um pallet durante o transporte. Normalmente são enrolados os materiais nas palletes várias vezes para que haja camadas sobre camadas do filme. Ao chegar a um determinado destino, é removido dos materiais palletizados e descartados. Também é usado para enfardar resíduos (KULESA et al., 2014).

Normalmente, esse filme usado tem uso limitado devido ao alto nível de contaminação presente que, por sua vez, causa graves problemas de processamento, bem como propriedades desagradáveis no produto acabado, por exemplo, odor, descoloração e aparência “sem caroço” (KULESA et al., 2014).

2.3.3 Polietileno de alta Densidade (PEAD)

O PEAD possui pouca ramificação, o que lhe confere forças intermoleculares e resistência à tração maior do que o PEBD. Tem densidade na faixa de 0,941 e 0,970 g/cm³ e T_f entre 125 e 135°C. Além disso, tem excelente resistência à tração, baixo estiramento, rasgo reduzido e proteção contra umidade. Possui maior rigidez, resistência à temperatura e barreira de vapor de água do que o PEBD é mais opaco e pode suportar temperaturas superiores a 120 °C por curtos períodos (PLASTICSEUROPE, 2019).

Encontra aplicações em embalagens industriais como sacolas de varejo extrudado (2 a 10 ml de espessura). Incluem sacolas de supermercado, sacolas de camisetas, filmes para embalagens, sacos de lixo, sacolas com ar selado para embalagem (por exemplo, almofada de ar). Também é usado para fazer sacolas de tecido. O filme reciclado é usado principalmente para madeira composta e sacos de plástico (CAMBELL, 2015).

2.4 Aditivos

A fim de projetar propriedades sob medida para uma aplicação final, as características do produto devem ser modificadas e a modificação estrutural do polímero e incorporação de aditivos, substâncias químicas que são incorporadas ao substrato polimérico para estabilizar, modificar ou melhorar o seu desempenho inicial, é industrialmente atrativa.

Os aditivos podem ser incorporados em vários pontos durante o tempo de vida de um polímero. O aditivo específico e sua forma física mais adequada tem um impacto na adição mais apropriada durante o ciclo de vida de um substrato (KECK-ANTOINE, 2008).

Qualquer processo para manusear, adicionar ou dosar aditivos deve ser projetado para garantir dosagem e dispersão. Dispersão insuficiente normalmente resulta em perda significativa de desempenho do aditivo, especialmente em escala industrial. Desempenho insuficiente geralmente é corrigido pela sobre dosagem do aditivo correspondente a fim de melhorar seu desempenho. Deve-se notar que a forma física e as características químicas de aditivos individuais podem abranger ampla gama de novas propriedades.

Durante processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis torna-se necessário melhorar propriedades dos polímeros adicionando aditivos, sem que tal ação altere de maneira significativa sua estrutura química. Existe uma variedade de aditivos com as mais diferentes funções, que são incorporados para modificação de características de termoplásticos, tais como: Antibloqueio, Antiestático, Auxiliar de Fluxo, Antioxidantes e Deslizantes.

2.4.1 Aditivos Antibloqueio

Agente que causa uma rugosidade na superfície do filme reduzindo a área de contato, sendo sílica o material mais utilizado.

O bloqueio acontece quando as camadas de filmes adjacentes colam-se umas às outras, e esse bloqueio é um efeito de superfície. O efeito é quantificado por meio da força necessária para separar duas camadas de filme sob condições controladas. Uma alta força resulta em abertura mais difícil de tubos de filme soprado após a extrusão (menor produtividade) e separação de camadas após o armazenamento (re-bloqueio) (EXXONMOBIL, 2003). A fim de superar este problema, aditivos antibloqueio são adicionados.

Os aditivos antibloqueio podem ser divididos em dois tipos: os inorgânicos e os orgânicos. Quimicamente inertes, os aditivos antibloqueio inorgânicos são mais utilizados. Os mesmos migram parcialmente para a superfície do filme, sobressaindo e criando uma microrrugura da superfície do filme. A Figura 2 ilustra esse princípio.

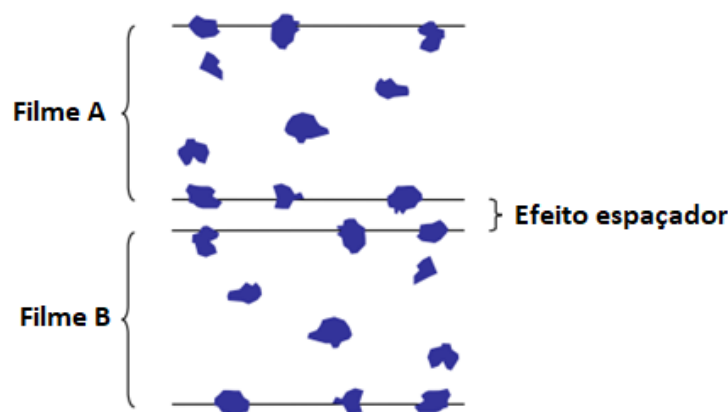


Figura 2: Principal modo de ação do aditivo antibloqueio inorgânico inerte (EXXONMOBIL, 2003).

Aditivos antibloqueio devem ser quimicamente inertes com o substrato orgânico. O tamanho da partícula e a dispersão homogênea têm uma grande influência no efeito antibloqueio. Assim, o equilíbrio certo entre tamanho de partícula e propriedades ópticas é crucial. Efeitos de abrasão na superfície de equipamentos de processamento ou conversão também precisam ser considerados.

Na Tabela 2 encontra-se o que pode melhorar o desempenho do aditivo e o que o afeta negativamente.

Tabela 2: Efeitos da adição de aditivo antibloqueio.

Efeito positivo	Efeito negativo
Melhor dispersão;	Aglomeração aditiva;
Tamanho de partícula maior (embora partículas muito grandes causarão defeitos no filme);	Cargas estáticas em altas temperaturas (durante o armazenamento do filme);
Adição de aditivos de deslizamento selecionados.	Alta pressão de contato;

Aumento da névoa do filme com nível de carga muito alta de aditivo antibloqueio.

Fonte: Elaboração Própria.

Aditivos antibloqueio são tipicamente adicionados durante a extrusão e/ou etapa de composição ou às vezes até mesmo na etapa de conversão. Devem ser dispersos para obter um bom efeito.

2.4.2 Aditivos Antiestáticos

Tem como objetivo principal eliminar ou reduzir a carga de eletricidade estática do produto final. Quando dois substratos (orgânicos) estão em contato um com o outro de forma que ocorra o atrito, cargas eletrostáticas podem ser formadas, e essas cargas podem impactar peças plásticas de diversas formas. Um dos mais frequentes é a atração de partículas de poeira. Uma maneira de combater esse efeito é usar aditivos antiestáticos. É principalmente um efeito de superfície, embora um potencial contra-medida (enchimentos condutores) converte-o em um efeito de massa.

Ferramentas que diminuem as cargas eletrostáticas e, portanto, aumentam a condutividade de um substrato orgânico podem ser classificado como: antiestático externo (efeito de superfície), enchimento condutor (efeito de massa e superfície) antiestático interno (efeito de superfície).

Um antiestático externo é aplicado através de um meio transportador a superfície da peça plástica. As mesmas considerações e limitações aplicam-se como com aditivos de deslizamento não migrantes.

Um enchimento condutor é incorporado aos substratos orgânicos e constrói uma rede condutiva em um nível molecular. Embora ambas as abordagens sejam usadas em produtos substratos orgânicos, eles não são os mais comuns.

Um antiestático interno é combinado com o substrato orgânico e migra para a superfície da peça de plástico. As mesmas considerações de princípio se aplicam para o deslizamento de migração aditivo. No entanto, tem que ser mencionado que a orientação da molécula é invertida em relação à migração aditivos de deslizamento, o que significa que a parte polar do antiestático sobressai. É a umidade atraída pelas funcionalidades polares que conduzem à construção de uma fina camada de água na superfície da peça plástica, que é capaz de dissipar cargas eletrostáticas.

2.4.3 Aditivo Auxiliar de Fluxo

É usado com objetivo de facilitar o processo de extrusão, promove um revestimento interno da superfície metálica do equipamento que fica em contato com o polímero fundido. Essa ação melhora as condições de fluxo do material eliminando os problemas de fratura superficial. Reduz a temperatura de processo, aumenta a produtividade, inibe a fratura (quebra ou furo) e estabiliza a espessura do extrusado,

além de reduzir a quantidade de paradas para limpeza. Torna-se líquido antes do amolecimento do polímero, formando um revestimento que reduz a fricção do polímero com as partes metálicas da máquina.

A função dos auxiliares de fluxo é diretamente afetada pela forma como é misturado no polímero. Deve estar presente em partículas relativamente pequenas que serão distribuídas no polímero. Sabendo que os auxiliares de fluxo são utilizados em níveis relativamente baixos (menores que 0,1%), técnicas de cisalhamento são utilizadas para incorporar o auxiliar de fluxo ao polímero fundido. Uma regra geral reconhecida pela indústria é que as partículas de auxiliar de fluxo, contidas no polímero, não podem ter diâmetro superior a 2 μm (LIOP *et al.*, 2011).

Duas técnicas primárias são utilizadas para incorporar o auxiliar de fluxo: os produtores de resina frequentemente incluem o auxiliar de fluxo como um componente do pacote de aditivos do PE, assim é totalmente incorporado durante a produção. A segunda técnica consiste no fabricante misturar o auxiliar de fluxo concentrado no polímero (WYPYCH, 2010).

2.4.4 Antioxidantes

Na indústria de poliolefinas, é uma prática comum adicionar uma pequena quantidade (<1% em peso) de antioxidante (HP) nos produtos de PEAD imediatamente após a polimerização (SCHEIRS *et al.*, 2009). Eles são essenciais durante os processos de fusão sob temperaturas elevadas (> 180°C), bem como durante as aplicações nas quais os produtos de PEAD são expostos a severas condições ambientais.

Os antioxidantes de fenol (HP) comerciais são altamente eficazes durante o processamento de fusão, com mistura homogênea e tempos de processamento curtos (alguns minutos). No entanto, é difícil manter esta mistura homogênea entre antioxidante HP polar e PEAD apolar altamente cristalino durante as aplicações. Essa incompatibilidade também contribui para que o HP migre para a região da superfície, o que acelera a perda quando exposto a solventes, calor ou campos elétricos fortes. (BHUNIA *et al.*, 2013). É difícil manter uma concentração mínima de antioxidante eficaz em toda a matriz de PE durante as aplicações.

Em estudos anteriores, foi relatado aumento na estabilidade termo-oxidativa do polímero no ar sob temperaturas elevadas. Os antioxidantes HP envolveram simultaneamente a reação de reticulação para formar uma rede de polímeros. É interessante estender esta abordagem aos PEs, desenvolvendo uma via química adequada para preparar os copolímeros PE-HP e examinar seu desempenho antioxidante e as reações de reticulação simultânea. Aumentar a temperatura de aplicação do PE para uma faixa > 150°C, além de fornecer produtos de PE seguros e estáveis (sem vazamento de aditivos antioxidante) (ZHANG *et al.*, 2017).

É interessante adicionar uma pequena quantidade (<1% em peso) de antioxidante HP ao material poliolefínico imediatamente após a polimerização para

evitar que as cadeias de polímero termo-oxidativas reajam durante o processamento de fusão e aplicações. É essencial manter uma concentração antioxidante eficaz em toda a matriz polimérica, especialmente quando os produtos poliolefinicos são expostos a severas condições ambientais. No entanto, a baixa compatibilidade entre o antioxidante HP polar e o PEAD semicristalino não polar causa difusão contínua de antioxidantes da massa para a região da superfície, o que acelera a perda quando exposto ao calor, solventes ou campos elétricos fortes (GUPTA et al., 2013).

Uma nova abordagem química através da ligação de moléculas antioxidantes de HP em cadeias de polímero de PE com fração homogênea, mantendo, portanto, uma concentração constante de antioxidantes durante toda a matriz PE, vem sendo estudada. Além disso, os grupos HP com ligação química no copolímero PE-HP também servem como reticuladores durante o processo de proteção (reação de oxidação) para formar uma rede 3-D x-PE-HP (CHEN et al., 2017).

No caso da reação aditivo/polímero, cria um reticulador entre duas cadeias de PE. Em outras palavras, em vez de enfraquecer a força física mostrada em produtos comerciais de PEAD devido à degradação da cadeia, os polímeros PE-HP com a formação de uma rede 3-D podem se tornar mais fortes após exposição a condições oxidativas de alta temperatura (BOLDT et al., 2018).

2.4.5 Deslizante

Possui a capacidade de migrar para a superfície do filme reduzindo o atrito entre a superfície e outra superfície com o qual esteja em contato.

Deslizamento é quando os filmes poliméricos deslizam paralelamente um sobre o outro, e é um efeito de superfície. O escorregamento é quantificado pelo coeficiente de fricção (COF). Se os filmes têm um COF alto, as camadas de filme individuais têm uma alta fricção superficial e tendem a aderir em vez de deslizar um sobre o outro. Os filmes não 'escorregam', este fenômeno normalmente torna o manuseio, uso e conversão de filmes bastante difícil. Isso pode resultar em velocidades de linha diminuídas (menor produtividade) e/ou filme enrugado (maior desperdício). A fim de superar este problema, agentes deslizantes são adicionados (ANTOINE et al., 2010).

Os aditivos de deslizamento podem ser divididos em duas classes fundamentais: os “migrantes” e os “não migrantes”. Os migrantes são mais comuns e devem ser usados acima de seu limite de solubilidade no substrato polimérico, têm uma parte solúvel no substrato orgânico e uma parte insolúvel. Durante o processamento (na fase fundida), são solúveis e homoganeamente dispersos no substrato orgânico. Após a cristalização, o limite de solubilidade é excedido e o deslizamento migra da matriz para a superfície (KAUFHOL, et al, 2001).

Inicialmente, o aditivo de deslizamento é disperso homoganeamente no filme e sua concentração superficial é baixa (Fase A da Figura 3) e o COF é alto. Devido à compatibilidade limitada com o substrato orgânico, o aditivo deslizante migra para a superfície, portanto a concentração na superfície do filme é aumentada e o COF diminui

(Fase B da Figura 3). No equilíbrio (Fase C da Figura 3) um revestimento contínuo de pelo menos uma camada de moléculas de aditivo de deslizamento é formada na superfície do filme e o COF atinge seu valor mínimo. Os dois principais critérios de desempenho são a velocidade de migração para a superfície (tempo até o efeito de deslizamento ocorrer) e o efeito de deslizamento alcançável (COF mínimo) (ANTOINE *et al.*, 2010).

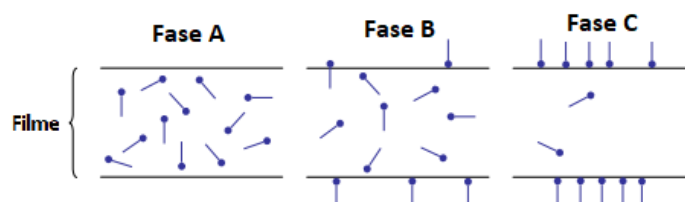


Figura 3: Principal modo de ação dos aditivos de deslizamento (ANTOINE *et al.*, 2010).

Aditivos de deslizamento não migrantes são usados apenas em casos muito específicos. O efeito de deslizamento imediato é alcançado; reduzindo o princípio de equilíbrio. Aplicações típicas são substratos muito pegajosos e a camada externa de filmes em multicamadas. Devido à sua aplicabilidade limitada, é menos usado.

Além dos requisitos gerais de aditivos, as migrações dos aditivos de deslizamento devem ter uma compatibilidade projetada com o substrato polimérico. Quimicamente, os aditivos de deslizamento migrantes são principalmente amidas de ácidos graxos que são derivados de fontes naturais (vegetais ou animais).

Vários co-aditivos influenciam o desempenho dos agentes de deslizamento. Ao combinar aditivos de deslizamento e aditivos antibloqueio, pode haver uma interação em que um aditivo realmente aumenta o efeito do outro. O efeito de deslizamento é influenciado pela concentração do aditivo de deslizamento, onde aumentar a concentração reduzirá o COF até que um estado de equilíbrio seja obtido. Em concentrações muito altas, placa de aditivos de deslizamento no equipamento de processo e interações negativas com as operações de adesão e laminação pode ser observada. Além disso, um aumento da névoa do filme provavelmente será observada (KAUFHOL, *et al.*, 2001).

Na Tabela 3 encontra-se o que pode melhorar o desempenho do aditivo e o que o afeta negativamente.

Tabela 3: Efeitos positivos e negativos no desempenho do aditivo.

Melhorando o efeito do aditivo	Interações que afetam negativamente
Diminuição da espessura do filme;	Aditivos polares (interação química);
Agentes antibloqueio (baixa concentração);	Concentração de aditivo de deslizamento muito alta;
Substâncias de migração rápida (por exemplo, agentes anti-embaçamento e antiestáticos selecionados fornecem um efeito de portador).	Outros agentes modificadores de superfície (por exemplo, estearatos ou agentes anti-embaçamento; competição por espaço na superfície do filme);
	Aumento na espessura do filme;

Estabilidade térmica insuficiente do aditivo de deslizamento em temperatura de processamento.

Fonte: Elaboração Própria.

Aditivos de deslizamento podem ser adicionados alternativamente durante a extrusão, composição ou etapa de conversão. O estado físico mais adequado depende do ponto de adição selecionado. Aditivos de deslizamento devem ser adicionados principalmente à camada superior, mas às vezes também para a camada de núcleo.

2.5 Reticulação do PE

A reticulação do polietileno é de considerável importância prática, estende a faixa de uso aumentando o limite superior de temperatura de aplicação e aprimora suas propriedades mecânicas.

