

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Daniel Muller Gomes de Freitas**

**BLENDAS DE POLIETILENOS DE FONTE RENOVÁVEL:  
COMPORTAMENTO REOLÓGICO E INSTABILIDADES DE FLUXO**

CAMPINA GRANDE-PB

2019

**Daniel Muller Gomes de Freitas**

**BLENDAS DE POLIETILENOS DE FONTE RENOVÁVEL:  
COMPORTAMENTO REOLÓGICO E INSTABILIDADES DE FLUXO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Orientador:** Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

**Agencia Financiadora:** CAPES

CAMPINA GRANDE-PB

2019

F866b Freitas, Daniel Muller Gomes de.  
Blendas de polietilenos de fonte renovável: comportamento reológico e instabilidades de fluxo / Daniel Muller Gomes de Freitas. – Campina Grande, 2019.  
96 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.  
"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo".  
Referências.

1. Blendas Poliméricas. 2. Instabilidades de Fluxo. 3. Comportamento Reológico. 4. Polietileno Verde. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Título.

CDU 678.7(043)

## **CURRICULO VITAE**

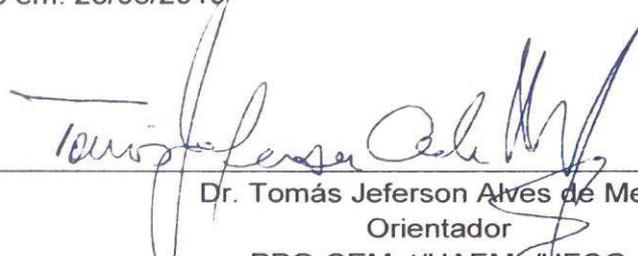
Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal do Cariri- UFCA(2017)

**DANIEL MULLER GOMES DE FREITAS**

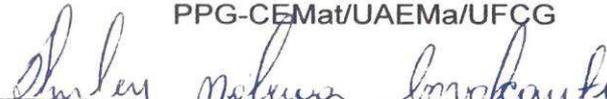
**BLENDAS DE POLIETILENOS DE FONTE RENOVÁVEL: COMPORTAMENTO  
REOLÓGICO E INSTABILIDADES DE FLUXO**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de **Mestre  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais.**

Aprovado em: 23/08/2019

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Helio de Lucena Lira  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr.ª Shirley Nóbrega Cavalcanti  
Examinadora Externa  
UAEMA/UFCG/PDJ/CNPJ

CAMPINA GRANDE-PB  
2019

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus, meus familiares pela compreensão e apoio, para a realização deste trabalho, em especial aos meus filhos, pois muitas das vezes tive que me ausentar, para me dedicar a dissertação. A meus pais pela educação, incentivo e apoio durante esse logor 2 anos, a minha esposa, por dividir todos os momentos árduos, e em especial a minha tia Fatima, por todo o apoio moral, financeiro, e conselhos valiosos.

A todo o grupo de pesquisa de reologia em polímeros, pelo ensinamento e compartilhamento de conhecimento, em especial ao Prof. Tomás pela dedicada orientação, a Pankaj, pelos conselhos valiosos, a Akidauana, pelo apoio experimental.

## RESUMO

O polietileno apresenta grande diversidade em relação a estrutura molecular podendo apresentar ramificações longas, curtas, variada massa molar e distribuição de peso molecular, o que afeta diretamente o seu comportamento reológico e o processamento. O estudo das propriedades reológicas, como por exemplo, viscosidade aparente, tensão de cisalhamento e inchamento do extrudado das blendas de PEAD/PELBD (concentrações) é extremamente importante afim de se determinar ideais condições de processamento e obter um controle sobre as instabilidades de fluxo, presentes em polímeros a taxas de cisalhamento empregadas durante o processamento. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento reológico e as instabilidades de fluxo de blendas de polietilenos de fonte renovável (PEAD/PELBD), em baixas e altas taxas de deformação. Foram investigados os efeitos do incremento de 0 à 100% da concentração de PELBD e da taxa de deformação no inchamento do extrudado e em instabilidades de fluxo. Em todas as composições analisadas houve o aumento do inchamento do extrudado com o aumento da taxa de deformação. Para o PELBD puro e as blendas com teor mais elevado de PELBD, o inchamento foi atenuado pelo surgimento de instabilidades de fluxo do tipo pele de cação, gruda desliza e fratura grosseira do fundido. O inchamento do extrudado corroborou com o coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ), onde o PELBD, que exhibe comportamento mais elástico, apresenta maior inchamento do extrudado.

**Palavras-Chaves:** Blendas Poliméricas; Instabilidades de Fluxo; Comportamento Reológico; Polietileno Verde.

## ABSTRACT

The polyethylene presents a high degree of diversity in relation to the molecular structure, being able to present long and short branches and varied molecular weight distribution, which affects its rheological behavior. The study of the rheological properties, such as apparent viscosity, shear stress and extrudate swelling of HDPE/LLDPE blends is extremely important in order to determine ideal processing conditions and obtain control over the flow instabilities present in polymers at shear rates employed during processing. This work aims to study the rheological behavior and flow instabilities of polyethylene blends from renewable sources (HDPE/LLDPE) at low and high strain rates. The effects of LLDPE concentration and strain rate on extrudate swelling and flow instability were investigated. In all the analyzed compositions there was an increase of the extrudate swelling with the increase of the deformation rate. For pure PELBD and higher PELBD blends, swelling was attenuated by the emergence of sharkskin type flow instabilities, stick-slip and gross melt fracture. Extrudate swelling corroborated the damping coefficient ( $\tan \delta$ ) where LLDPE, which exhibits more elastic behavior, exhibits greater extrudate swelling.

**Keywords:** Polymer Blends. Flow instabilities. Rheological behavior. Green Polyethylene.

## PUBLICAÇÕES

Freitas, D. M. G., Oliveira, A. D. B., Agrawal, P., Mélo, T. J. A. Comportamento reológico de blendas de polietilenos de fonte renovável em baixas e altas taxas de deformação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 14, n. 1, 2019.