Tamboli et al. (2004) apontam que uma das principais preocupações na utilização dos PEs comuns é o seu uso em aplicações que estejam expostas a temperaturas elevadas, uma vez que, geralmente, são processadas em temperaturas entre 150 e 250 °C. Em altas temperaturas estes materiais, por serem termoplásticos, tendem a amolecer e escoar, perdendo assim sua forma, limitando suas aplicações. Uma das soluções encontradas para o uso dos polietilenos nessas aplicações é a reticulação de sua cadeia polimérica, mudando a natureza estrutural do polímero que passa de termoplástico para termofixo, obtendo-se um produto que não funde.

Por ser um termoplástico, o PE sofre o aumento da fluência com aumento da temperatura, comportamento associado a sua microestrutura, suas cadeias estão dispostas de maneira independente umas às outras. Entretanto, em um polímero termofixo não ocorre essa influência da temperatura, porque suas cadeias estão conectadas entre si (NUNES, LOPES, 2014).

Exemplos destas aplicações incluem revestimentos de fios, cabos e tubulações para água quente e vapor, assim como dutos de petróleo. Existem vários métodos de se processar a reticulação de PEs, podendo ser induzida através da incorporação de reticulantes (RAMOS et al., 2004).

A reticulação promove a preservação das propriedades mecânicas do PE em altas temperaturas, tornando-o um polímero insolúvel, infusível e mais durável. A reticulação baseia-se na formação de ligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas adjacentes e é mais favorável em polímeros ramificados do que em lineares. As ligações podem ocorrer entre átomos de carbono ou formar uma ponte química ligando dois ou mais átomos de carbono (TAMBOLI; MHASKE; KALE, 2004).

Entre os efeitos positivos dessa rede tridimensional sobre o material estão: o aumento na resistência ao impacto, aumento da estabilidade térmica, aumento à resistência a

fissuração provocada pelo ambiente (environmental stress cracking), aumento da estabilidade dimensional em altas temperaturas e resistência à fluência. Isso sem afetar propriedades como resistência à tração e módulo elástico de flexão (TAMBOLI; MHASKE; KALE, 2004).

Conforme estudado por Harper (2004), ao passo que a densidade da reticulação aumenta, o grau de cristalinidade e tamanho do cristalino diminui devido ao efeito que a cura produz na fase amorfa do material semicristalino, em que ocupam o espaço que antes era da fase amorfa. Além disso, o índice de fluidez do material fundido também diminui constantemente com o aumento do grau de reticulação.

É obtido da modificação da estrutura linear de um PE termoplástico em uma estrutura reticulada na qual os enlaces moleculares proporcionam ótima estabilidade térmica. Segundo Tamboli et al. (2004), relatam que PEs podem ser reticulados, entretanto, os que possuem estruturas ramificadas são mais adequadas (PEBD, por exemplo).

Comumente o PE reticulado é obtido por meio de três métodos: adição por peróxido, por radiação ou adição por silano (HARPER, 2004). A reticulação (que também é denominada por “ligação cruzada”) é a ligação envolvendo pares de cadeias de polímeros que resulta na formação de uma rede tridimensional responsável pela insolubilidade e infusibilidade deste polímero (ANDRADE et al., 2001). As principais diferenças entre a reticulação física e a química são o tempo e a temperatura em que ocorrem. A reticulação física possui um efeito imediato, pois a quebra das ligações covalentes com feixes de alta energia e as ligações subsequentes são formadas imediatamente em uma temperatura relativamente baixa. Por sua vez, a reticulação química se processa em presença de calor, que decompõe o agente de reticulação. O iniciador e a cinética de reticulação são parâmetros essenciais para se determinar as seguintes variáveis: concentração necessária de iniciador, tempo de reação e temperatura de processo (CIRASA et al., 2008).

Nas Figuras 4, 5 e 6 a seguir então representados a obtenção do PE reticulado via: peróxido, adição do silano e radiação, respectivamente.

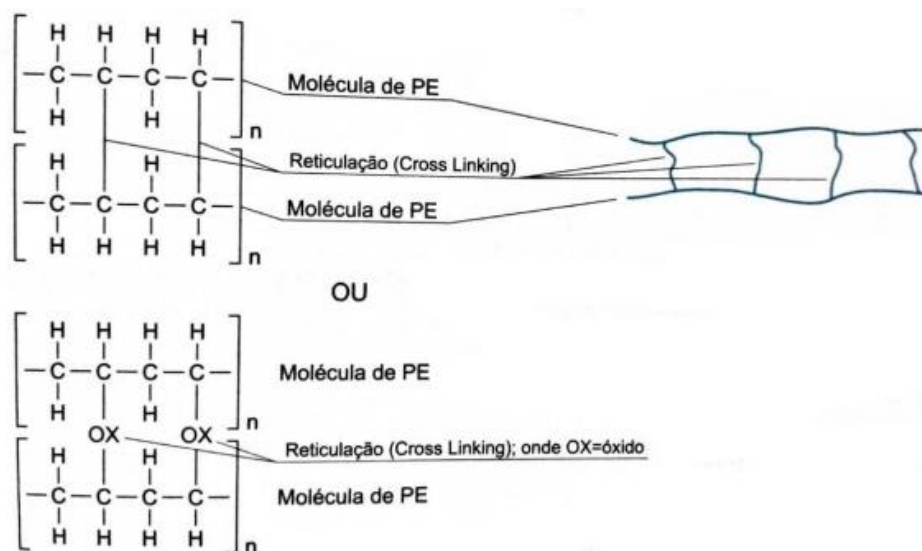


Figura 4: Reticulação molecular do PE (CIRASA et al., 2008).

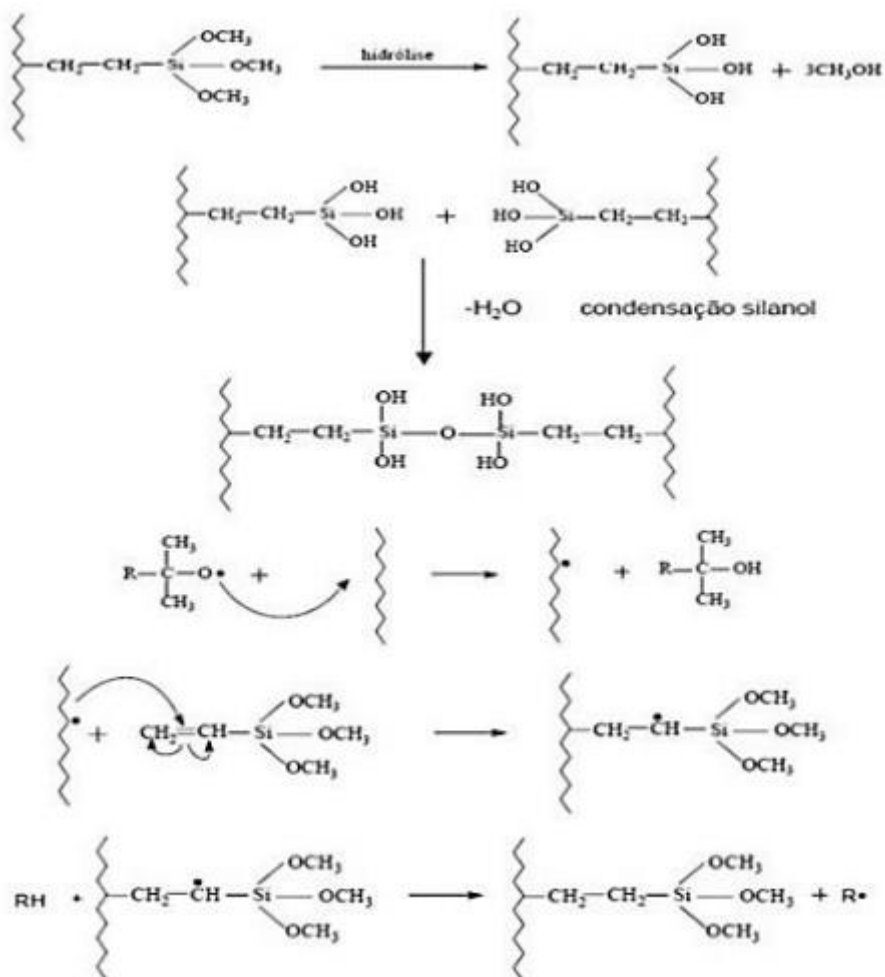


Figura 5: Método de reticulação por silano (CIRASA et al., 2008).

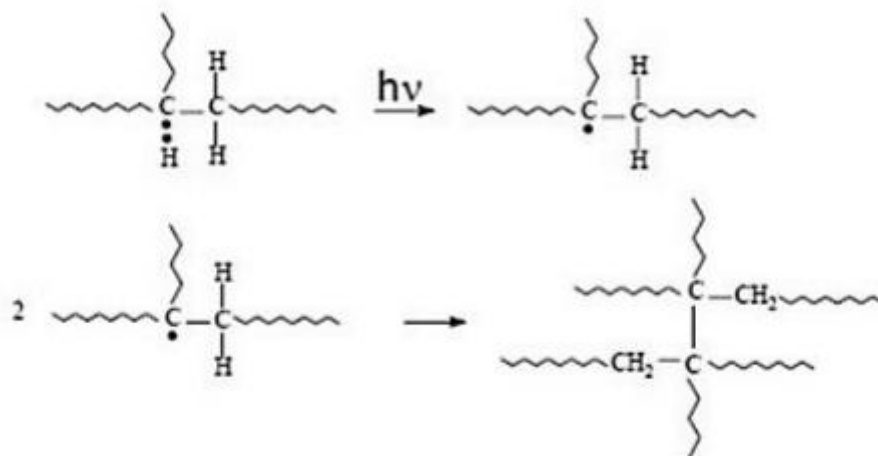


Figura 6: Método de reticulação por radiação (CIRASA et al., 2008).

Em relação aos efeitos nas propriedades térmicas, o PEBD funde em torno de 120°C , ao passo que o Polietileno Reticulado (XLPE) não sofre alteração devido à reticulação de suas cadeias moleculares. Além disso, com relação às propriedades mecânicas o XLPE apresenta melhor desempenho se comparado ao PE termoplástico. Na Figura 7 pode-se observar, por exemplo, que no teste de deformação à quente o PE apresenta deformação por volta de 35% quando submetido a aquecimento de cerca de 110°C , ao passo que, à mesma temperatura o XLPE apresenta deformação abaixo de 15% (NEXANS, 2008).



Figura 7: Comparativo entre propriedades mecânicas (PE vs XLPE) (NEXANS, 2008).

2.6 Degradação do PE

Polímeros podem ser degradados por vias térmicas, oxidativas, químicas, radioativas, mecânicas e biológicas (ALBERTSSON et al., 1987). O PE e demais polímeros sintéticos são degradados naturalmente em escala de tempo inviável à recuperação do ambiente pela sociedade humana. A resistência do PE à degradação ambiental está relacionada à sua hidrofobicidade, alta massa molecular e ausência de grupos funcionais reconhecíveis por sistemas enzimáticos (CHIELLINI et al., 2003).

A degradação térmica tida como pura (sem a ação de outros fatores de degradação) ocorre quando um polímero é exposto a altas temperaturas em uma atmosfera inerte. A temperatura de degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Esta energia de ligação é influenciada por alguns fatores, como: substituintes ao longo da cadeia, número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença e tipo de comonômeros (DE PAOLI, 2008).

Devido ao fato dos polímeros serem bons isolantes térmicos, o tempo de exposição a uma dada temperatura e velocidade de aquecimento também influenciam na estabilidade térmica. Assim, durante o processamento, quando o polímero estiver exposto a altas temperaturas, o tempo de residência torna-se uma variável importante para a degradação térmica (DE PAOLI, 2008).

A degradação mecânica compreende todos os fenômenos de fratura ou modificação química induzida pela tensão mecânica ou cisalhamento, tanto em temperatura ambiente como no processamento. De modo geral, existem três tipos de deformação que podem ser aplicada: cisalhamento simples (mudança de forma sem alterar volume), compressão ou dilatação (mudança de volume sem alterar a forma) e a combinação dos efeitos anteriores (alteração de volume e forma) (DE PAOLI, 2008).

A degradação química não ocorre somente quando o polímero é exposto a algum agente químico muito agressivo, mas pode ocorrer também devido a contaminações durante o processo industrial (como resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas de monômeros, aditivos, etc), ou mesmo por agentes externos de ataque químico (óleos lubrificantes, combustíveis, fluidos hidráulicos, contato com óxidos metálicos ou peças metálicas, etc) (DE PAOLI, 2008).

Dentre os processos químicos que podem interferir na degradação do polímero, a oxidação é um dos tipos mais comuns, sendo chamada de termo oxidação. Na extrusão, por exemplo, esse tipo de degradação se inicia a partir de radicais livres que são atacados pelo oxigênio. Podem ocorrer processos que modificam as propriedades dos polímeros, tais como cisões de cadeia e reticulações (DE PAOLI, 2008).

Durante o processamento do PE, todas as degradações descritas acima podem ocorrer simultaneamente e esse processo pode ser chamado de degradação mecânica termo oxidativa ou simplesmente de degradação termo oxidativa.

A termo oxidação do PE tem sido estudada (MOSS e ZWEIFEL, 1989; GUGUMUS, 2000). Na Figura 8, o esquema simplificado mostra alguns tipos de reações que podem ocorrer com o PE, onde o R é o radical polimérico e o * indica que se trata de uma molécula com radical livre (altamente reativa).

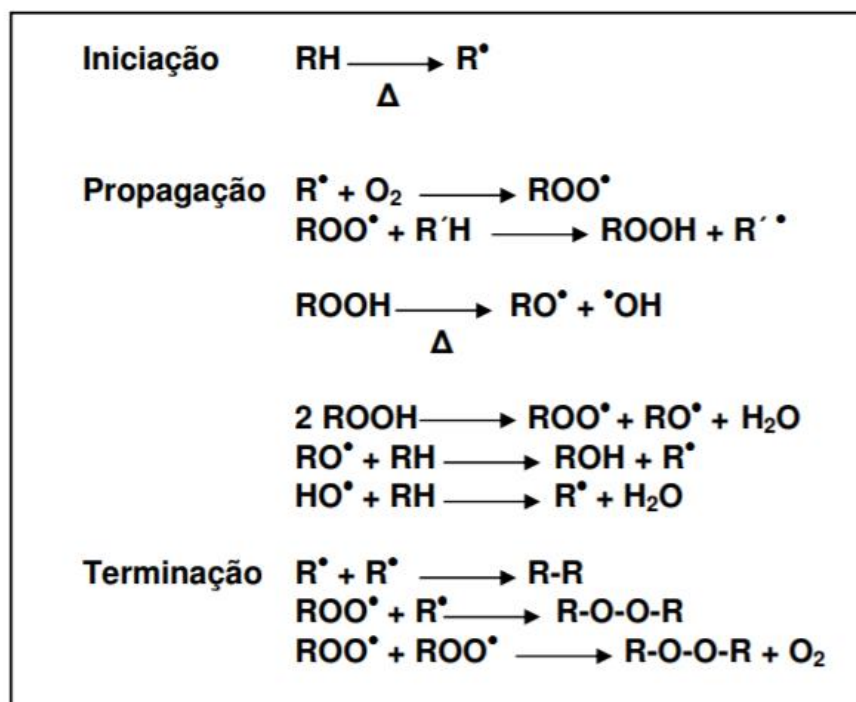


Figura 8: Reações dos radicais livres do PE. (AGNELLI e CHINELATTO, 1992).

Outra maneira para exemplificar o processo é o ciclo de oxidação apresentado na Figura 9. Esse processo de degradação também é chamado de auto oxidação, visto que as reações podem constantemente se repetir (DE PAOLI, 2008).

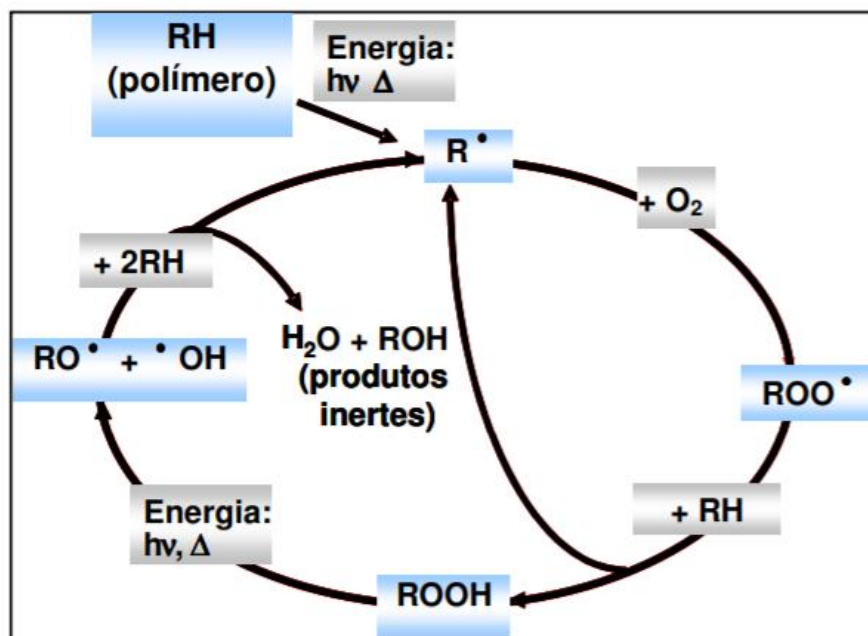


Figura 9: Ciclo de oxidação do PE (DE PAOLI, 2008).