Oliveira, A. D. B., Freitas, D. M. G., Araújo, J. P., Cavalcanti, S. N., Câmara, D. S., Agrawal, P., Mélo, T. J. A. HDPE/LLDPE Blends: Rheological, thermal, and mechanical properties. **Materials Research Innovations**. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1655623>

Oliveira, A. D. B., Freitas, D. M. G., Lima J. C. C., Agrawal, P., Mélo, T. J. A. **COMPORTEAMENTO VISCOELÁSTICO DE BLENDA DE BioPEAD/BioPELBD** . In: 4º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros - UNIT - Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2018. Disponível em: <https://www.doity.com.br/anais/4encontroabpolne/trabalho/66365>

Freitas D. M. G, Hanken R. B. L, Câmara, D. S., Alves A. M., Oliveira, A. D. B., Cavalcanti, S. N., Agrawal, P., Mélo, T. J. A. Compósitos de pead (*bio-based*)/argila vermiculita: efeito do teor de carga no processamento e no inchamento do extrudado. **15º Congresso Brasileiro de Polímeros.(ACEITO)**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de polimerização do polietileno. ....	19
Figura 2. Evolução da molécula de polietileno (PE). (Coutinho et al., 2003) ....	20
Figura 3. Representação da estrutura molecular do PEAD.(Coutinho et.al. 2003) .....	21
Figura 4. Representação da estrutura molecular do PELBD. (Silva, 1999) .....	22
Figura 5. Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas, sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível. ....	27
Figura 6. Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas. ....	28
Figura 7. Relação do MFR com a Massa Molar (Mesquita, 2010). ....	31
Figura 8. Esquema do efeito das propriedades do material na taxa de cisalhamento na parede. Adaptado de Morrison (2001). ....	33
Figura 9. Efeitos de entrada típicos de reometria capilar (Rudolph e Osswald, 2014). ....	34
Figura 10. Grafico $\Delta P$ versus $L_c/R_c$ para duas taxas de cisalhamento (Rudolph e Osswald, 2014). ....	35
Figura 11. Esquema do fenômeno de inchamento do extrudado. (Bretas, 2005). ....	36
Figura 12. Inchamento do extrudado em função da temperatura (Bretas, 2005) .....	36
Figura 13. Dependência do inchamento do extrudado com o comprimento do canal (Bretas, 2005). ....	37
Figura 14. Inchamento do extrudado versus números de ramificações longas/1000 átomos de carbono (Bretas, 2005). ....	37
Figura 15. Representação do fenômeno de fratura do fundido (Manrich, 2005). ....	38
Figura 16. Taxa de cisalhamento crítica versus temperatura para um dado polímero (Bretas, 2005). ....	39
Figura 17. Taxa de cisalhamento crítica versus $L/D$ (Bretas, 2005). ....	40
Figura 18. Exemplo de diferentes tipos de instabilidades de fluxo em polietileno linear. ....	41
Figura 19. Micrografias óptica de extrudados a 177°C de PELBD, (A) $Q = 1,0 \text{ g / min}$ . (B) $Q = 2,2 \text{ g / min}$ . (C) $Q = 3,8 \text{ g / min}$ . (D) $Q = 6,3 \text{ g / min}$ . (E) $Q = 11 \text{ g / min}$ (Migler et al., 2002). ....	43
Figura 20. Curva de fluxo típica relacionando a tensão de cisalhamento aparente na parede com a taxa de cisalhamento aparente na parede (Hatzikiriakos e Migler, 2004). ....	45
Figura 21. Curvas de Fluxo para diferentes tipos de PE (Agassant et al., 2006). ....	47
Figura 22. Curvas de Fluxo para diferentes tipos de PE com variação do diâmetro do capilar. (Agassant et al., 2006). ....	48
Figura 23. Efeito da superfície na curva de fluxo (Wang et al., 1996). ....	49

Figura 24. Extrudados de PELBD a 140 °C, em diferentes taxas de cisalhamento. ....	50
Figura 25. Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos. ....	56
Figura 26. Coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da frequência angular para os polietilenos PEAD e PELBD e suas blendas. ....	60
Figura 27. Espectro de Relaxação a) Polímeros puros (PEAD e PELBD) b) Blendas PEAD/PELBD. ....	61
Figura 28. a) Curvas de viscosidade do PEAD do PELBD e das blendas PEAD/PELBD. b) Curvas de fluxo do PEAD do PELBD e das blendas PEAD/PELBD. ....	63
Figura 29. Índice de potência ( $n$ ) e Índice de consistência ( $K$ ) em função da concentração de PEAD. ....	65
Figura 30. Comparação entre a viscosidade aparente e corrigida (Weissenberg-Rabinowitsh). ....	66
Figura 31. Comparação da viscosidade encontrada no capilar e após a correção de Bagley para o capilar com $L/D=5$ . ....	68
Figura 32. Comparação da viscosidade encontrada no capilar e após a correção de Bagley para o capilar com $L/D=20$ . ....	69
Figura 33. Comparação entre a Viscosidade Aparente e a viscosidade obtidas por Bagley e Rabinowitsh. ....	70
Figura 34. Microscopias Ópticas dos extrudados com ampliação de 4X. ....	72
Figura 35. Microscopias Ópticas dos extrudados com ampliação de 4x. ....	73
Figura 36. Gráfico da variação de pressão em função do tempo durante a ocorrência do defeito do tipo stick-slip. ....	74
Figura 37. Inchamento do Extrudado(cm) versus Taxa de Cisalhamento. ....	76
Figura 38. MEV dos extrudados, ricos em PEAD a uma taxa fixa de $2000 \text{ s}^{-1}$ . a) PEAD b) PEAD/PELBD(90/10) c) PEAD/PELBD(80/20) d) PEAD/PELBD(70/30) e) PEAD/PELBD(60/40) f) PEAD/PELBD(50/50). ....	78
Figura 39. MEV dos extrudados, ricos em PELBD a uma taxa fixa de $2000 \text{ s}^{-1}$ . a) PEAD/PELBD(50/50) b) PEAD/PELBD(40/60) c) PEAD/PELBD(30/70) d) PEAD/PELBD(20/80) e) PEAD/PELBD(10/90) f) PELBD. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições das blendas de biopolietilenos PEAD/PELBD.....	56
Tabela 2. Valores de $n$ , $K$ e $R^2$ obtidos para os polímeros puros e para as blendas.....	64
Tabela 3. Valores obtidos para $e$ , a partir da linearização do gráfico de $\Delta P$ versus $L/D$ . .....	67
Tabela 4. Valores para o Inchamento do Extrudado (B), medidos por MO. ....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMM – Distribuição de Massa Molar

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

GMF - *Gross Melt Fracture*

IF – Índice de Fluidez

PDMS - Polidimetilsiloxano

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD- Polietileno de Baixa Densidade

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alta Peso Molecular

PIB - Poliisobutileno

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MM – Massa Molar

MO – Microscopia Óptica

Mw – Peso Molecular Médio

WCED - *World Commission on Environment and Development*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\tau$ - Tensão