Para entender o processo de termo oxidação do PE no processamento, é importante seguir as etapas conforme descrito na Figura 9. Primeiramente, ocorre a formação de radicais alquila a partir do polímero (RH) que podem reagir de forma rápida com o oxigênio, se disponível, e gerar os radicais peróxi (ROO*). Esses radicais podem

abstrair o hidrogênio do substrato polimérico para formar os hidroperóxidos (ROOH). Em elevadas temperaturas, os hidroperóxidos descompõem-se para formar radicais alcóxi (RO*) e hidróxi (*OH). Esses compostos podem abstrair hidrogênio do substrato polimérico para formar novos radicais alquila. Tal processo é o motor que dirige uma série de outras reações, como o desproporcionamento de radical livre para formar cetonas ou grupos insaturados ao longo da cadeia polimérica.

GUGUMUS, 2000, estudou a formação de grupos funcionais e hidroperóxidos durante o processamento do PE e verificou mudanças significativas na formação desses grupos com a temperatura e tempo de processamento. O autor constatou que os grupos álcoois e hidroperóxidos aumentaram com o tempo de processamento. Além disso, evidenciou que para o PEBD e PEBDL, há uma tendência de aumento de formação de hidroperóxidos com o decréscimo do índice de fluidez (IF).

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 4. No anexo encontram-se as fichas técnicas destas matérias-primas.

Tabela 4: Matérias primas usadas na elaboração dos filmes.

Matéria Prima	Nomenclatura	Tipo	Fabricante
Polietileno de Baixa Densidade Linear LF0720/21AF	PELBD LF	Polietileno linear com deslizante, antibloqueio e auxiliar de fluxo	Braskem
Polietileno de Baixa Densidade EB853/72	PEBD EB	Polietileno com deslizante e antibloqueio	Braskem
Polietileno de Baixa Densidade Linear Flexus 9212 XP	PELBD FLEX	Copolímero base hexeno com agente deslizante, antibloqueio e auxiliar de fluxo	Braskem
PE-AE 50025 - 4250025	AE	Agente antiestético	Cromex
MASTER PE LL AF NATURAL N00504	AF	Auxiliar de fluxo concentrado de aditivos à base de polímeros fluorados	Schulman
PE-AB 50035 - 4250035	AB	Agente antibloqueio não migratório	Cromex
100900 AO PE MB	AO	Agente Antioxidante	Ampacet
PE-DL 50017 - 4250017	DL	Polietileno linear concentrado de	Cromex

RETILOX DH 20 G	AR	deslizante	
		Agente reticulante com ativação à 170°C	Retilox

Fonte: Elaboração própria

O agente reticulante utilizado no trabalho foi o RETILOX DH 20 G, um peróxido de Decumila. 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.

3.2 Métodos

3.2.1 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 de PE foram realizadas misturando as matérias primas nas proporções em massa (%), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Composição utilizada na extrusão dos filmes.

Matéria Prima	PE	0,5XPE	1,0XPE	1,5XPE
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
AB	0,35	0,35	0,35	0,35
AO	0,1	0,1	0,1	0,1
DL	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. Subsequentemente, o extrudado foi granulado e seco em estufa a vácuo durante 24h, com temperatura de 60°C.

3.2.2 Caracterização

As matérias-primas foram avaliadas pela técnica espectrometria na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR). Foi utilizado apenas essa técnica apenas para confirmar os agrupamentos existentes nas matérias primas, principalmente no agente reticulante, visando acrescentar informações químicas à degradação dos filmes de PE. Os filmes foram avaliados pelas técnicas de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória de

varredura (DSC) análise termogravimétrica (TGA) 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 variando de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min da temperatura ambiente até 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio inerte (N₂) e oxidativa oxigênio (O₂), com fluxo de gás de 20 mL/min. Os parâmetros da decomposição de massa foram determinados usando o software integral, e plotados os gráficos no SigmaPlot. Sequentemente foi feito estudo da cinética de degradação usando os modelos de Friedman e Ozawa pela ASTM E698, com o auxílio do Software NETZSCH Kinetics Neo Trial.

As análises por FTIR foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Spectrum 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⁻¹, com 16 varreduras e uma resolução 4 cm⁻¹.

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 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 cinco amostras testadas.

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 10 apresenta os espectros de FTIR das matérias primas PELBD LF, PEBD EB, PELBD FLEX, AE, AF, AB e a Figura 11 apresentam os espectros de FTIR das materiais primas AO, DL e Retilox (AR). Foram observadas para todas as amostras, exceto para do Retilox, a presença das bandas de estiramento em 2925, 2860, 1460 e 740 cm⁻¹. A presença da banda em 2925 cm⁻¹ refere-se ao alongamento assimétrico de CH₂ e a vibração em 2860 cm⁻¹, atribui-se o alongamento simétrico do grupamento CH₂.

Ambas as regiões do espectro com características de cadeias hidrocarbônicas apolares das poliolefinas. O número de onda em 1460 cm^{-1} refere-se ao dobramento amorfo do grupamento CH_2 do polietileno e por fim, a vibração em 740 cm^{-1} , caracteriza a deformação angular simétrica no plano de quatro ou mais grupos de CH_2 , 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 presença das bandas de estiramento 2990 , 1360 e 1190 cm^{-1} aparecem especificamente para a amostra de Retilox (AR). O estiramento em 2990 cm^{-1} , 870 cm^{-1} e 740 cm^{-1} , são atribuídos ao alongamento CH aromático, a banda 1360 cm^{-1} corresponde ao grupo isopropil $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ com divisão CH_3 dobrando em modo guarda-chuva e a banda em 1190 cm^{-1} , característico do grupo $\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C}$ de peróxido. Ambos espectros, característico da presença do peróxido de dicumila (DCP) (SIPAUT; DAYOU, 2019).

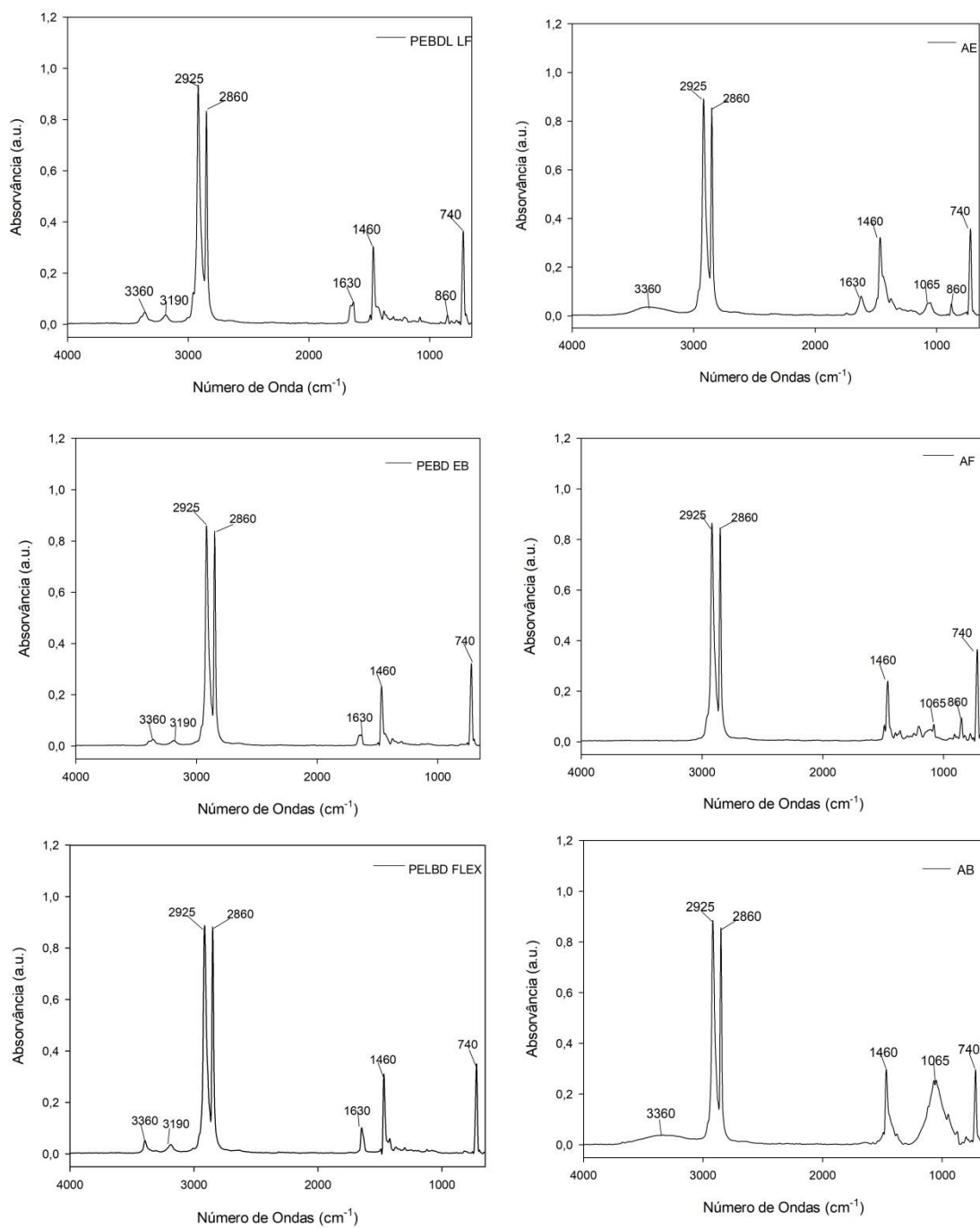


Figura 10: Espectros de FTIR obtidos das matérias primas com número de ondas de 4000 – 600 cm⁻¹, em 16 varreduras e resolução 4 cm⁻¹.

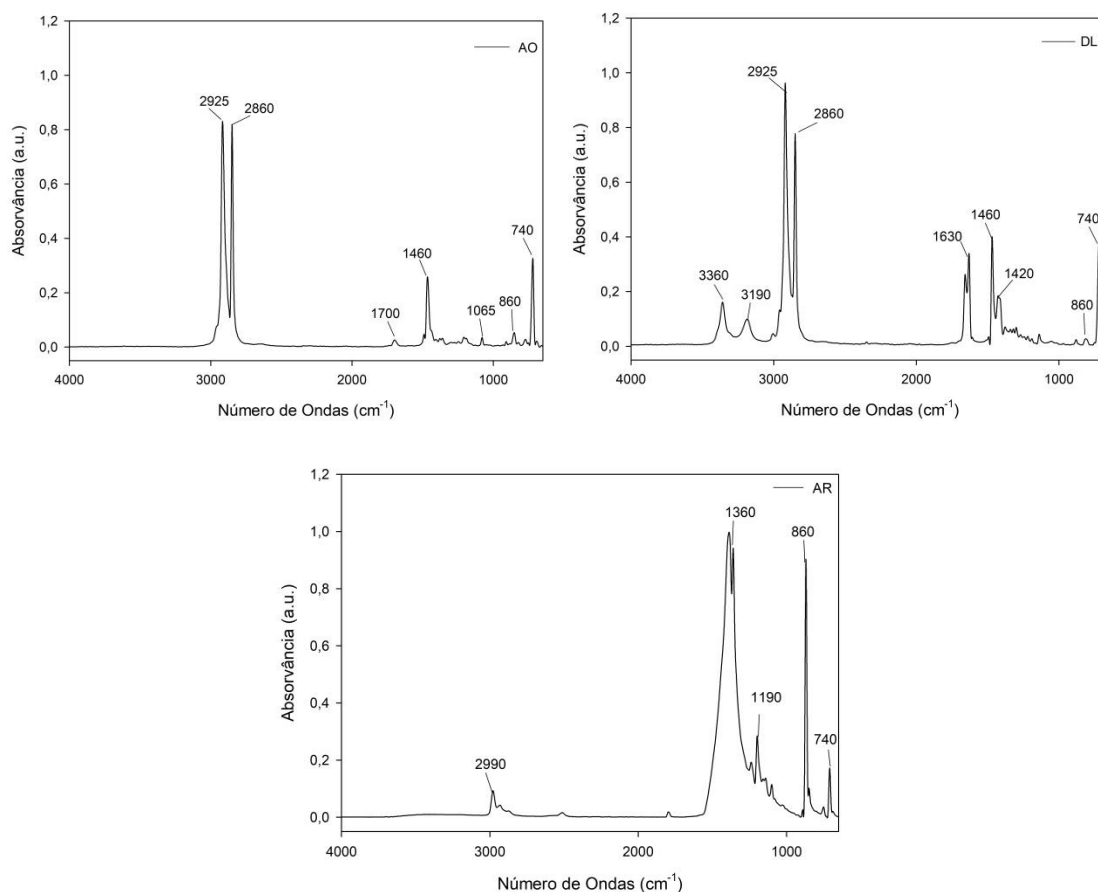


Figura 11: Espectros de FTIR das matérias primas AR com número de ondas de 4000– 600 cm^{-1} , em 16 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .

A banda de 1630 cm^{-1} 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).

4.2 Caracterização dos filmes

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

A Figura 12 apresenta os FTIR após o processo de extrusão utilizando 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de Retilox em PE. O resultado desta análise permitiu identificar os picos correspondentes a cada grupamento.

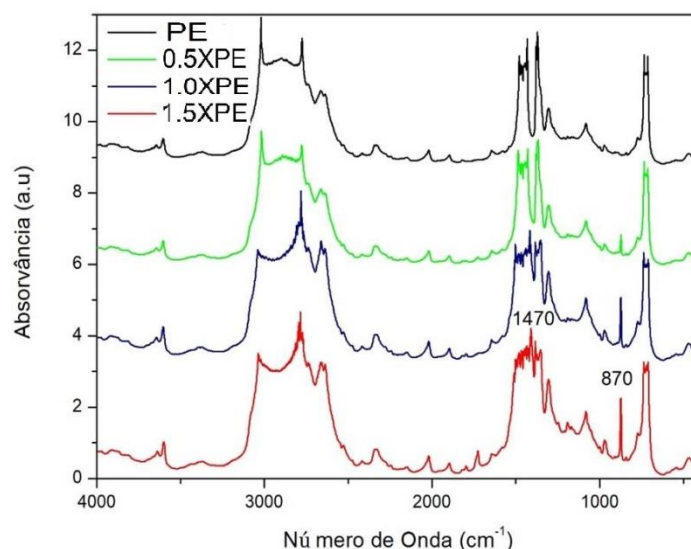


Figura 12: Espectros dos filmes de PE com número de ondas de 4000 – 600 cm^{-1} , e 16 varreduras e resolução 4 cm^{-1} .

Observa-se que os FTIR dos filmes são similares e característicos do PE, chamando atenção para a absorção em 1470 cm^{-1} e na absorção de 870 cm^{-1} . Verifica-se uma perda de intensidade e definição das curvas 1.0XPE e 1.5XPE, em comparação com as curvas de PE e 0.5XPE da banda de absorção em 1470 cm^{-1} atribuída a deformação angular simétrica fora do plano de CH_2 e CH_3 , sugerindo uma maior interação desses grupamentos com o agente reticulante para a formação das ligações cruzadas. A banda de absorção em 870 cm^{-1} aumenta de intensidade com o aumento da concentração do agente reticulante, é atribuída à 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 induz uma maior interação com a cadeia do polietileno para a formação das ligações cruzadas (CONSTANTINO, M. G, 2006).

As absorções de 2848 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , são características do PE, onde a 720 cm^{-1} refere-se ao grupo $=\text{C-H}$ e é atribuída a deformação angular fora do padrão. A 1086 cm^{-1} está relacionada ao grupo C-H sendo atribuída a deformação angular no plano, e a 2848 cm^{-1} refere-se ao grupo C-H e é atribuída a deformação axial da metila.

4.2.2 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

A Figura 13 apresenta os termogramas de DSC após extrusão dos filmes PE, 0.5XPE, 1.0XPE e 1.5XPE, a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Os gráficos das demais taxas se encontram em anexos. A linha sólida vermelha consiste no programa térmico aplicado, que consiste em aquecimento, resfriamento e reaquecimento, com uma isotérmica de minutos a 220°C realizada visando apagar a história térmica dos filmes.

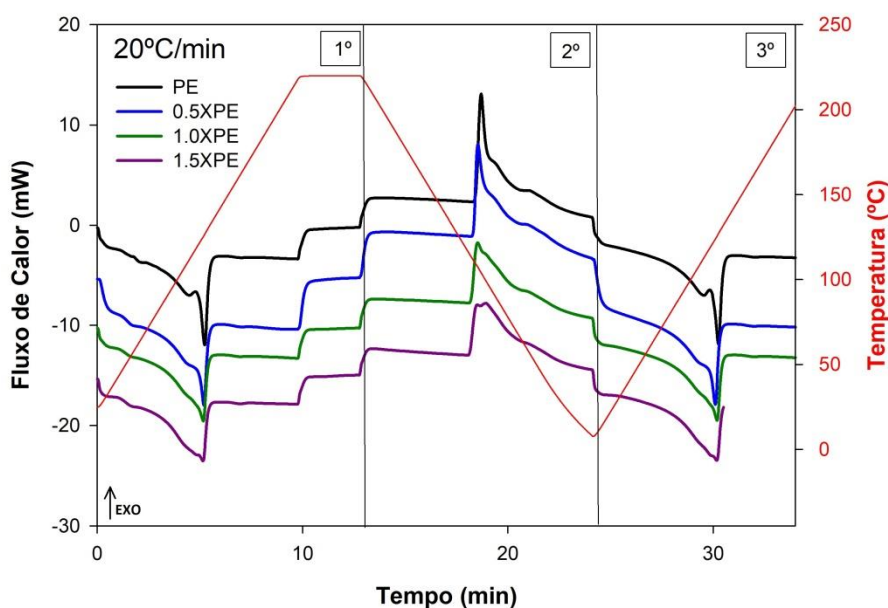


Figura 13: Curvas de DSC, analisadas no intervalo de temperatura de 0 à 250°C a uma taxa de 20°C/min.