$\tau_w$ - Tensão na Parede

$\tau_r$ -Tensão Real

$k$ - Índice de Consistência

$\gamma$ - Taxa de Cisalhamento

$\gamma_w$ - Taxa de Cisalhamento na Parede

$\gamma_r$ - Taxa de Cisalhamento Real

$n$ - Índice da Potência

R- Raio do Capilar

L- Comprimento do Capilar

$\Delta p$ - Variação de Pressão

$N_1$ - Primeira diferença entre as normais

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Polietileno</b> .....	<b>19</b>
2.1.1 Polietileno de Alta Densidade(PEAD).....	20
2.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade(PELBD).....	21
<b>2.2 Biopolímeros</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Blendas Poliméricas</b> .....	<b>25</b>
2.3.1 Miscibilidade das Blendas.....	26
<b>2.4 Propriedades Reológicas</b> .....	<b>28</b>
2.4.1 Índice de Fluidez (IF) .....	30
2.4.2 Efeitos e Correções na Entrada do Capilar .....	31
2.4.2.1 Correção de Weissenberg-Rabinowitsch.....	32
2.4.2.2 Correção de Bagley .....	33
2.4.3 Inchamento do Extrudado .....	35
2.4.4 Fratura do Fundido.....	38
2.4.4.1 Pele de Cação (Sharkskin) .....	41
2.4.4.2 Gruda-Desliza (Stick-Slip) .....	46
2.4.4.3 Fratura Grosseira do Fundido (GMF).....	49
2.5 Comportamento Reológico e Instabilidades de Fluxo em Blendas de Polietileno (PEAD/PELBD).....	51
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2 Métodos</b> .....	<b>55</b>
3.2.1 Obtenção das blendas de biopolietilenos PEAD/PELBD.....	55
3.2.2 Estudo Reológico .....	56
3.2.2.1 Comportamento em Regime Permanente e Oscilatório (Em baixas taxas de cisalhamento) .....	57
3.2.2.2 Comportamento em Reômetro Capilar (Em altas taxas de cisalhamento) .....	57
3.2.3 Microscopia Ótica (MO) .....	57
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
<b>4.1 Comportamento Reológico do PEAD, PELBD e das Blendas PEAD/PELBD em Baixas Taxas de Cisalhamento</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2 Comportamento Reológico do PEAD, PELBD e das Blendas PEAD/PELBD em Altas Taxas de Cisalhamento</b> .....	<b>62</b>
<b>4.2.1 Correção de <i>Weissenberg-Rabinowitsh</i></b> .....	<b>63</b>
<b>4.1.2 Correção de Bagley</b> .....	<b>66</b>
<b>4.2 Inchamento do Extrudado e Instabilidades de Fluxo</b> .....	<b>71</b>
<b>4.2.1 Microscopia Óptica (MO)</b> .....	<b>71</b>
<b>4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>77</b>
<b>5 Conclusões</b> .....	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>82</b>
<b>Apêndice</b> .....	<b>89</b>
<b>Anexos</b> .....	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Entre os polímeros convencionais ou commodities, o polietileno (PE) é o que apresenta maior diversidade em relação à estrutura molecular, podendo apresentar ramificações longas e curtas, variada massa molar e distribuição de massa molar, que afetam a densidade, as propriedades e o seu comportamento reológico no estado fundido. Em virtude destas características estruturais, vários produtos plásticos podem ser obtidos pela transformação do polietileno por meio de técnicas de processamento utilizadas na indústria de plásticos, tais como extrusão, injeção e sopro (Siriprumpoonthum *et al.*, 2014). Os polietilenos também são utilizados na forma de misturas (blendas) entre eles ou com outros polímeros, isto possibilita diversas combinações, cujo objetivo é obter propriedades diferenciadas. De acordo com Passador *et al.* (2013) blendas poliméricas de PEAD/PELBD têm grande interesse científico e industrial na fabricação de vários produtos, pois o PELBD possui excelente resistência química, resistência à tração e dureza, no entanto apresenta dificuldades durante o processamento, problema esse que pode ser atenuado com a adição de PEAD, que tem boa compatibilidade com o PELBD. As vantagens da mistura de PEAD/PELBD incluem, por exemplo, melhorias nas propriedades mecânicas, ópticas e reológicas.

O estudo do comportamento reológico de blendas de polietileno-polietileno tem sido tema de grande interesse acadêmico e comercial, devido sua relevância para a compreensão da processabilidade e do desempenho dos diferentes tipos de PE e suas blendas (Chen *et al.*, 2013; Shen, G. *et al.*, 2013; Shen, H. W. *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2019). Nas duas últimas décadas, estudos foram realizados com blendas de polietilenos produzidos com catalisadores metalocênico que proporcionam uma distribuição de massa molecular mais estreita e, por conseguinte, propriedades diferenciadas, porém afetam diretamente as suas propriedades reológicas (Liu *et al.*, 2002).

Em geral a mistura de polietilenos visa melhorar as propriedades, a processabilidade e atenuar as instabilidades de fluxo que surgem durante o processamento, tais como: defeitos superficiais e fratura do fundido, além do efeito de inchamento ao emergir de matrizes de extrusão (*die swell*). O conhecimento dos fenômenos que geram estas instabilidades tem sido tema de vários estudos nos

últimos anos, porque, afetam as propriedades, o processamento, a aparência dos produtos poliméricos e comprometem a produtividade industrial, porém ainda hoje a origem destes fenômenos é controversa na literatura, principalmente em misturas poliméricas (Mieda e Yamaguchi, 2011; Ansari, Inn, *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2019).

Uma forma de investigar estes fenômenos é por meio do equipamento reômetro capilar que possui controle de taxas de deformação, vazão, pressão e temperatura, compatíveis com os processos industriais de transformação de polímeros, principalmente de extrusão (matrizes) e injeção (canais e cavidades de moldes) (Konaganti *et al.*, 2015). O estudo reológico de polímeros, compósitos, nanocompósitos e de blendas poliméricas em reômetro capilar tem a vantagem por permitir determinar algumas propriedades, tais como: viscosidade, taxa e tensão de cisalhamento, índice de pseudoplasticidade, vazão, perda de pressão, além de observar os fenômenos como inchamento do extrudado e defeitos superficiais em diferentes condições operacionais.