Ao longo do primeiro aquecimento, ocorre a fusão dos filmes, relacionada com a moldagem dos filmes; 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.

No primeiro e no segundo aquecimento, foram observados picos de fusão a 109°C e 122°C correspondentes às temperaturas de fusão do PEBD e do PELBD, respectivamente, sugerindo tratar-se de PEBD+PELBD. Quando o Retilox foi adicionado, nota-se que em vez das fusões ocorrerem separadamente, a tendência é que ocorra uma seguida da outra, tornando-se um só pico, observado que o processo de reticulação resulta na redução da entalpia de fusão e, portanto, no grau de cristalização, como esperado. Esse comportamento tende a se tornar ainda mais visível com o aumento do tempo e da temperatura de reticulação, devido a este processo resultar no ligamento das cadeias poliméricas inibindo, provavelmente, a formação de estruturas cristalinas.

Polímeros semicristalinos, como o polietileno, apresentam uma faixa de fusão ao invés de um ponto de fusão. Esta faixa de fusão é uma consequência da distribuição de frações com diferentes espessuras de lamelas, que requerem diferentes quantidades de calor para fundirem: lamelas mais espessas requerem maior quantidade de calor para passarem para o estado fundido, resultando em temperaturas de fusão mais elevadas. A espessura das lamelas está relacionada ao grau de perfeição e regularidade estrutural da cadeia, sendo influenciada pelo comprimento da cadeia polimérica, pelo teor e distribuição das ramificações ao longo das cadeias e pelo grau de entrelaçamento entre elas (Peacock, 2000; Quental et al., 2005).

A incorporação do Retilox não proporcionou mudanças significativas no percentual de cristalinidade das amostras. Porém, observa-se a redução da temperatura de início do primeiro pico e um aumento no tempo de fusão do primeiro pico no primeiro aquecimento e da cristalização a partir do fundido. Estes efeitos são atribuídos à inclusão de cadeias de menor cristalinidade (cadeias com maior teor de comonômero e maior dificuldade de empacotamento). O mesmo ocorreu nos outros picos estudados, mostrando que o Retilox aumentou o tempo de fusão e de cristalização do PE.

Quental et al. (2005) estudaram o comportamento térmico de alguns PEs, foi observado que o percentual de cristalinidade sofre maior influência do teor de comonômero que da massa molar dos materiais e que a microestrutura dos PEs sofre influência de outros fatores, como tipo de catalisador, afetando o comportamento térmico destes materiais. (QUENTAL et al., 2005).

4.2.3 Análises termogravimétricas (TGA)

Com o objetivo de elucidar a estabilidade térmica dos compostos de PE, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 30 a 600 °C, em diferentes taxas de aquecimento, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) e sob atmosfera oxidativa de oxigênio (O₂).

A Figura 14 e 15 exibem os gráficos de TG e de taxa de decomposição (da/dt) para compostos de PE e 1.5XPE nas taxas de aquecimento indicadas, sob atmosfera de N₂ e O₂, os gráficos das demais concentrações se encontram em anexos. Aumentando as taxas de aquecimento, da/dt é deslocado e as temperaturas de perda de massa são observadas em temperaturas mais altas, indicando maior estabilidade térmica. Em altas taxas de aquecimento, ocorre a defasagem e maior intervalo de tempo é necessário para a estabilização da temperatura, para que a perda de massa ocorra em temperaturas mais elevadas (KUMAR & SINGH, 2013).

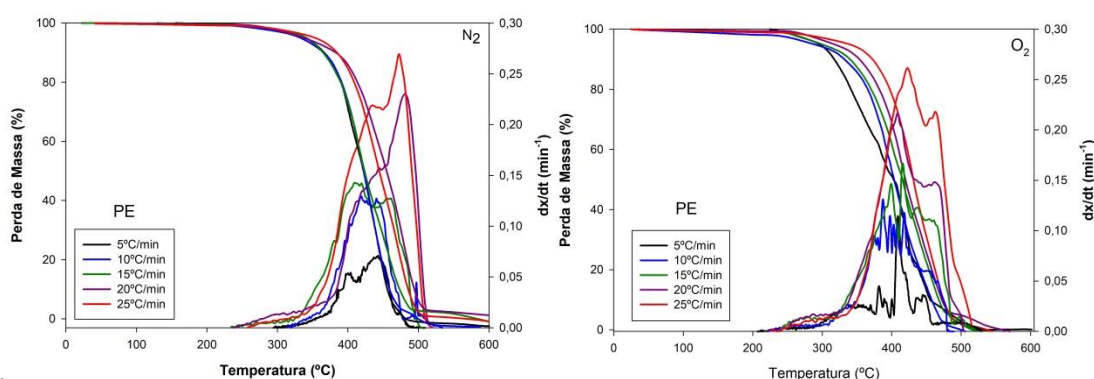


Figura 14: TG e gráficos de taxa de decomposição (da/dt) do filme de PE sob atmosfera inerte (N₂) e oxidativa (O₂).

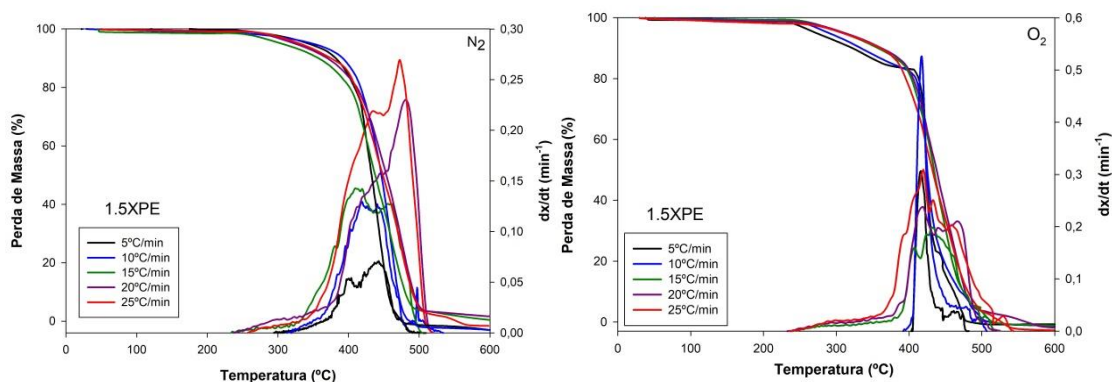


Figura 15: TG e gráficos de taxa de decomposição (dx/dt) do filme 1.5XPE sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).

Em relação à influência das taxas de aquecimento em ambientes com N_2 e O_2 , conforme mencionado, há um aumento da estabilidade térmica com as taxas de aquecimento. No entanto, sob O_2 em relação ao N_2 , uma diminuição é verificada no T_{max} (temperatura de perda de massa máxima), indicando que O_2 reduz a estabilidade térmica dos PEs e a degradação começa em temperaturas mais baixas.

Em relação à forma dos picos de DTG, picos complexos são observados e são mais facilmente vistos sob O_2 , esses picos são supostamente originados das resinas e aditivos mistos os quais os compostos de PE são feitos, ou seja, 20% LDPE, 67,85% LLDPE, 10% LLDPE metaloceno e aditivos de 2,15% entre os quais: deslizante, anti-estático, anti-bloqueio, antioxidante e auxiliar de fluxo, que possuem perfis de degradação distintos que se somam à tendência complexa. O LLDPE é um polímero linear, enquanto o LDPE possui algumas ramificações (cerca de 2%), que tende a apresentar menor temperatura de degradação do que o LLDPE, além disso, possui maior teor de carbonos terciários do que se soma ao perfil de picos complexos (COSTA, 2006). É relatado que a estabilidade térmica do PE é aumentada com aditivos (AGUADO et al., 2007), no entanto, sob a atmosfera oxidativa, reações de degradação adicionais ocorrem com menor consumo de energia.

Supõe-se que primeiramente ocorra a clivagem homolítica das ligações covalentes de PE (que podem estar na cadeia principal ou não) ou da reação de impurezas. Posteriormente, o radical alquila obtido na iniciação é altamente reativo com o oxigênio, formando um radical peróxi, que reage novamente com os PEs, gerando hidroperóxido e outro radical alquila. Os hidroperóxidos são altamente instáveis e se decompõem facilmente, promovendo as reações oxidativas. As reações terminam com o acoplamento dos dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis (JAKUBOWICZ et al., 2006). É relatado que o PE se degrada pelos elos em forma de tesoura de sua corrente. O produto inicial depende principalmente da reatividade e das reações dos diversos radicais produzidos. O caminho mais importante na degradação dos PEs é a transferência intermolecular, onde os produtos mais voláteis são de menor importância, pois resultam na despolimerização do polímero (WALLIS & BHATIA, 2007).

Em relação ao processo de decomposição, a partir dos gráficos de TG, ocorre entre 230 e 530°C, como picos complexos. Sugere-se ocorrer inicialmente a quebra das interações secundárias, seguida da cisão térmica das ligações carbono-carbono, estando relacionados aos carbonos terciários presentes nas macromoléculas de PE, o que favorece a formação de radicais livres, embora predomine via processo de cisão aleatória, desvolatilização do PE na faixa de temperatura entre 300 e 580°C é relatada (WALLIS & BHATIA, 2007). A degradação do PEBD inicia-se aproximadamente a partir de 400°C a 500°C, enquanto LLDPE de 433°C a 495°C, que são faixas bastante semelhantes ao relatado no presente trabalho (ALVARENGA, 2016). A eliminação de contaminantes e voláteis pode ocorrer em temperaturas abaixo de 300°C, conforme relatado anteriormente (AGUADO et al., 2007).

Em relação à adição de retílox, conforme mostrado na Figura 14, sob atmosfera de N_2 a estabilidade dos compostos é maior quando comparada aos compostos PE, portanto, o retílox aumentou e deslocou os gráficos para temperaturas mais altas. A largura do pico diminuiu, sugerindo que o retílox atua na estrutura morfológica e altera o comportamento de degradação, ou seja, contribui para a estabilização do PE, evitando perdas durante o processo.

Coutinho et al. investigaram a ação do retílox nas propriedades mecânicas, cristalização e fusão de compostos de PE; a partir do teste de tração, a estrutura de reticulação fornecida pela adição de retílox resultou em um módulo de elasticidade mais alto, principalmente devido à microestrutura restrita, onde as cadeias macromoleculares de XPEs estão interconectadas também proporcionando menor tensão na ruptura. Resumindo, a adição de retílox aos compostos de PE fornece reticulação com melhoria no módulo elástico e resistência, além disso, essas novas ligações de carbono precisam de maior energia para serem quebradas, levando a compostos de PE com maior estabilidade térmica, conforme exibido na Figura 14, sugere-se o retílox proteger os compostos de PE durante o processo que evitam fenômenos de degradação anteriores, pois esses compostos também apresentam propriedades mecânicas mais elevadas, podendo ser aplicados em produtos estruturais

A partir dos gráficos TG os parâmetros Temperatura de 1% de degradação ($T_{0,01}$), Temperatura de 50% de degradação ($T_{0,5}$), Temperatura de máxima degradação (T_{max}), Temperatura para 99,99% de degradação ($T_{0,99}$), degradação máxima aumentada (d_{max}) e a Tempo para que ocorra metade da degradação ($t_{1/2}$) foram calculados e estão apresentados na Tabela 6 (compostos PE) e Tabela 7 (compostos 1.5XPE), para as atmosferas testadas. Para os compostos de PE, o T_{max} variou entre 411 e 472°C sob N_2 e entre 388 °C e 422°C sob O_2 , estando dentro da faixa relatada na literatura (KUMAR & SINGH, 2013; WU et al., 1999). Para os compostos 1.5XPE, o T_{max} aumentou e foi observado entre 464,10 e 499,87°C, sugerindo a existência de ligações de maior valor energético e, portanto, com a estrutura de rede desejada corroborando os dados relatados por Coutinho et al. (2021).

Aumento da taxa de aquecimento conduziu para a taxa de degradação máxima aumentada ($d_{\max}$) e $t_{1/2}$ diminuída, indicando que a degradação é mais rápida com altas taxas de aquecimento em ambas as atmosferas, isto é, sob N_2 e O_2 , no entanto as taxas de degradação são mais altas na atmosfera oxidativa. Tendência semelhante foi observada para compostos PE e 1.5XPE.

Tabela 6: Parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,5}$, $T_{\max}$, $T_{0,99}$, $d_{\max}$ e $t_{1/2}$ para compostos de PE em atmosferas N_2 e O_2 .

Taxas de aquecimento	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	T _{99.9} (°C)	d _{max} (min ⁻¹)	T _{max} (°C)	t _{1/2} (min)	Resíduo (%)	
N ₂	5°C/min	253,74	424,22	483,87	0,0710	443,05	22,66	0
	10°C/min	247,48	425,56	494,98	0,2313	416,24	9,78	0
	15°C/min	272,14	422,49	508,88	0,1435	411,13	10,90	0
	20°C/min	308,57	453,41	512,05	0,2313	474,03	9,13	1,34
	25°C/min	323,14	444,99	525,11	0,2696	472,25	6,27	0
O ₂	5°C/min	228,84	404,86	478,74	0,1146	413,08	34,18	0,20
	10°C/min	232,19	403,52	500,47	0,1309	388,00	16,01	0
	15°C/min	241,58	414,74	513,88	0,1683	415,66	10,50	0
	20°C/min	249,29	417,29	513,07	0,2175	408,29	7,51	0
	25°C/min	245,58	430,83	525,48	0,2620	422,06	6,49	0

Fonte: Elaboração própria

Tabela 7: Parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,5}$, $T_{\max}$, $T_{0,99}$, $d_{\max}$ e $t_{1/2}$ para compostos 1.5XPE em atmosferas N_2 e O_2 .

Taxas de aquecimento	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	T _{99.9} (°C)	d _{max} (min ⁻¹)	T _{max} (°C)	t _{1/2} (min)	Resíduo (%)	
N ₂	5°C/min	368,72	436,19	491,60	0,1106	464,10	13,26	0
	10°C/min	329,63	449,23	497,10	0,1423	478,26	11,68	0
	15°C/min	239,28	443,88	502,04	0,1570	489,58	12,07	0,62
	20°C/min	249,93	452,13	506,95	0,2325	498,25	9,45	0,98
	25°C/min	254,17	469,87	567,11	0,2729	499,87	6,82	0
O ₂	5°C/min	405,75	425,44	476,80	0,3066	415,28	2,35	0,014
	10°C/min	395,71	427,70	503,70	0,5256	416,98	2,40	0,009
	15°C/min	251,76	435,12	514,85	0,1979	427,95	11,20	0,010
	20°C/min	246,74	437,10	515,29	0,2386	418,69	8,65	0,006
	25°C/min	251,69	439,02	537,47	0,3122	419,79	6,34	0,003

Fonte: Elaboração própria

Os gráficos TG foram integrados, e as sigmóides correspondentes são ilustradas na Figura 16, os demais gráficos se encontram em anexos. A forma sigmoideal adquirida é característica do processo de decomposição contínua. Mediante taxas de aquecimento mais elevadas, as curvas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas corroborando os dados apresentados na Figura 14. As ondulações sutis verificadas nas sigmóides estão relacionadas aos picos complexos, originados da decomposição de compostos feitos com diversos PEs e aditivos que apresentam diferentes estabilidades (KUMAR & SINGH, 2011).

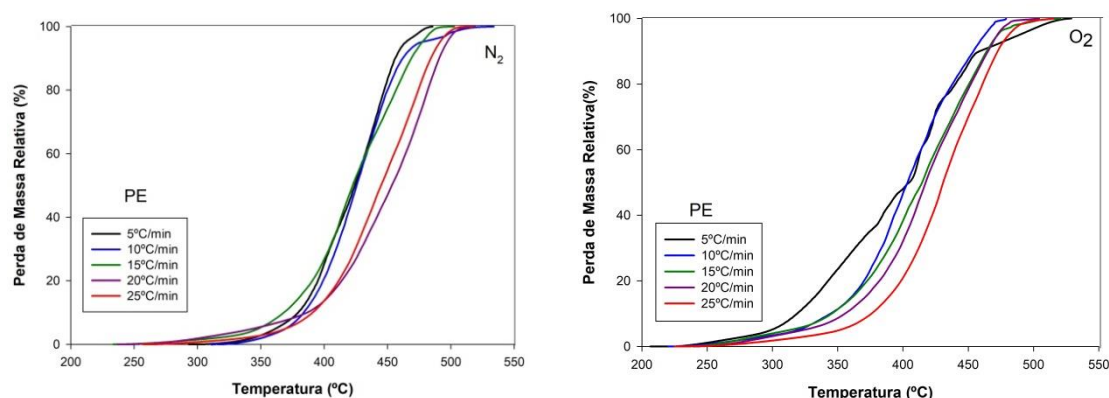


Figura 16: Perda de peso relativo (%) dos filmes de PEs sob atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2).

4.2.4 Propriedades Mecânicas

As análises das propriedades mecânicas foram investigadas com o aumento da concentração de Retilox 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% em relação ao PE e a maior alteração foi observada para a deformação na ruptura que diminuiu em aproximadamente 83% após 1,5% da adição do Retilox. As alterações mostram o efeito das cadeias reticuladas que são atribuídas como fortemente ligadas, enrijecendo a cadeia através da restrição da mobilidade. (KIM & KIM, 1993).