Na literatura tem vários estudos de blendas poliméricas de polietilenos, entretanto, são escassos os estudos reológicos em baixas e altas taxas de deformação e de instabilidades de fluxos especificamente com blendas de biopolietilenos ou polietilenos verdes, sintetizados a partir de insumos de biomassa ou de fonte renovável. Apesar de estes polímeros apresentarem teoricamente características estruturais similares aos obtidos a partir de insumos de fontes fósseis, há necessidade de investigar como é o comportamento reológico de suas misturas com diferentes composições e condições de deformação e, quais tipos de defeitos ou instabilidades de fluxo podem apresentar.

Portanto, com base no exposto, esta pesquisa teve como objetivo principal o estudo do comportamento reológico no estado fundido de blendas de PEAD/PELBD desenvolvidas com biopolietilenos e polietilenos verdes, em reômetro placa-placa e reômetro capilar em baixas e altas taxas de deformação, respectivamente. Também, por reometria capilar, foi avaliado para cada condição de processo e composição das blendas o surgimento de instabilidades de fluxo e, imagens foram registradas a partir das técnicas de microscopias óptica e eletrônica de varredura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polietileno

O polietileno é quimicamente o polímero mais simples e, devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato e mais utilizado em diversas aplicações e segmentos de mercado. Na Figura 1, é ilustrada a reação de polimerização do polietileno a partir do monômero etileno, de que deriva seu nome. Sua cadeia é representada desta forma:  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ . Segundo Neves (1999) os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina.

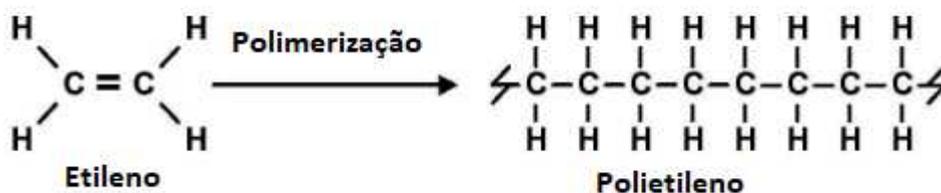


Figura 1. Reação de polimerização do polietileno.

Segundo Coutinho *et al.* (2003) o polietileno é um polímero parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades no estado sólido são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes. No estado fluidoviscoso, o comportamento reológico é influenciado principalmente pela massa molar, distribuição de massa molar e ramificações.

A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos, na Figura 2, observa-se a evolução estrutural da molécula do polietileno a partir da utilização de diferentes tipos de catalisadores.

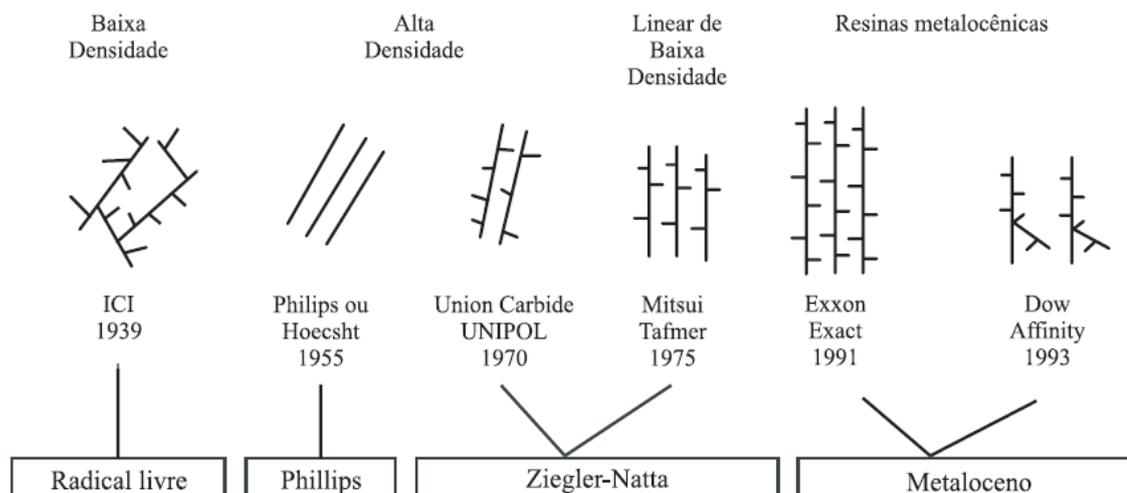


Figura 2. Evolução da molécula de polietileno (PE). (Coutinho et al., 2003)

### 2.1.1 Polietileno de Alta Densidade(PEAD)

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear obtido a partir do eteno (ou etileno). Segundo Miles e Briston (1965) os iniciadores (catalisadores) utilizados na produção do PEAD sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo metálicos, particularmente organo alumínio. O primeiro sistema catalítico, que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão.

Maspoch *et al.* (2005) destacaram o polietileno de alta densidade (PEAD), como sendo um dos polímeros mais utilizados, tendo uma vasta quantidade de aplicações tais como garrafas, embalagens e bens de consumo.

Coutinho *et al.* (2003) definiram que o polietileno de alta densidade é preferencialmente linear, apresentando um baixo ou nenhum teor de ramificações. Tendo o PEAD baixos níveis de defeitos, sua organização espacial é mais fácil quando comparado aos demais polietilenos, o que acarreta em maior grau de cristalinidade e, conseqüentemente, maior densidade. Seu grau de cristalinidade costuma ser maior que 90% e sua densidade está na faixa de 0,95-0,97 g/cm<sup>3</sup>. A

cristalinidade também acaba deslocando sua temperatura de fusão para valores mais elevados, tipicamente entre 125°C a 135°C. Os mesmos autores relataram que o PEAD apresenta propriedades mecânicas moderadas, ótima resistência química e boa resistência ao calor, no entanto processos químicos a alta temperatura, em meio inerte ou sob vácuo, resulta em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) do que o polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

Beauvalet (2010) afirmou que as propriedades do PEAD são diretamente influenciadas pela massa molar média que varia na faixa de 50.000 a 250.000, e pelo aumento no teor de ramificações, que diminui a cristalinidade e a densidade e afetam as características mecânicas, como por exemplo, diminuição da resistência à tração.

Sanchez-Soto *et al.* (2008) concluíram que para obter produtos de boa qualidade e assegurar o preenchimento completo das peças moldadas, o uso de PEAD com elevados valores de índice de fluidez (IF) são normalmente selecionados para moldagem por injeção. Sendo então um dos polímeros mais versáteis e que tem grandes aplicações na indústria de embalagens, dentre as quais se podem destacar: embalagens de leite, café, sucos, filmes flexíveis para alimentos.

A estrutura do polietileno de alta densidade está esquematizada na Figura 3.