Tabela 8: Propriedades mecânicas das amostras processadas com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de Retilox

Composição	Compostos Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PE	143,42 $\pm$ 7,98	13,14 $\pm$ 3,17	1071,95 $\pm$ 55,53
0.5XPE	151,59 $\pm$ 11,23	8,80 $\pm$ 2,00	620,54 $\pm$ 23,37
1.0XPE	182,20 $\pm$ 24,21	12,62 $\pm$ 2,20	350,52 $\pm$ 24,53
1.5XPE	198,97 $\pm$ 13,37	12,23 $\pm$ 2,15	179,20 $\pm$ 14,33

4.3 Cinética de Degradação

4.3.1 Modelo de Friedman

Em relação à decomposição térmica, o progresso da decomposição pode ser expresso pela conversão (α), mostrado na Equação (1):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

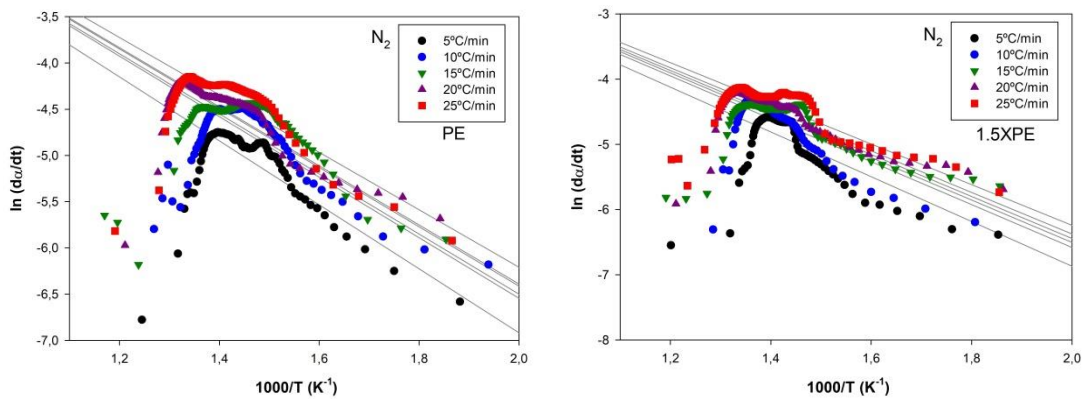
Onde m_0 é a massa inicial, m é a massa em um determinado instante e m_f é a massa residual da amostra. O valor de α representa o progresso da conversão geral de reagentes em produtos; neste caso, o andamento do processo de decomposição térmica (KREMER et al., 2021; FRIEDMAN, 1964).

De acordo com o modelo de Friedman (FRIEDMAN, 1964), a E_a (Energia de Ativação) depende da taxa de conversão da reação α , portanto a E_a não é assumida como constante. O modelo de Friedman pode ser expresso de acordo com a Equação (2), em que a E_a pode ser avaliada a partir da inclinação da regressão linear, onde o logaritmo da taxa de reação está relacionado com o inverso da temperatura para um determinado α (BARROS et al., 2020; JAQUES et al., 2020). A aplicação do método de Friedman em dados TGA requer diferenciação numérica das curvas experimentais α versus T .

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Onde $(d\alpha/dt)$ é a taxa de aquecimento linear, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal do gás. Os parâmetros cinéticos são: A - frequência ou fator pré-exponencial, E_a - energia de ativação e $f(\alpha)$ - mecanismo de reação (modelo cinético) (KREMER et al., 2021).

Os termogramas foram utilizados para estimar os parâmetros a partir do modelo Friedman Isoconversional. Os valores de E_a foram estimados a partir dos gráficos das regressões lineares $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1000/T$, para os filmes de PE e 1.5XPE na atmosfera N_2 e O_2 , conforme apresentado na Figura 17, onde foi adquirido um ajuste razoável entre os dados experimentais e teóricos. Os gráficos das demais concentrações se encontram em anexos.



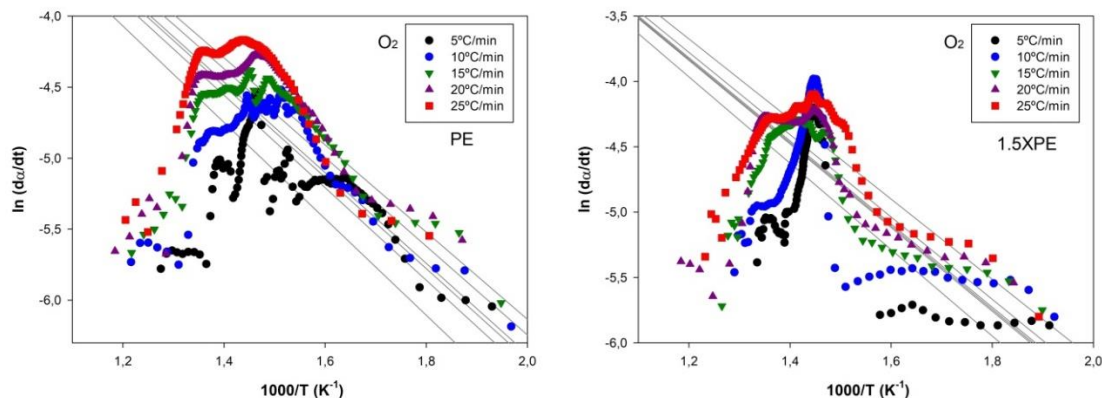


Figura 17: Regressão linear baseada em Friedman Isoconversional $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ para PE e 1.5XPE na atmosfera N_2 e O_2

A Figura 18 mostra a dependência da E_a para a degradação dos compostos PE e 1.5XPE sob atmosfera de N_2 e O_2 . Em N_2 , a E_a apresentou menor variação ao longo do processo de degradação, variando entre -100 KJ/mol e 350 KJ/mol; sob O_2 a E_a variou entre -350 KJ/mol e 580 KJ/mol. A E_a aumenta à medida que a degradação prossegue. Nos compostos reticulados pode ser observado maiores valores de E_a e também é observado valores negativos de E_a para a composição 1.5XPE. E_a negativa foi observada no início da degradação, e ao longo do avanço a energia tornou-se positiva com a atmosfera oxidativa, apresentando valores mais elevados, sugerindo assim que a energia interna é maior. A energia de ativação negativa é relatada quando os reagentes com baixa energia reagem mais rápido do que aqueles com alta energia, e torna-se positiva com o avanço da degradação devido ao aumento da energia potencial, desta forma é esperado que sob O_2 haja movimento de grupos químicos mais intensos (MOZURKEWICH & BENSON, 1984).

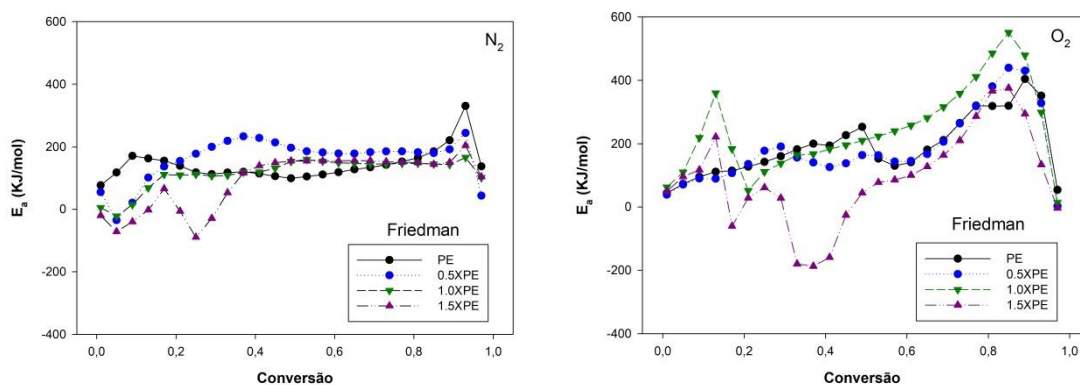


Figura 18: Energia de ativação em função do grau de conversação.

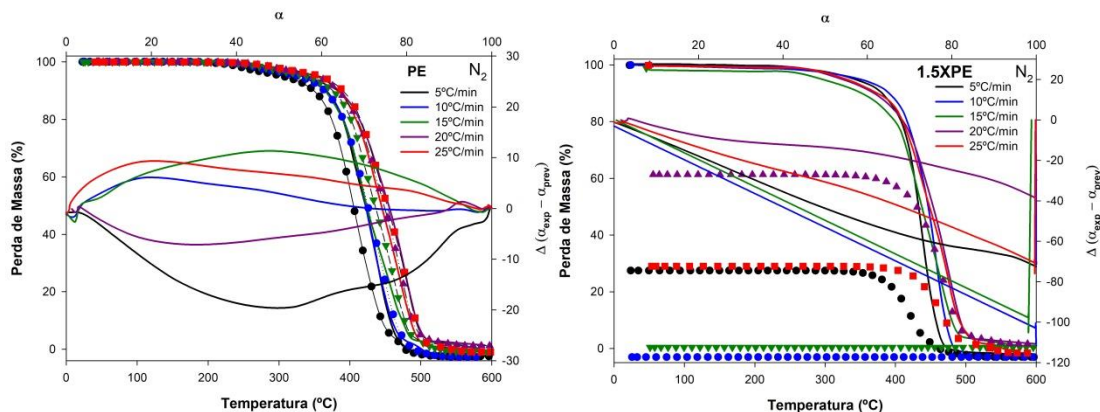
A fim de avaliar a eficácia do modelo de Friedman, gráficos de TGA com dados teóricos e experimentais, bem como suas discrepâncias, foram plotados e são ilustrados na Figura 19 para as atmosferas de N_2 e O_2 .

Analisando o efeito da atmosfera e da composição, observa-se que na atmosfera inerte de N_2 , Figuras 19, os dados teóricos apresentaram ajustes razoáveis com os

valores experimentais, apresentando uma discrepância para PE entre 10 e - 20%. Na atmosfera oxidativa de O₂, Figuras 19, observa-se para o PE, excelente ajuste com os valores experimentais, possuindo discrepância inferior a 5 %. Os gráficos das outras concentrações se encontram em anexos. Em relação aos compostos reticulados em ambas as atmosferas, a correlação entre os dados teóricos e experimentais diminuiu significativamente, sendo assim, 1.5XPE inadequado. Esse comportamento ocorre, pois, a reticulação, altera os mecanismos de degradação de tal forma que o modelo de Friedman é inválido.

A reticulação do polietileno altera a estrutura química do polímero original, durante a reticulação ocorre a cisão da cadeia polimérica, formação de fragmentos de cadeia curta e reticulação. Na reticulação com peróxido, com a formação de ligações cruzadas (ligações C--C), também ocorre à conversão de átomos de carbono primários e secundários em secundários e terciários, respectivamente, os quais são mais vulneráveis ao ataque de radical e oxidativo (SEM et al., 1992). A taxa de degradação pode ser considerada proporcional ao comprimento da cadeia entre as ligações cruzadas, assim, a reticulação afeta a cinética de degradação térmica (KRONGAUZ, 2010; CELINA & GEORGE, 1995). Além disso, é observado que valores elevados de discrepância ocorrem em taxas de aquecimentos menores, podendo está associado ao modelo de Friedman assumir que a taxa de reação é igual em diferentes graus de conversão, sendo sensível ao ruído experimental. Em taxas de aquecimento baixas o ruído experimental pode se tornar maior nas temperaturas iniciais de conversão (BARROS et al., 2020; PERRIN et al., 2007). Assim, o modelo de Friedman pode ser considerado inválido nos compostos 1.5XPE e 1.0XPE.

Friedman (1964) relatou resultados similares para a cinética de degradação de uma resina fenólica reforçada com fibra de vidro; observou-se desvio inicial entre os dados teóricos e experimentais. Explicou que a resina provavelmente não estava totalmente reticulada no início da análise de TGA; portanto, as reações de reticulação ocorreram durante o aquecimento, atribuindo a maior perda de massa à evolução dos produtos de condensação, uma vez que a degradação provavelmente começou antes da reticulação ser concluída.



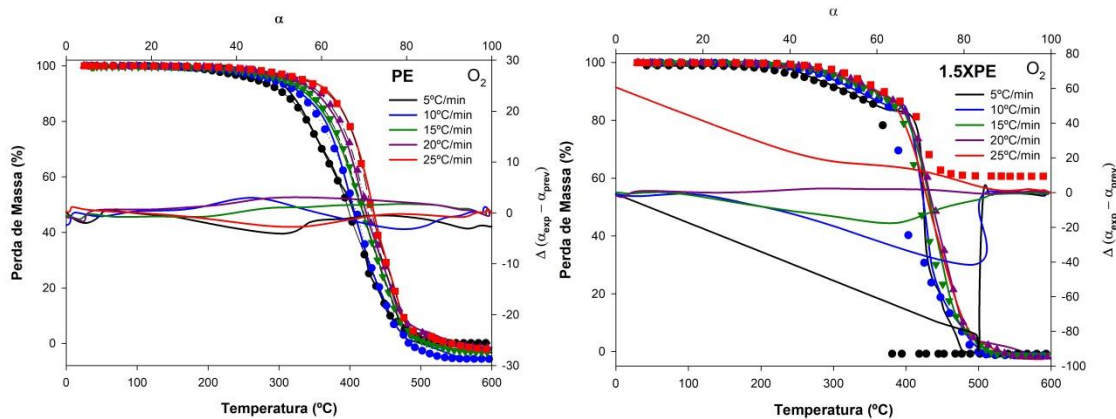


Figura 19: Perda de peso e discrepância calculada usando o modelo de Friedman, onde os dados experimentais são linhas, os dados teóricos são símbolos.

4.3.2 Modelo de Ozawa - ASTM E698

O método ASTM E698 é baseado no modelo de Ozawa, onde requer a determinação de pelo menos três curvas termoanalíticas em diferentes taxas de aquecimento e assume que a extensão da reação no pico é independente da taxa de aquecimento (LEDETI et al., 2018). Este método é aplicável a reações cujo comportamento pode ser descrito pela equação de Arrhenius e pela lei geral de taxas. A energia de ativação pode ser obtida usando a Equação (3).

$$E = \frac{R \, d \left[-\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} / T^2 \right) \right]}{d(1/T)} \quad (3)$$

Onde $(d\alpha/dt)$ é a taxa de aquecimento; T é a temperatura correspondente ao máximo de $(d\alpha/dt)$, R : constante universal dos gases.

Com base no método ASTM E698, foram obtidos os parâmetros termocinéticos correspondentes à decomposição térmica dos filmes. Os dados de regressão linear para $\ln(d\alpha/dt)$ vs $1000/T$ foram plotados e as curvas foram obtidas para filmes de PE com as diferentes concentrações de AR. Os gráficos para os compostos PE e XPE apresentaram comportamento típico de uma reta, indicando assim que o mecanismo de decomposição térmica dos compostos PE e XPE apresentam perfis de primeira ordem. Conforme proposto pelo método, a inclinação da reta é igual a $-E_a/R$. Portanto, a E_a foi obtida a partir da inclinação do gráfico (KHANLARI et al., 2020).

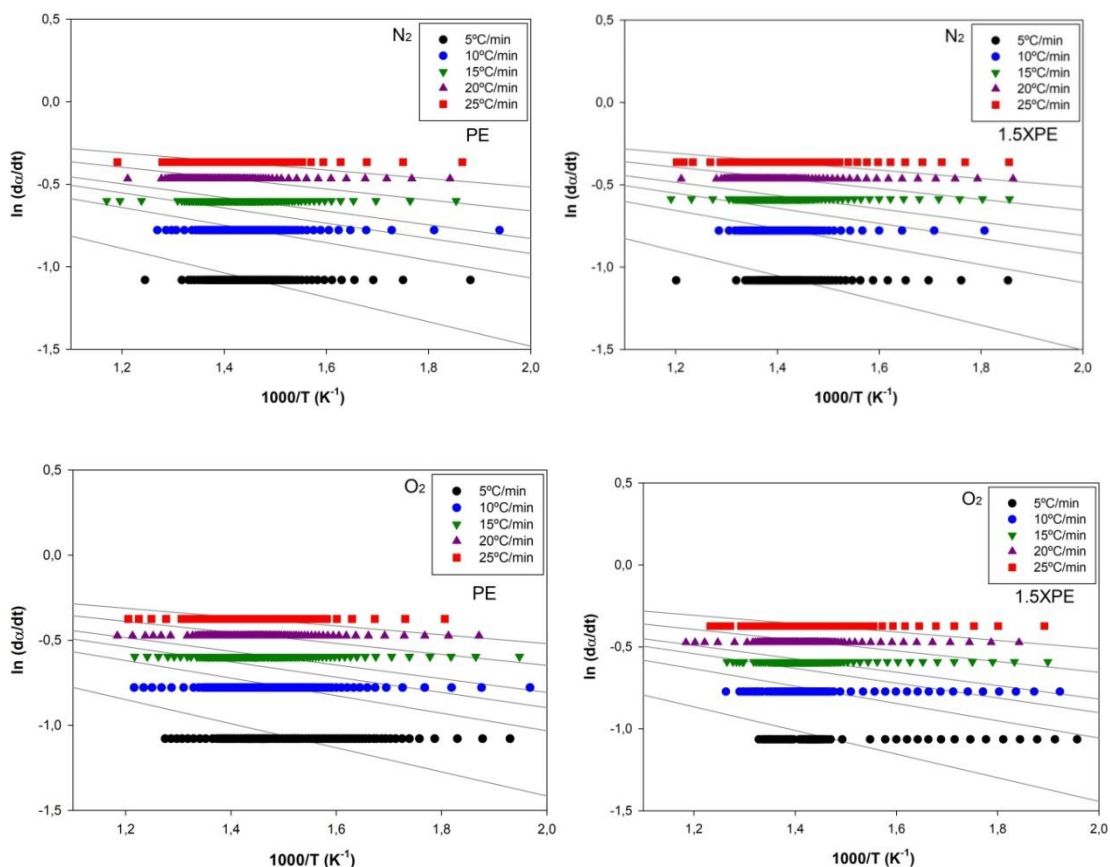


Figura 20: Regressão linear baseada no modelo ASTM E698 $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ nas taxas indicadas para os filmes PE e XPE, sob atmosfera: N_2 e O_2 .

A Figura 21 mostra a dependência de E_a com a degradação (conversão) estimada usando o modelo ASTM E698 para compostos PE e XPE em atmosfera de N_2 e O_2 .

Em geral, as curvas dos filmes PE e XPE apresentaram tendência semelhante, onde a E_a aumentou com o decorrer da degradação. Este comportamento pode estar associado ao mecanismo de degradação do PE, cuja cisão aleatória é uma via de degradação primária, resultando também na ramificação da cadeia polimérica. A cisão e a ramificação ocorrem simultaneamente, dando origem a uma única etapa de perda de massa. A degradação inicia nas ligações mais fracas ao longo das cadeias macromoleculares dos PEs. Na cadeia do PE existem quatro estruturas favoráveis à degradação: peróxidos, carbonilas, ramificações e ligações insaturadas. A variação observada em E_a sugere que a cinética de degradação é governada por diferentes processos nas fases inicial e final. A E_a inicial está provavelmente associada ao processo de iniciação que ocorre em pontos favoráveis à degradação. À medida que esses pontos são consumidos, a etapa limitante da degradação muda para degradação iniciada pela cisão aleatória seguida pelo processo de transferência de radical, esse tipo de degradação geralmente apresenta maior E_a (PETERSON et al., 2001).

Em relação à adição de retílox, alterações morfológicas e estruturais proporcionadas pela reticulação são observadas em E_a maiores, relacionadas à maior demanda energética para romper/degradar as reticulações, uma resposta da maior

estabilidade dos polímeros reticulados devido a menor probabilidade de cisão das ligações com as variações térmicas (KRONGAUZ, 2010). Também nota-se variações significativas na composição 1.5XPE, onde é observado valores negativos de E_a . Energia de ativação negativa implica que os reagentes de baixa energia reagem mais rápido do que os de alta energia, quanto mais estável a molécula menor sua energia. Para obter $E_a < 0$, deve-se ter um estado de transição fechado com uma energia potencial muito baixa, isso ocorre se os reagentes procederem via formação de complexo intermediário estável (MOZURKEWICH & BENSON, 1984).

Em relação às atmosferas, sob N_2 , E_a variou com a degradação entre $-100 \text{ KJ/mol} \leq E_a \leq 200 \text{ KJ/mol}$, enquanto sob O_2 a faixa foi de $-580 \text{ KJ/mol} \leq E_a \leq 430 \text{ KJ/mol}$.

Peterson et al (2001) relataram a cinética de degradação térmica e termooxidativa do polietileno, sob atmosfera de N_2 e Ar Sintético, e foi verificado comportamento instável na curva da E_a sob Ar Sintético, atingindo valores negativos, semelhantes aos relatados no presente trabalho.

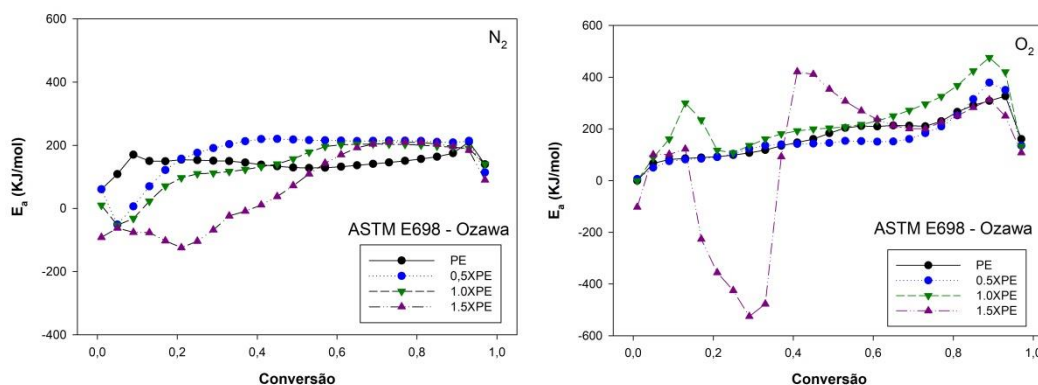


Figura 21: E_a como função de conversão de degradação, estimada pelo modelo ASTM E698, para os filmes nas atmosferas N_2 e O_2 .

A fim de avaliar a eficácia do modelo de ASTM E698, gráficos de TGA com dados teóricos e experimentais, bem como suas discrepâncias, foram plotados e são ilustrados na Figura 22 para as atmosferas de N_2 e O_2 .

Analisando o efeito da taxa de aquecimento e das atmosferas, o aumento das taxas de aquecimento deslocou as curvas para temperaturas mais elevadas, uma vez que, em maiores taxas, o tempo previsto para que ocorram as reações de degradação é menor, passando assim a ocorrer em temperaturas superiores. Em relação às atmosferas, foram observados ajustes adequados para os filmes de PE sob N_2 e O_2 . Para os filmes de 1,5XPE sob O_2 foi verificado um menor ajuste entre os dados teóricos e experimentais em relação ao N_2 , o que pode estar relacionado à ocorrência de degradação heterogênea, que pode surgir em diferentes ambientes. Os processos de difusão sendo uma das principais causas da degradação heterogênea. Em sistemas altamente reticulados, a termooxidação pode ser inibida devido à difusão mais lenta do oxigênio no polímero, podendo ser uma etapa limitante da taxa de degradação, fazendo com que o material não

seja oxidado de maneira uniforme, por exemplo, (KRONGAUZ, 2010; CLOUGH et al., 1985).

Em relação ao efeito da adição de retílox, foi observado desvio entre os dados teóricos e experimentais ao aumentar o teor de retílox (compostos com maior densidade de reticulação) que apresentou discrepâncias maiores que 15% e atingiu valores negativos bastante elevados, como -70% para os filmes 1,5XPE, que invalidou o modelo ASTM E698 para descrever o processo de degradação dos filmes XPE. A ineficácia do modelo ASTM E698 para se ajustar à degradação dos filmes XPE pode estar relacionada a reações parcialmente inibidas ou a reações que ocorrem com etapas simultâneas ou consecutivas, também podendo não se aplicar a materiais que sofrem transições de fase quando a taxa de reação for significativa na transição da temperatura, e tais mecanismos não são cobertos pelo modelo ASTM E698. Além disso, este método determina os parâmetros cinéticos pelas temperaturas de pico (T_p), assim exigindo uma medição muito precisa de T_p da reação como uma função das taxas de aquecimento (KÖK & GUL, 2013).

Plaček e Balek (2004) reportaram a inadequação do modelo ASTM E698 para a avaliação da cinética não isotérmica da degradação térmica de cabos de PVC, devido à sobreposição de vários processos químicos na faixa de temperatura analisada.

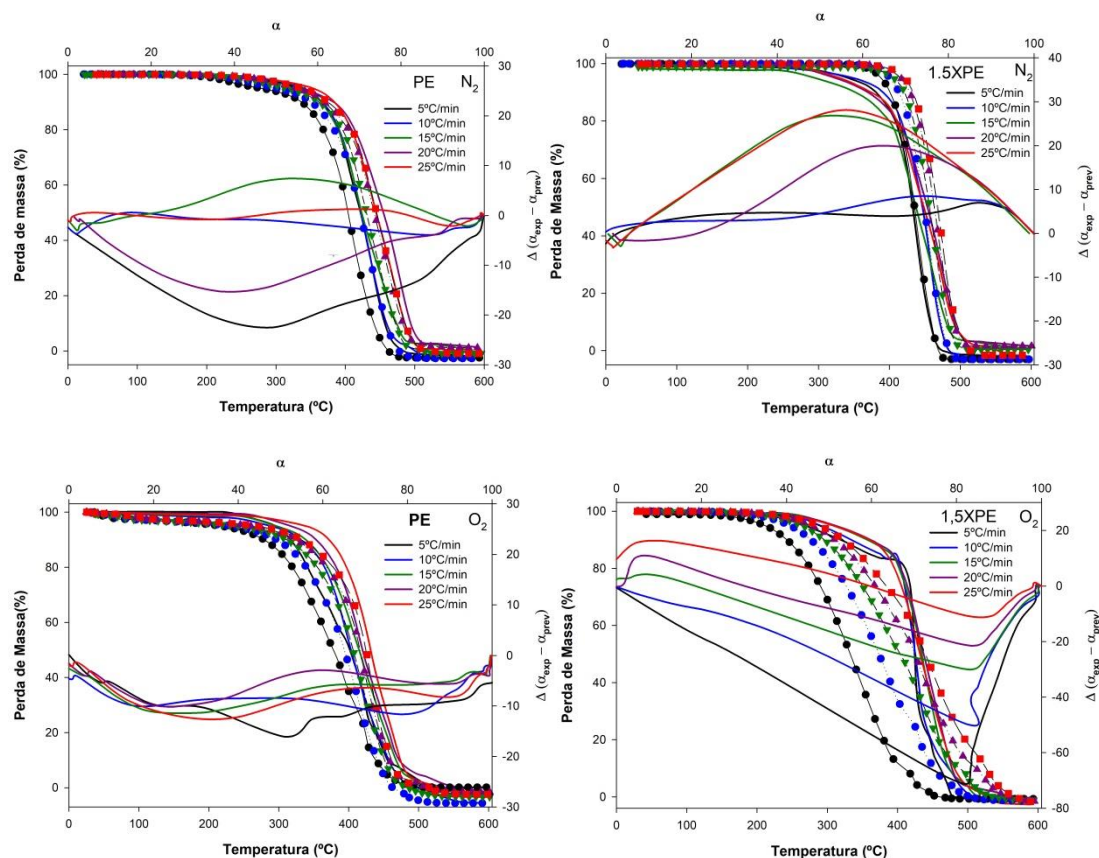


Figura 22: Perda de peso em função da temperatura. Dados teóricos: linhas. Dados experimentais: símbolos.

Saha, B., et al. (2005) utilizaram TGA para investigar a cinética da reação de pirólise de poli (tereftalato de etileno) (PET) de garrafas de refrigerantes, como Coca

Cola e Pepsi. Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de três curvas TGA dinâmicas em três taxas de aquecimento diferentes (10, 15 e 20 K min⁻¹) foi utilizado o modelo ASTM E698 e o modelo de nésima ordem. A pirólise PET exhibe 70-80% de perda de peso na faixa de temperatura de 653-788 K. O modelo de enésima ordem previu melhor os dados experimentais do que o modelo ASTM E698.

Wielage, B., (1999) et al realizaram o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir do modelo ASTM E 698 utilizando os dados de TGA das fibras naturais de linho, celulose e do polipropileno. Verificou-se que a temperatura de decomposição aumentou de 270 °C para 340 °C, em uma sequência de linho < celulose < PP. Os parâmetros cinéticos calculados se correlacionaram com os resultados do TGA.

Tung, P. H., et al (2020) realizaram o estudo cinético a partir dos dados de TGA utilizando o modelo ASTM E 698 do efeito de LiBF₄ na estabilidade térmica de lubrificantes de motor. O cálculo da Ea foi baseado no pico de decomposição. Foi afirmado que este método é adequado para reações de primeira ordem, nas quais ocorre apenas um pico de decomposição.

5. 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 (Retilox) em um lote industrial.

- Observa-se que os espectros de FTIR para os filmes são similares e característicos do PE. Verifica-se uma perda de intensidade e definição das curvas 1.0XPE e 1.5XPE, em comparação com as curvas de PE e 0.5XPE, sugerindo uma maior interação desses grupamentos com o agente reticulante para a formação das ligações cruzadas;
- O DSC mostrou que incorporação do Retilox não proporcionou mudanças significativas no percentual de cristalinidade das amostras. Porém, observa-se a redução da temperatura de início do primeiro pico e um aumento no tempo de fusão do primeiro pico no primeiro aquecimento e da cristalização a partir do fundido;
- Com a TG notou-se que com o aumento das taxas de aquecimento, da/dt é deslocado para temperaturas mais altas, indicando maior estabilidade térmica. Em relação às taxas de aquecimento em ambientes com N₂ e O₂, há um aumento da estabilidade térmica com as taxas de aquecimento. No entanto, sob O₂ em relação ao N₂, uma diminuição é verificada no T_{max}, indicando que O₂ reduz a estabilidade térmica dos filmes de PE e a degradação começa em temperaturas mais baixas;
- Sobre a adição do Retilox, o mesmo atua na estrutura morfológica e altera o comportamento de degradação, ou seja, contribui para a estabilização do PE, evitando perdas durante o processo;

- Os resultados das propriedades mecânicas evidenciaram que os filmes de PEs reticulados apresentaram maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura;
- Para os dois modelos utilizados para estudar a cinética de degradação observaram-se comportamentos semelhantes, onde a E_a aumentou com o decorrer da degradação e alterações morfológicas e estruturais proporcionadas são indicadas pela reticulação. Também nota-se variações significativas na composição 1.5XPE, onde é observado valores negativos de E_a , indicando que os reagentes de baixa energia reagem mais rápido do que os de alta energia, quanto mais estável a molécula menor sua energia;
- Com base nos dados apresentados, a melhor composição seria a de 0.5XPE onde apresentaram maior estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas, e independentes das atmosferas estudadas, apresentaram valores aceitáveis em ambos os estudos cinéticos realizados, apresentando discrepância aceitável e um bom desempenho em todos os dados.

6. REFERÊNCIAS

- A. E698, **Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials**, Annual Book of ASTM Standards (2001).
- ABOULKAS, A. et al. **“Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields”**. Fuel Processing Technology, v. 96, p. 209– 213, abr. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382011004127>>.
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G. **Analysis of products generated from the thermal and catalytic degradation of pure and waste polyolefins using Py-GC/MS**. J. Polym. Environ., v. 15, n. 2, p. 107–118, 2007.
- ALBERTSSON, A. C.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. **The mechanism of biodegradation of polyethylene**. Polymer Degradation and Stability, n. 18, p. 73-87, 1987.
- ALVARENGA, LM. et al. **Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry**. Waste Management, v. 53, p. 68-75, 2016.
- ANDRADE, I. N. **A embalagem e a sua evolução na indústria alimentar**. In: CASTRO, A. G.; POUZADA, A.S. Embalagens para indústria alimentar. 1ª ed. Lisboa: Piaget, 2003. p. 17-27.
- ANDRADE, C. T. et.al. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- ANTOINE K. K., J. Bayer, **The right physical form of stabilisers and additives, Songwon customer presentation** (2008).
- ANTOINE, K., LIEVENS, E., BAYER, J., MARA, J., JUNG, D.-S., & Jung, S.-L. (2010). **Aditivos para projetar e melhorar o desempenho de embalagens flexíveis multicamadas. Embalagem flexível multicamada**, 37–56. doi: 10.1016 / b978-0-8155-2021-4.10004-8.
- BARROS, J.J.P. DOS SANTOS SILVA, I.D JAQUES, N.G. WELLEN, R.M.R. **Approaches on the non-isothermal curing kinetics of epoxy/PCL blends**, Journal of Materials Research and Technology 9(6) (2020) 13539-13554.
- BENEŠ, M. MILANOV, N. MATUSCHEK, G. KETTRUP, A. PLAČEK, V. BALEK, V. **Thermal degradation of PVC cable insulation studied by simultaneous TG-FTIR and TG-EGA methods**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 78(2) (2004) 621-630.

BHUNIA, K. SABLANI, S.S. TANG, J. RASCO, B. **Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage**, Compr. Rev. Food Sci. F. 12 (2013) 523-545.

BOLDT, R. GOHS, U. WAGENKNECHT, U. STAMM, M. **Process-induced morphology and mechanical properties of high-density polyethylene**, Polymer 136 (2018) 179-186.

CAMBELL J. **Understanding the differences between polyolefin packaging films**. EDL Packaging Engineers, Inc.; December 9, 2015. <https://www.edlpackaging.com/blog/understanding-the-differencesbetween-polyolefin-packaging-films>.

CELINA, M. GEORGE, G. **Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene**, Polymer Degradation and Stability 48(2) (1995) 297-312.

CHEN, T. LI, Q. FU, Z. SUN, L. GUO, W. WU, C. **The shape memory effect of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene prepared by silane-induced crosslinking method**, Polym. Bull. 17 (2017) 2144.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. **Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes**. Polymer Degradation and Stability, n. 81, p. 341-351, 2003.

CHIKKALI, S.H. **Ziegler-Natta Polymerization and the Remaining Challenges**, Resonance 22 (2017) 1039–1060.

CIRASA, J. Cirasa, P., **Patent WO n. A1 009395**, 2008.

COLANERI, D.; GARCIA, C. **Desenvolvimento e modelagem de transdutor fotoelétrico destinado a máquinas cortadeiras para embalagens flexíveis**. Sba Controle & Automação, Natal, vol.18, n.4, out./dez., 2007.

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

COSTA, P.A.C. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**. Tese de doutorado em Engenharia Química da Universidade de Lisboa. Lisboa, 2006.

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

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão online. Editada por João Carlos de Andrade 2008. Disponível em www.chemkeys.com/bolg/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf. Acessado em 07 de junho de 2020

DEWART J. EVERAERT J. **Medium density polyethylene compositions for film applications**. FINA RESEARCH. 2000

ExxonMobil. Tip from technology – slip and anti-block additives in polyethylene film (2003).