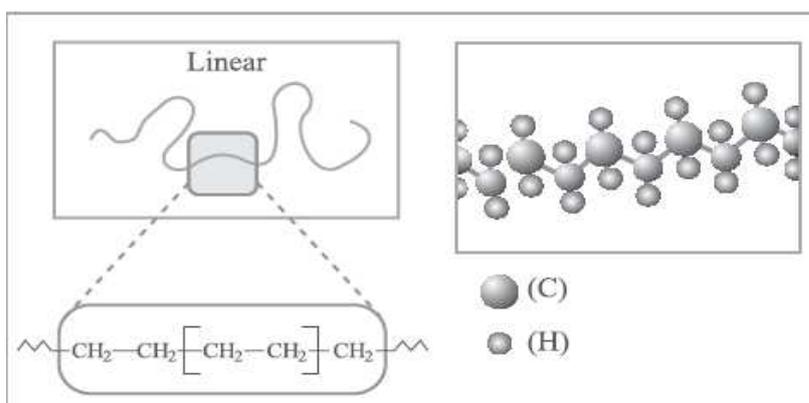


Figura 3. Representação da estrutura molecular do PEAD.(Coutinho et.al. 2003)

### 2.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade(PELBD)

Inoue (1999) definiu o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) como um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno), apresentando estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). A cristalinidade do PELBD costuma estar entre 60% e 90%, a densidade está na faixa de 0,92 e 0,94 g/cm<sup>3</sup>, uma vez que a presença de ramificações em sua estrutura caracteriza imperfeições as quais dificultam a cristalização e reduzem o empacotamento do polímero. Possuem temperatura de fusão variando entre 120°C e 130°C. Na Figura 4 tem-se a representação esquemática do polietileno linear de baixa densidade.

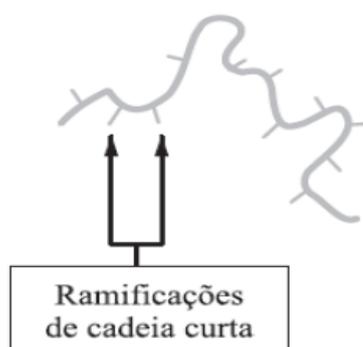


Figura 4. Representação da estrutura molecular do PELBD. (Silva, 1999)

Rocha (2013) relata que normalmente as ramificações encontradas no PELBD são do grupo etila, butila e hexila, mas pode ser encontrada uma variedade de outras ramificações. Um intervalo típico entre as ramificações ao longo da cadeia principal está em média entre 25 e 100 átomos de carbono da cadeia principal. O PELBD também pode conter, em menor nível, ramificações de cadeia longa. O grau de ramificações nesse caso está fortemente relacionado com o tipo de monômero utilizado, pois o teor incorporado e a distribuição dessas ramificações influenciam na estrutura do polímero. Quanto maior o teor de monômero incorporado, menor será a densidade.

Coutinho *et al.* (2003) confirmaram também que esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina, concluíram também que as ramificações de cadeia curta tenham influência sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração.

Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Comparando o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade, verificou-se que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino. A maior viscosidade e maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o polietileno de alta densidade.

Silveira (2012) confirmou que as propriedades de filmes obtidos com polietilenos são atribuídas à linearidade e a cristalinidade do polímero, pois afetam positivamente as propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades ópticas, visto que polímeros mais cristalinos tendem a ser mais opacos. Quando comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme o aumento de teor das ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento para os filmes.

O comportamento reológico dos copolímeros de etileno /  $\alpha$ -olefina depende do catalisador utilizado, por exemplo, os PELBD produzidos a partir de catalisadores metalocênicos, apresentam distribuição de massa molar mais estreita, o que torna esse polímero mais susceptível ao aparecimento de instabilidades de fluxo do tipo sharkskin(Dealy e Larson).

## **2.2 Biopolímeros**

Biopolímeros são materiais poliméricos, no qual a sua matéria prima principal é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (Pradella, 2006). Fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida bem mais curto, comparados com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar.

Clarival e Halleux (2005) constatou que devido a suas características, os biopolímeros se enquadram bem no conceito de sustentabilidade, que segundo a

comissão mundial do meio-ambiente e desenvolvimento (World Commission on Environment and Development - WCED), diz que um desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem as suas.

Brito *et al.* (2011) utilizou o adjetivo verde para se referirem a polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. O termo polímero verde será atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Desta forma, para diferenciar o polímero obtido a partir de matéria-prima de fonte renovável do obtido a partir de matéria-prima de fontes fósseis, o adjetivo verde é acrescentado ao nome do polímero. Exemplo de polímero verde é: o polietileno verde (PE verde), que mantém as características de polímero obtido de fontes fósseis. O PE verde não é biodegradável, entretanto, pelo fato de ser proveniente de fontes renováveis é classificado como biopolímero, podendo ser denominado de biopolietileno.

Desde 2010, a Braskem, petroquímica brasileira, comercializa o polietileno verde (biopolietileno ou Bio-PE). O adjetivo verde é usado para indicar que o etileno usado como matéria-prima para sintetizar o polietileno verde é derivado da cana-de-açúcar. Segundo a Braskem, para cada tonelada de polietileno verde produzido, 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> são capturadas da atmosfera e permanecem sequestradas para todo o ciclo de vida do plástico. Durante sua combustão, o CO<sub>2</sub> liberado para a atmosfera será novamente capturado pela cana-de-açúcar na próxima safra, mantendo assim o equilíbrio de CO<sub>2</sub> na natureza. Além de ser um material ecológico, o Bio-PE apresenta as mesmas propriedades técnicas e processabilidade da resina feita a partir de fontes fósseis. Assim, processar o plástico verde não requer novos investimentos em equipamentos ou ajustes técnicos (Brito *et al.*, 2012).

Fechine (2010) comenta que apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difíceis sua processabilidade e seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos novos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações. Para isso, blendas, compósitos,

nanocompósitos têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e degradabilidade, entre outras.

### **2.3 Blendas Poliméricas**

Utracki e Wilkie (2002) definiram blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou imiscível. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar continuidade de fases. Os autores Utracki e Wilkie (2002) relataram que as blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo a grande maioria imiscível. Esta imiscibilidade provém do grande comprimento das cadeias poliméricas, devido à sua baixa entropia de mistura, assim como da repulsão mútua entre elas, ocasionada pela incompatibilidade química. Algumas das vantagens apresentada pelas blendas são: possuir as características desejadas a um custo inferior; aumentar as propriedades específicas como resistência ao impacto ou a solventes; melhorar a processabilidade, a uniformidade do produto e a redução de rebarbas; aumentar a produtividade; possibilitar rápida mudança na formulação; reduzir o número de tipos de polímeros que necessitam ser produzidos e estocados, dentre outras.