FRANSSSEN, N.M.G. REEK, J.N.H. DE BRUIN, B. **Synthesis of functional ‘polyolefins’: state of the art and remaining challenges**, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 5809–5832.

FRIEDMAN, H.L. **Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic**, Journal of polymer science part C: polymer symposia, Wiley Online Library, 1964, pp. 183-195.

GUPTA, S. YUAN, X.. CHUNG, T.C.M KUMAR, S. CAKMAK, M.. WEISS, R.A **Effect of Hydroxyl-Functionalization on the Structure and Properties of Polypropylene**, Macromolecules 46 (2013) 5455-5463.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. Editor-in-Chief Technology Seminars, Inc. Lutherville, Maryland. 4.ed., 2004

JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; PETERSEN, H. **Polymer Degradation and Stability**, 91, p. 1556-1562, 2006.

JAQUES, N.G. DE LIMA SOUZA, J.W. POPP, M. KOLBE, J. FOOK, M.V.L WELLEN, R.M.R. **Kinetic investigation of eggshell powders as biobased epoxy catalyzer, Composites Part B: Engineering** 183 (2020) 107651.

JIAO C.; Wang Z.; Gui Z.; Hu Y. **European Polymer Journal**, 2004, 41, 1204.

J.P. SCHEIRS, J.; O'Connor, M. J.; Bigger, S. W. **Polymer Durability**. Chapter 24, 2009 pp. 359–374.

KAUFHOL J., et al. **PVC stabilisers. In Plastics additive handbook**, 5th edn. Hanser Publishers, New York (2001).

KHANLARI, T. BAYAT, Y. BAYAT, M. **Synthesis, thermal stability and kinetic decomposition of triblock copolymer polypropylene glycol–poly glycidyl nitrate–polypropylene glycol (PPG–PGN–PPG)**, Polymer Bulletin 77(11) (2020) 5859-5878.

KÖK, M.V.. GUL, K.G. **Combustion characteristics and kinetic analysis of Turkish crude oils and their SARA fractions by DSC**, Journal of thermal analysis and calorimetry 114(1) (2013) 269-275.

KREMER, I. TOMIĆ, T. KATANČIĆ, Z. HRNJAK-MURGIĆ, Z. ERCEG, M. SCHNEIDER, D.R. **Catalytic decomposition and kinetic study of mixed plastic waste**, Clean Technologies and Environmental Policy 23(3) (2021) 811-827.

KRONGAUZ, V.V. **Crosslink density dependence of polymer degradation kinetics: photocrosslinked acrylates**, *Thermochimica Acta* 503 (2010) 70-84.

KULESA R F. FEENEY J J. CARLSTEDT R W. BLAKE D W. HACKER B G. JOHNSON A M. **Post-consumer scrap film recycling process and system**. WISCONSIN FILM & BAG INC. 2014.

KUMAR S. SINGH, R. K. **“Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis,”** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, no. 4, pp. 659–667, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. **“Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products”**. *Journal of Petroleum Engineering*, v. 2013, p. 1–7, 2013. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jpe/2013/987568/>

LEDETI, A. OLARIU, T. CAUNII, A. VLASE, G. CIRCIOBAN, D. BAUL, B. LEDETI, I. VLASE, T. MURARIU, M., **Evaluation of thermal stability and kinetic of degradation for levodopa in non-isothermal conditions**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 131(2) (2018) 1881-1888.

LIOP, C., MARIQUE, A., NAVARRO R., MIJANGOS, C., REINECKE, H.; **Control of the Migrations Behavior of Slip Agents in Polyolefin-Based Films**. *Polymer Engineering and Science*, 2011.

MORRIS BA. **The science and technology of flexible packaging**. Multilayer films from resin and process to end use. Elsevier – William Andrew; 2016.

MOZURKEWICH, M.. BENSON, S.W **Negative activation energies and curved Arrhenius plots**. 1. Theory of reactions over potential wells, *The Journal of Physical Chemistry* 88(25) (1984) 6429-6435.

NOVÁK , I. BORSIG , E. HRČKOVÁ , L. FIEDLEROVÁ , A. KLEINOVÁ A. e POLLÁK V., *Polym. Eng. Sci.* , 2007, 47 , 1207.

NOWAK, B. PAJAK, J. DROZD-BRATKOWICZ, M. RYMARZ, G. *Inter. Biodeterior. Biodegrad.* 65 (2011) 757–767.

NUNES, E. C. D. LOPES, F. R. S. **Polímeros: conceitos estrutura molecular, classificação e propriedades**. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014.

PEACOCK, A. J. – **“Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications”**, Marcel Dekker, New York (2000).

PERRIN, F.X. NGUYEN, T.M.H. VERNET, J.L. **Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Amine Cures by Model-Free Isoconversional Methods**, *Macromolecular Chemistry and Physics* 208(7) (2007) 718-729.

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.

PETERSON, J.D. VYAZOVKIN, S. WIGHT, C.A. **Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene),** Macromolecular Chemistry and Physics 202(6) (2001) 775-784.

Plastics Europe. Polyolefins. February 27, 2019. <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics/large-family/polyolefins>.

POÇAS, M. F. F.; MOREIRA, R. **Segurança alimentar e embalagem.** In: CASTRO, A. G.; POUZADA, A.S. **Embalagens para indústria alimentar.** 1ª ed. Lisboa: Piaget, 2003. p. 417-438.

POUZADA, A. S.; ANDRADE, I. N.; CASTRO, Gomes. **As embalagens de plástico.** In: CASTRO, A. G.; POUZADA, A.S. **Embalagens para indústria alimentar.** 1ª ed. Lisboa: Piaget, 2003. p. 237-287.

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.

RAMOS, V.D. COSTA, H.M. PEREIRA, A.O. ROCHA, M.C.G. GOMES A.S. **Polymer Testing**, 2004, 23, 949-950.

SAHA, B., & GHOSHAL, A. K. (2005). **Thermal degradation kinetics of poly (ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles.** Chemical Engineering Journal, 111(1), 39-43.

SEN, A.K.. MUKHERJEE, B BHATTACHARYYA, A. BHOWMICK, A.K. **Degradation of silane-and peroxide-cross-linked polyethylene and ethylene propylene rubber,** Polymer degradation and stability 36(3) (1992) 281-289.

TAN, C. CHEN, C. **Emerging Palladium and Nickel Catalysts for Copolymerization of Olefins with Polar Monomers,** Angew. Chem., Int. Ed. 58 (2019) 7192–7200.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S. T.; KALE, D. D. **Crosslinked polyethylene.** Indian Journal of Chemical Technology. Mumbai, v.11, p.853-864, Nov. 2004.

TUNG, P. H., LAIWANG, B., SHU, C. M., & HSUEH, K. H. **Thermogravimetric evaluation of the effect of LiBF₄ on the thermal stability of three engine lubricants.** Journal of Molecular Liquids, 297, 111842, 2020.

TWEDE, D.; GODDARD, R. **Materiais para Embalagens, Tradução da 2ª edição Americana: Sebastian V. Canevarolo Jr.** São Paulo: Editora Blucher, 2009.

WALLIS M. D. AND BHATIA, S. K. **“Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder,”** Polymer Degradation and Stability, vol. 92, no. 9, pp. 1721–1729, 2007.

WIELAGE, B., LAMPKE, T., MARX, G., NESTLER, K., & STARKE, D. **Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene.** Thermochimica Acta, 337(1-2), 169-177. 1999.

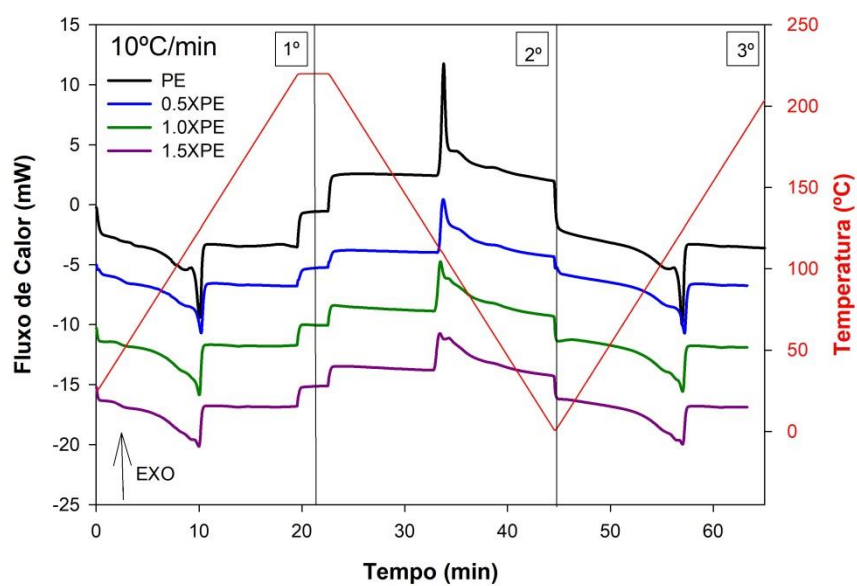
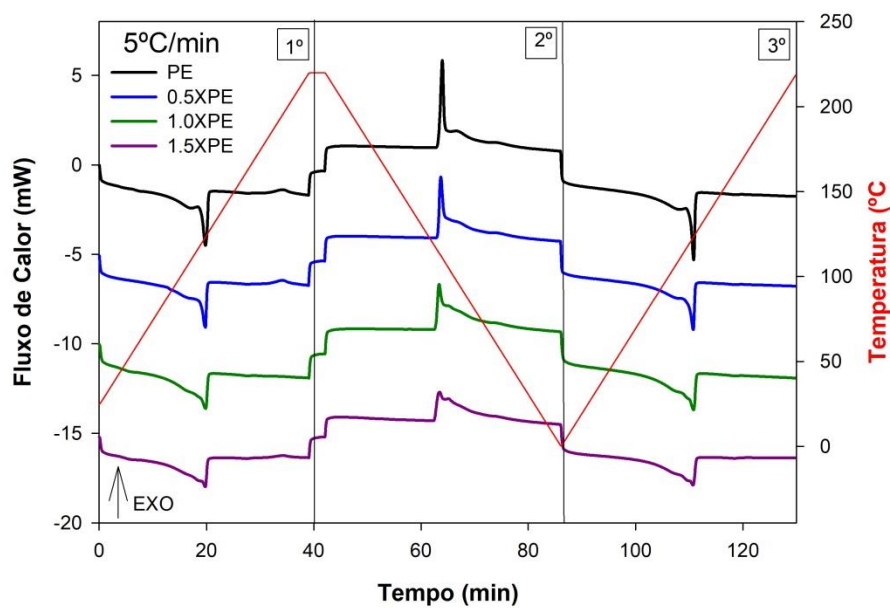
WU, Y. ISAROV, A. V. CONNELL, C. O. **“Thermal analysis of high density polyethylene-maple woodflour composites,”** Thermochimica Acta, vol. 340-341, pp. 205–220, 1999.

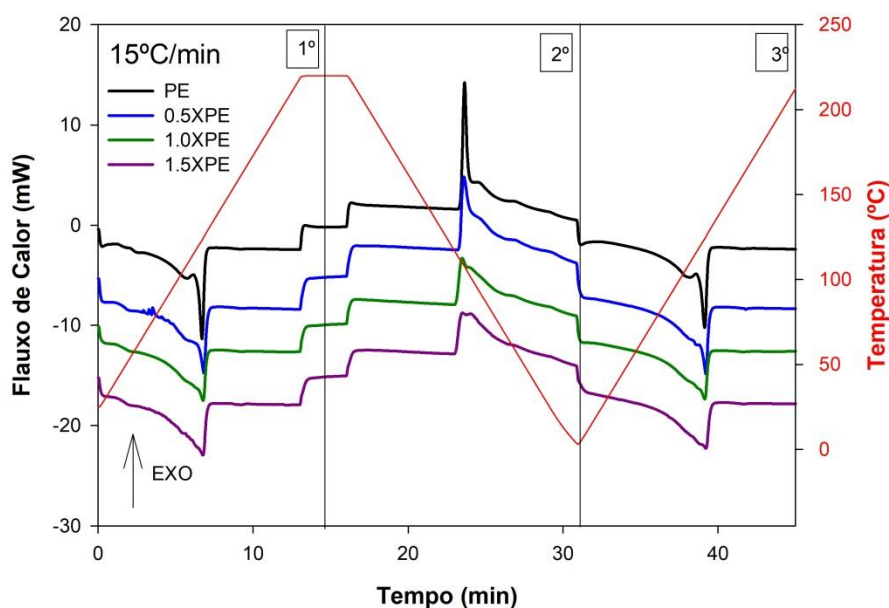
WYPYCH, G.; **Handbook of Fillers** 3 ed.; ChemTec Publishing: Toronto, 2010.

Y. HU , **Coord. Chem. Rev**, 2006, 250 , 47.

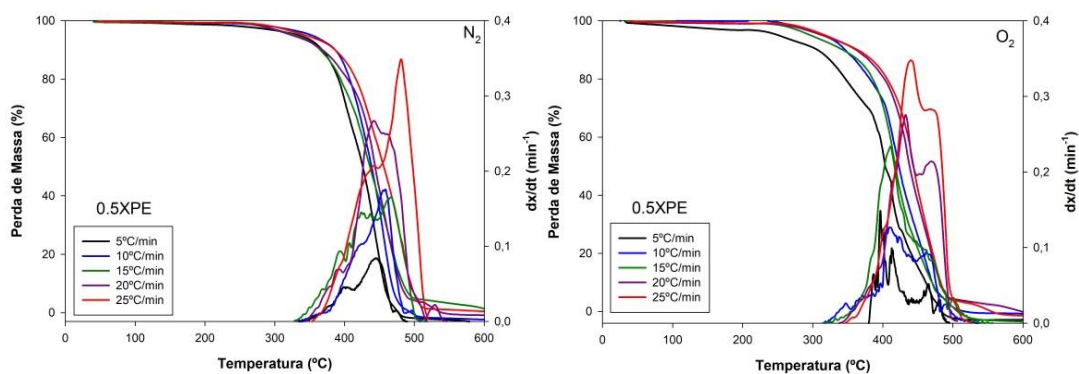
ZHANG, G.. NAM, C CHUNG, T.C.M. PETERSSON, L. HILLBORG, H. **Polypropylene Copolymer Containing Cross-Linkable Antioxidant Moieties with Long-Term Stability under Elevated Temperature Conditions,** Macromolecules 50 (2017) 7041-7051.

7. APÊNDICES

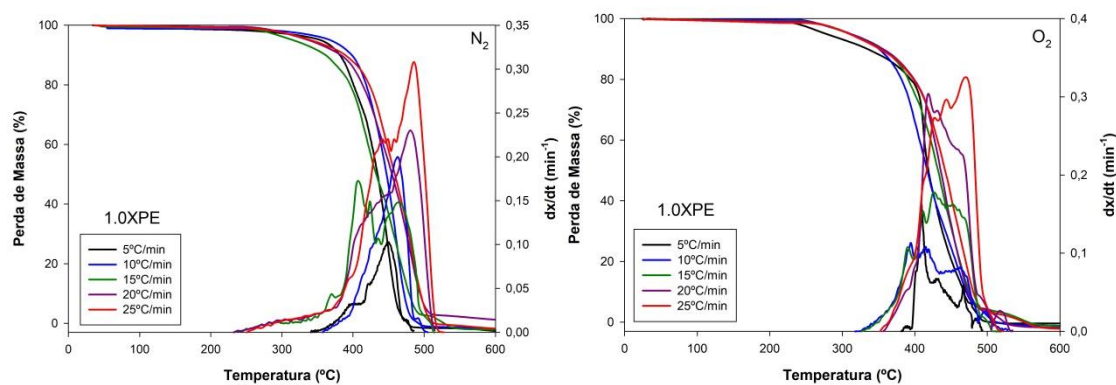




Curvas de DSC após extrusão utilizando 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de Retilox em PE, analisadas no intervalo de temperatura de 0 à 250°C a uma taxa de 20°C/min.



TG e gráficos de taxa de decomposição (dx/dt) de composto 0.5XPE sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).