Fontanille (2009) comprovou que imiscibilidade geralmente leva a propriedades mecânicas inferiores e que a estrutura morfológica das blendas poliméricas depende fortemente da técnica utilizada na sua confecção. No caso de mistura mecânica, a temperatura deve ser superior a maior temperatura de transição vítrea entre os componentes, ou mesmo da temperatura de fusão se um dos constituintes é semicristalino, para que a dispersão seja eficiente. Blendas podem também ser obtidas a partir de soluções de dois polímeros em um mesmo solvente, devendo ambos serem solúveis neste solvente. Ainda, podem-se obter blendas pela polimerização de um monômero na presença de um polímero ou de monômeros que se reticulam um na presença do outro, sem que haja qualquer interação química entre eles.

### 2.3.1 Miscibilidade das Blendas

O conceito de miscibilidade pode ser definido usando parâmetros termodinâmicos, para uma blenda ser considerada miscível, a variação de energia livre de Gibbs deve ser negativa ( $\Delta G < 0$ ), quando essa variação de energia for positiva, a blenda é imiscível ( $\Delta G > 0$ ) (Utracki *et al.*, 2014).

Junior e Pessan (2002) afirmaram que o termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso de estudo de blendas, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o em menor concentração de soluto.

Nascimento *et al.* (2013) mencionaram que a miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam a nível molecular formando uma fase homogênea. Entretanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais frequente é um sistema que exibe uma separação entre as fases, devido a uma interação repulsiva entre os componentes, ocasionada por uma incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Blendas miscíveis são homogêneas, portanto, apresentam uma única fase. O grau de miscibilidade entre os polímeros tem influência no desempenho final da blenda. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases.

De acordo com Civiero (2006), a miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta maneira, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo–dipolo favorecem a miscibilidade da mistura. Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis, dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes, como representado esquematicamente na Figura 5.

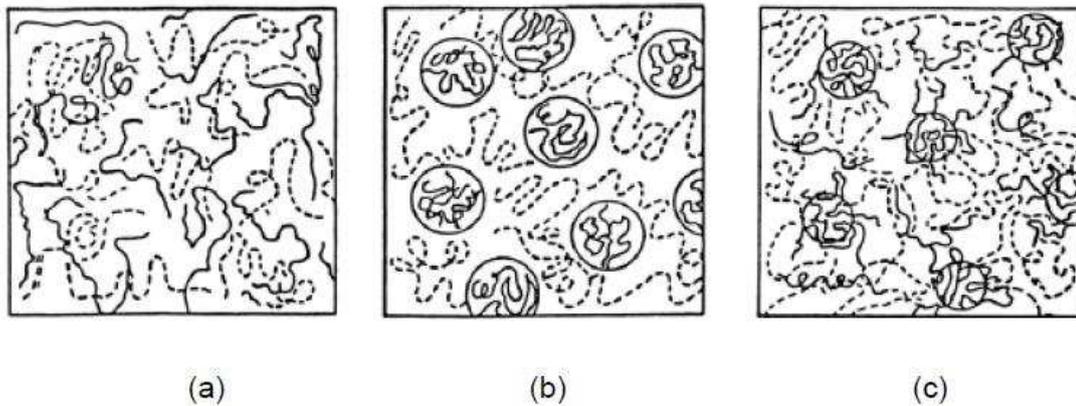


Figura 5. Representação esquemática da morfologia de blendas poliméricas, sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível.

Segundo Civiero (2006), outro termo muito utilizado em blendas poliméricas é a compatibilidade. A compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados.

Quanto à compatibilidade, demonstrado na Figura 6, as blendas podem ser classificadas de três formas:

Sinergismo: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros;

Aditividade: A adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação aos polímeros puros;

Incompatibilidade: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.

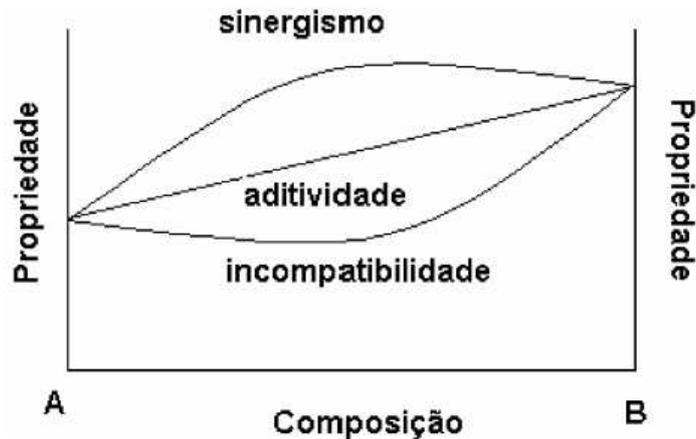


Figura 6. Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas.

## 2.4 Propriedades Reológicas

Segundo Bretas (2005), reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria em diferentes estados de tensões. A descrição fenomenológica das propriedades reológicas de um polímero tem por base a definição de três tipos ideais de materiais, são eles, materiais viscosos, os quais durante a deformação dissipam todo o trabalho externo aplicado, materiais elásticos, os quais armazenam todo o trabalho externo aplicado e os materiais viscoelásticos os quais dissipam e armazenam parte do trabalho externo aplicado.

Os polímeros apresentam o comportamento viscoelástico que de acordo com Manrich (2005) é devido às estruturas macromoleculares que geram interações intermoleculares e se distinguem das moléculas de pequeno porte, como a glicerina por exemplo, que apresenta um comportamento de um fluido newtoniano ideal.

Osswald e Menges (2012) afirmam que o comportamento de fluxo de materiais poliméricos no estado fundido, em geral, pode ser descrito pela Lei das Potências (Eq.1), na forma:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

Onde  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  são a tensão e a taxa de cisalhamento, respectivamente,  $K$  é a consistência do material e  $n$  é o índice de potência. Quando  $n=1$ , diz-se que o material apresenta comportamento Newtoniano, enquanto que quando  $n>1$  tem-se o comportamento dilatante e  $n<1$ , pseudoplástico. Os materiais poliméricos enquadram-se geralmente nesta última categoria.

Segundo Bretas (2005) as propriedades reológicas dependem, além do tipo de fluxo, de outros parâmetros como temperatura, pressão, massa molar e distribuição de massa molar do polímero. As instabilidades de fluxo observadas estão diretamente relacionadas com esses parâmetros, como por exemplo, a presença do defeito superficial pele de tubarão, pode ser observado mais frequentemente em polímeros com distribuição de peso molecular mais estreito.

Cruz *et al.* (2008) afirmam que a elevada massa molar, a distribuição de massa molar do polímero, o grande número de conformações estruturais, bem como a possibilidade de emaranhamentos temporários das cadeias poliméricas, é responsável pelas grandes diferenças de fluxo e, portanto, refletem-se diretamente no seu processamento, ou no caso de materiais reciclados, no seu reprocessamento.

Bretas (2005) afirma que a massa molar (MM) e a distribuição de massa molar (DMM) influenciam a quantidade de entrelaçamentos ou emaranhamentos possíveis que as moléculas formam entre si, ou seja, quanto maior a MM e menor a DMM, a probabilidade de ocorrer esses emaranhamentos eleva-se. Assim, esses parâmetros influenciarão o desenvolvimento de tensões e das deformações durante o fluxo, modificando o comportamento reológico. Em relação à influência da MM e da DMM concluiu-se que a primeira afeta normalmente as regiões de baixas taxas de cisalhamento, enquanto que a segunda altera principalmente as regiões de altas taxas de cisalhamento. Assim, a viscosidade de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ) (quando a taxa de cisalhamento tende a zero), pode ser usada como estimativa da MM.

Em relação ao processamento, Manrich (2005), afirma que o conhecimento do comportamento dos polímeros sob fluxo é determinante para a seleção deste para uma aplicação e ou processo. Três resinas poliméricas de mesmo índice de fluidez (IF) e mesmo peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) podem ter aplicações

distintas, dependendo da distribuição de peso molecular, o escoamento em diferentes taxas de deformação pode ser completamente diferente.

Segundo Memon e Muller (1998), as análises de propriedades reológicas sob elevadas taxas de cisalhamento, realizadas em reometria capilar, permitem estudar o comportamento reológico do polímero fundido em situação similar à encontrada durante processos de extrusão e injeção, permitindo, por exemplo, definir o tipo e as condições de processamento ao qual o material pode ser submetido. Já a análise das propriedades reológicas em baixas taxas de cisalhamento, realizada em reometria rotacional, permite determinar o módulo de perda e de armazenamento, verificar a existência ou não de miscibilidade em sistemas poliméricos no estado fundido, entre outras propriedades.

#### **2.4.1 Índice de Fluidez (IF)**

O índice de fluidez (IF) é uma medida de fluidez dos polímeros para controle da qualidade da matéria prima, servindo também como padrão para classificação de resinas quanto ao processamento e aplicação (Manrich, 2005).

Segundo Rocha *et al.* (1994) IF é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento, especificadas pelas condições operacionais de medida. Sendo assim, é dependente de propriedades moleculares tais como massa molecular e ramificações. Adicionalmente, é criticamente influenciado pelas condições de medida. A determinação é efetuada extrusando o polímero em um plastômetro, que consiste de um barril de extrusão aquecido, na extremidade do qual é montada uma matriz capilar de dimensões específicas. O plastômetro é operado com pressão imposta, decorrente da aplicação de uma carga constante e bem definida no topo da coluna do fundido. O índice de fluidez é obtido a partir da taxa de fluxo do fluido sob imposição desta carga, e seu valor é expresso pela quantidade de material extrusado, em gramas, por 10 minutos.

O índice de fluidez (IF) do polímero fundido, determinado a partir de ensaios que seguem as normas ISO 1133 ou ASTM D1238, na prática, é uma maneira muito usada para estimar indiretamente a Massa Molar (MM) de um polietileno. Os tipos de

polietileno com maior MM, ou menor fluidez, apresentam maior viscosidade quando fundido, porém possuem melhores propriedades mecânicas. Conforme mostrado na Figura 7, quanto maior a MM menor será o IF (Mesquita, 2010).

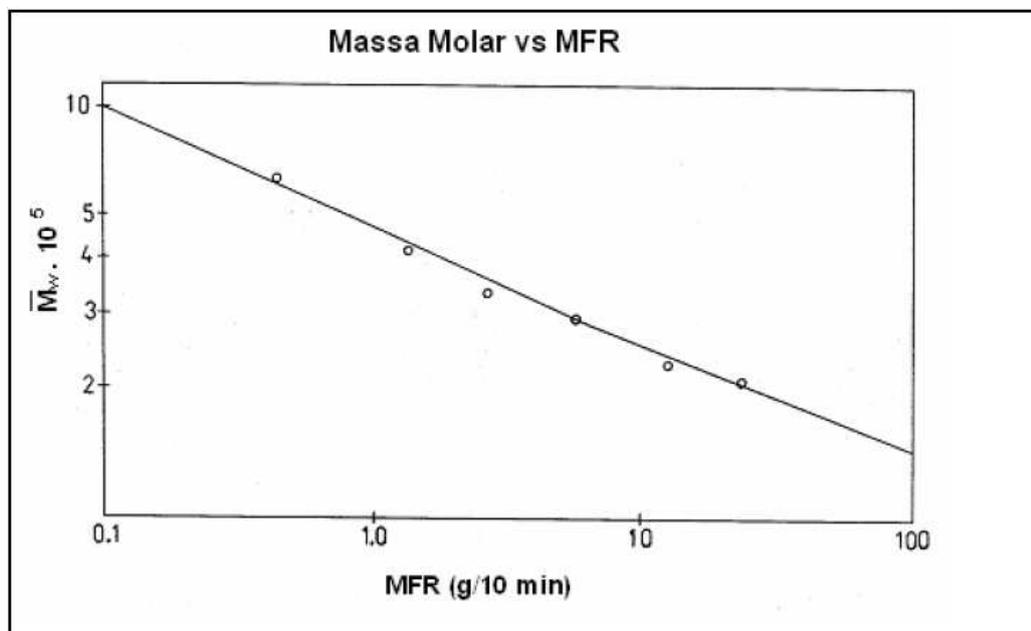


Figura 7. Relação do IR com a Massa Molar (Mesquita, 2010).

Manrich (2005), também afirma que baixos valores de IF estão relacionados a valores de viscosidades altas do polímero naquela temperatura e taxa de cisalhamento. Portanto, IF é uma medida isolada do comportamento reológico de uma resina e pode ser interpretada de maneira inadequada, principalmente porque o teste é feito a baixas velocidades e os processos de transformação, como extrusão e injeção, ocorrem em taxas de cisalhamento que podem ser até  $10^3$  vezes maiores.