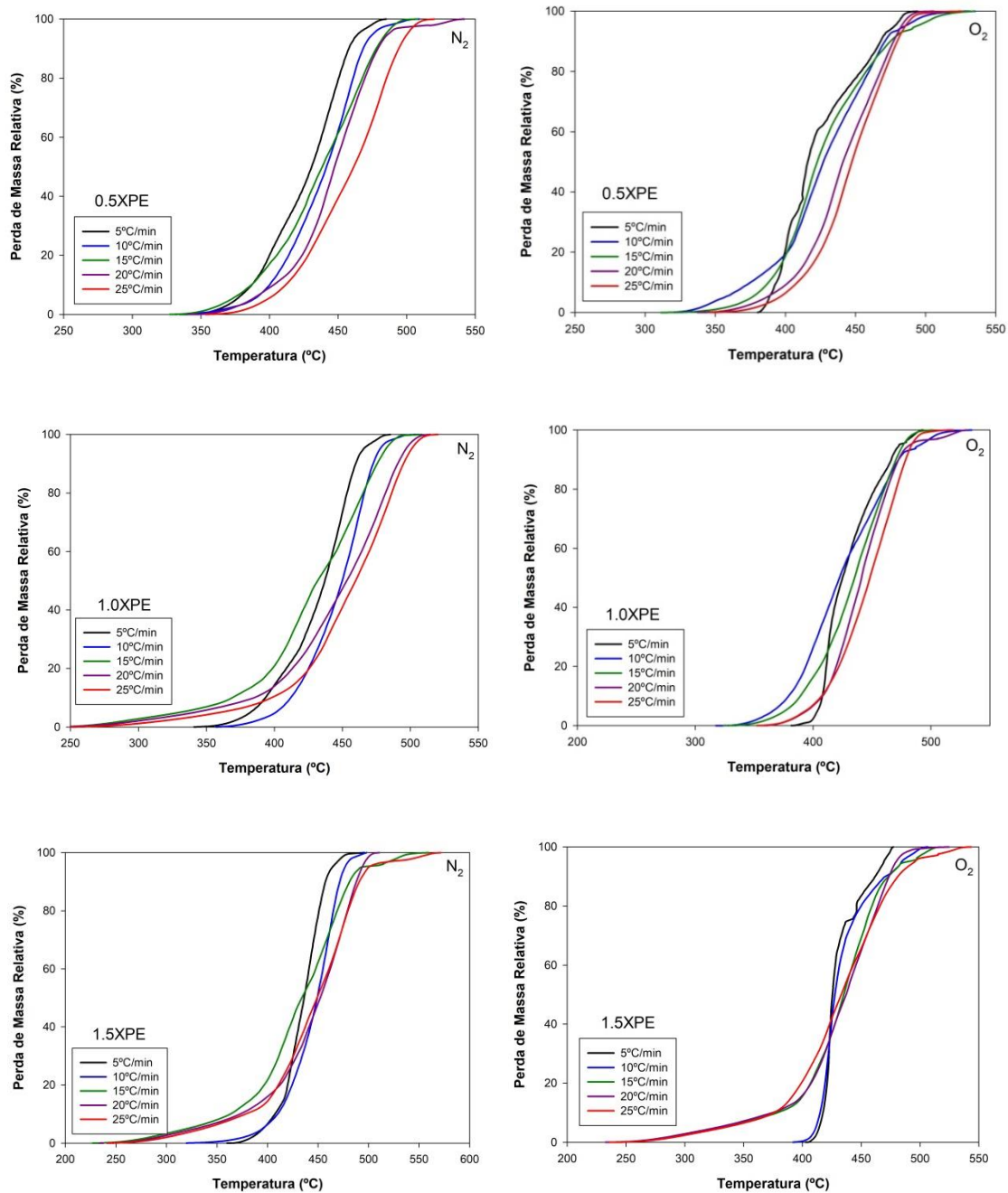
TG e gráficos de taxa de decomposição (dx/dt) de composto 1.0XPE sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).

Parâmetros T_{0,01}, T_{0,5}, T_{max}, T_{0,99}, d_{max} e t_{1/2} para compostos de 0.5XPE em atmosferas N₂ e O₂.

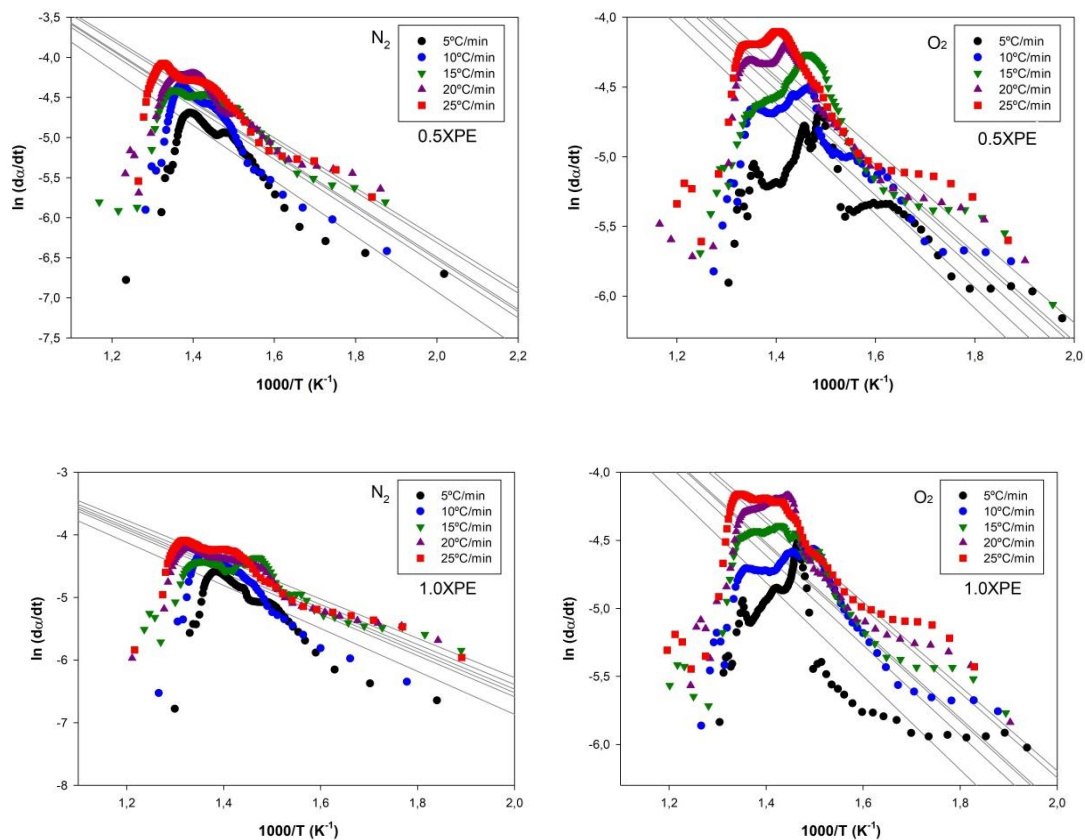
Taxas de Aquecimento		T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	T _{99.9} (°C)	d _{max} (min ⁻¹)	T _{max} (°C)	t _{1/2} (min)	Resíduo (%)
N ₂	5°C/min	346,44	430,81	482,98	0,0847	441,86	16,65	0
	10°C/min	338,21	441,56	503,50	0,1774	452,22	10,09	0
	15°C/min	335,41	438,42	501,09	0,1650	468,44	6,44	0,019
	20°C/min	351,36	447,49	537,96	0,2670	445,27	4,37	0
	25°C/min	361,31	461,44	516,16	0,3494	481,12	3,71	0
O ₂	5°C/min	381,14	415,98	490,59	0,1487	398,69	6,30	0
	10°C/min	322,46	427,16	523,40	0,1288	413,94	9,77	0,34
	15°C/min	329,66	428,70	530,26	0,2346	415,16	5,52	0
	20°C/min	347,38	441,27	497,82	0,2758	434,30	4,25	0,34
	25°C/min	354,67	447,41	515,21	0,3496	441,86	3,22	0

Parâmetros T_{0,01}, T_{0,5}, T_{max}, T_{0,99}, d_{max} e t_{1/2} para compostos de 1.0XPE em atmosferas N₂ e O₂.

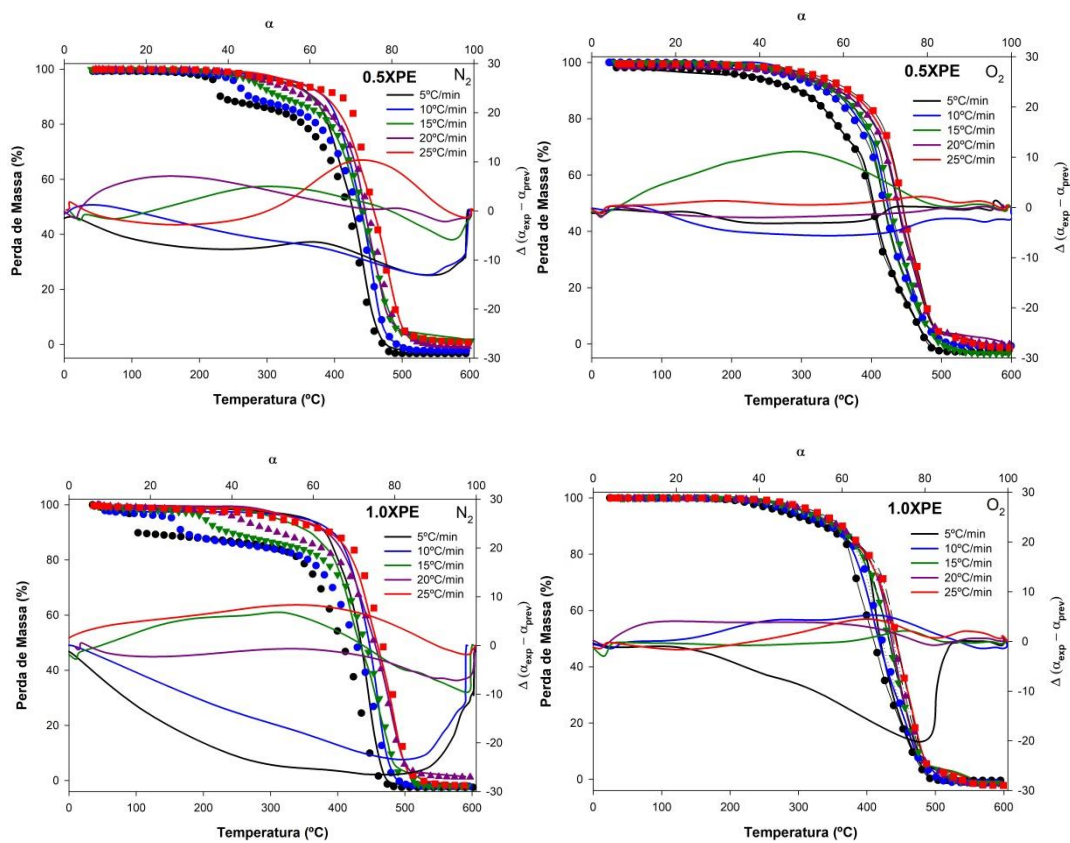
Taxas de Aquecimento		T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	T _{99.9} (°C)	d _{max} (min ⁻¹)	T _{max} (°C)	t _{1/2} (min)	Resíduo (%)
N ₂	5°C/min	346.77	437.10	483.19	0.1033	445.69	17.85	0
	10°C/min	361.67	449,86	498,74	0.2009	459.66	8.64	0
	15°C/min	245.80	431.80	504.44	0.1723	466.00	11.53	0
	20°C/min	248.98	453,16	511.32	0.2308	478.68	9.32	0.015
	25°C/min	262.26	459,59	515,56	0.3080	485.02	7.04	0
O ₂	5°C/min	385.32	424.95	491.44	0.1649	406.86	7.61	0.19
	10°C/min	322.06	422.29	520.02	0.1139	416.37	8.35	0
	15°C/min	336.35	435.23	500,90	0.1793	421.62	5.97	0
	20°C/min	363.08	441.17	527.46	0.3013	420.64	3.41	0
	25°C/min	359.46	448.28.	509.35	0.3263	473.56	3.19	0



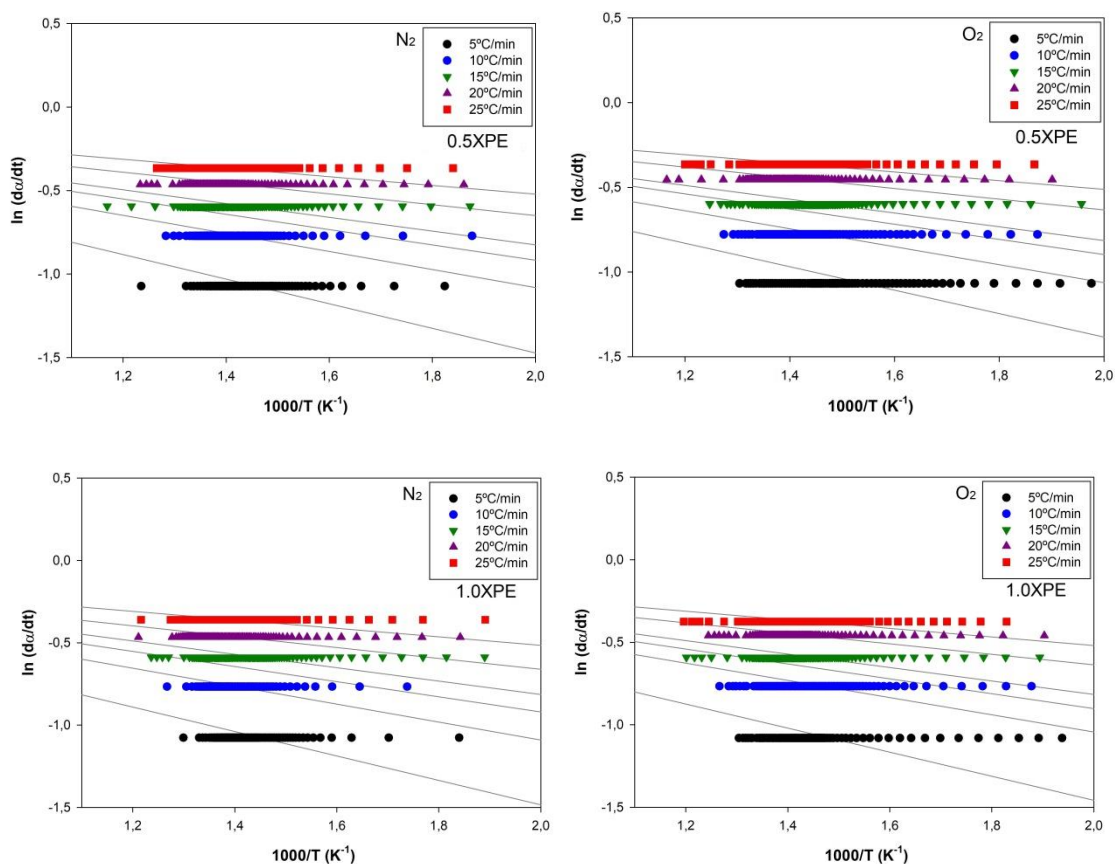
Perda de massa relativa (%) de compostos de PEs sob atmosfera inerte (N_2) e oxigênio oxidativo (O_2).



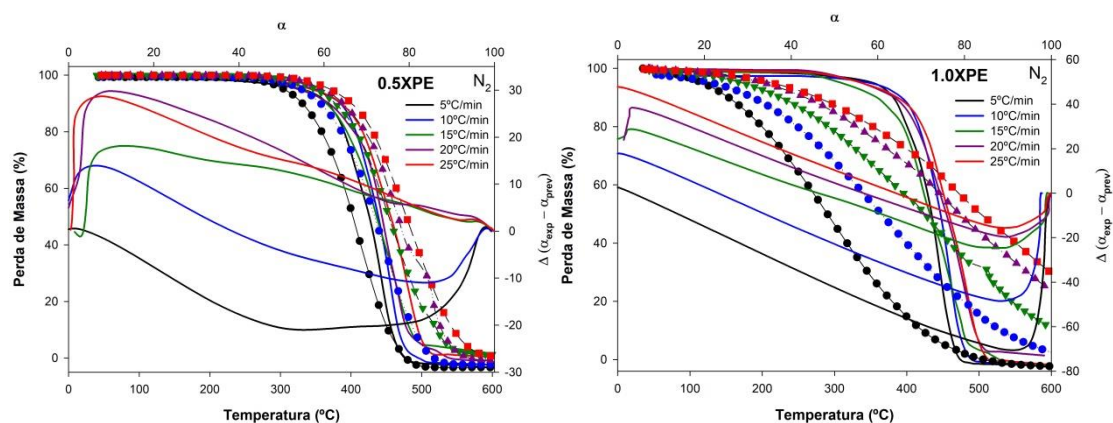
Regressão linear baseada em Friedman Isoconversional $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ para as taxas de aquecimento indicadas. Compostos e atmosferas indicadas.

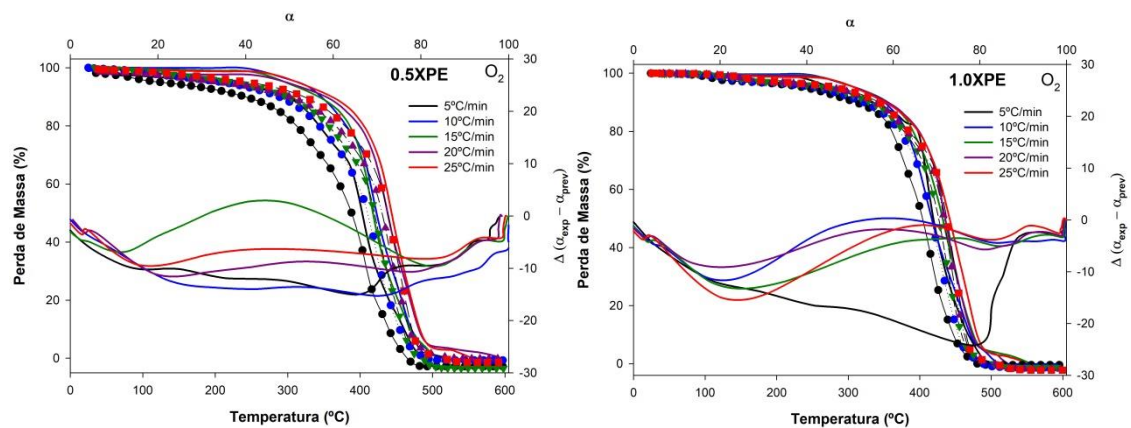


Perda de peso e discrepância calculada usando o modelo de Friedman. Os dados experimentais são linhas, os dados teóricos são símbolos. Compostos, taxas de aquecimento e atmosferas indicadas.



Regressão linear baseada no modelo ASTM E698 $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1000/T_p$ nas taxas indicadas para a decomposição de compostos PE e XPE, sob atmosfera: N_2 (a) e (b); e O_2 (c) e (d).





Perda de peso em função da temperatura. Dados teóricos: linhas. Dados experimentais: símbolos. Discrepância entre dados experimentais e teóricos. Compostos e atmosferas indicadas.