#### 2.4.2 Efeitos e Correções na Entrada do Capilar

O reômetro capilar é muito usado para medidas reológicas, no entanto algumas das fórmulas usadas para obter parâmetros reológicos como viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento, não levam em contas alguns fatores como, por exemplo, deslizamento da parede, queda de pressão na entrada do capilar, e por isso se faz necessário realizar algumas correções.

A equação para a tensão de cisalhamento ignora as quedas de pressão de entrada do capilar e a equação para a taxa de cisalhamento é correta apenas para um fluido newtoniano na ausência de deslizamento na parede. Existem métodos bem estabelecidos para usar esses dados para calcular a verdadeira tensão de cisalhamento e a taxa real de cisalhamento na parede de um capilar, por exemplo, a taxa de cisalhamento verdadeira na parede é geralmente determinada usando a correção de Weissenberg-Rabinowitsch corrigindo assim o perfil de velocidade para um fluido não-newtoniano. A determinação da tensão de cisalhamento da parede real requer uma correção para a queda de pressão de entrada, para isso utiliza-se a correção de Bagley .

#### **2.4.2.1 Correção de Weissenberg-Rabinowitsch**

A parte entre colchetes da equação (2) é chamada de correção de Weissenberg-Rabinowitsch. Para fluidos newtonianos, a correção se torna 1 e  $\dot{\gamma}_R = \dot{\gamma}_w$ . Esta correção permite calcular a taxa de cisalhamento na parede sem assumir qualquer forma para o perfil de velocidade (Morrison, 2001). A correção de Weissenberg-Rabinowitsch explica as diferenças nas taxas de cisalhamento entre o caso newtoniano e o caso geral devido ao fato de que os perfis de velocidade para fluidos não-newtonianos no fluxo capilar são não-parabólicos, como ilustrado na Figura 8.

$$\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma}_w \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (2)$$

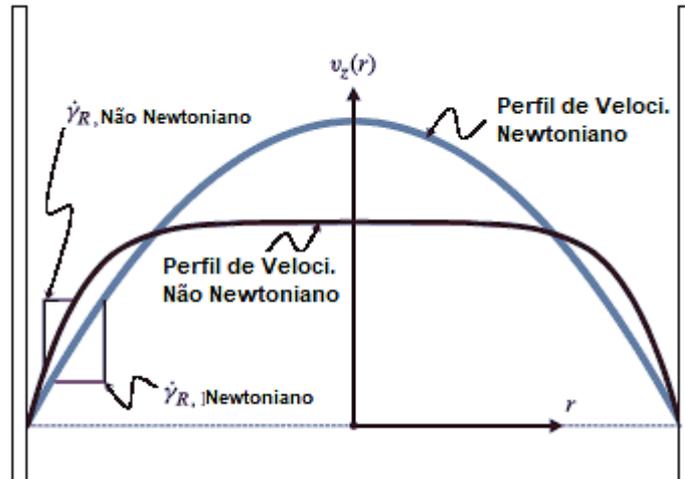


Figura 8. Esquema do efeito das propriedades do material na taxa de cisalhamento na parede. Adaptado de Morrison (2001).

O índice de potência “n” usado para realizar a correção pode ser obtido a partir de um gráfico  $\log \tau_w \times \log \dot{\gamma}_w$ , sendo possível então corrigir a viscosidade aparente  $\eta$ , e obter a viscosidade aparente real  $\eta_r$ . Para um índice de potências  $n = 0,45$ , por exemplo, a correção de Rabinowitch é 1,3 o que causa um deslocamento de 30% nos valores da viscosidade calculados anteriormente (Manrich, 2005).

#### 2.4.2.2 Correção de Bagley

Ao calcular a viscosidade a partir de dados medidos usando um reômetro capilar, a tensão de cisalhamento na parede do capilar deve ser corrigida, como proposto por Bagley, devido aos efeitos de entrada (Bagley, 1957). Na parede a tensão de cisalhamento é dado pela equação 3:

$$\tau_r = R = \tau_w = \frac{R}{2} \frac{(P_0 - Pl)}{L} = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L} \quad (3)$$

A Equação 3 requer que o capilar seja suficientemente longo para assegurar um fluxo totalmente desenvolvido que torne os efeitos de entrada insignificantes. Ao mesmo tempo, os capilares devem ser curtos para que a dissipação viscosa não precise ser considerada. Devido aos efeitos finais, o perfil de pressão real ao longo do comprimento do capilar exibe uma curvatura, que é uma fonte de erro que deve ser corrigida. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 9 (Mezger, 2000).

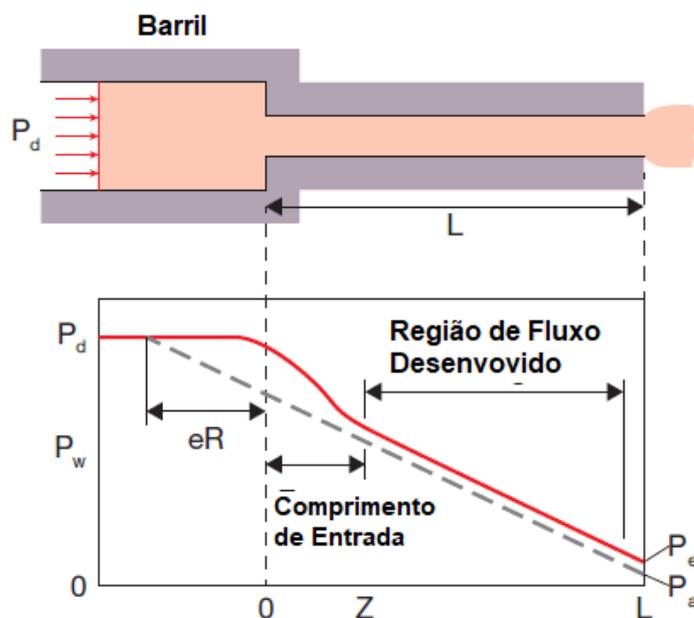


Figura 9. Efeitos de entrada típicos de reometria capilar (Rudolph e Osswald, 2014).

Para determinar o valor de  $e$ , utilizam-se pelo menos dois capilares de diâmetros ( $2R_c$ ) similares, mas com comprimentos  $L$  diferentes, gráficos de  $\Delta P$  em função de  $L_c/R_c$ , a uma mesma taxa de cisalhamento, são então obtidos. Como a vazão  $Q$  e o diâmetro do capilar  $2R$  são os mesmos para todos os capilares, então as taxas de cisalhamento  $\dot{\gamma}_w$  serão as mesmas. A correção na entrada apropriada para cada taxa de cisalhamento é então determinada por extrapolação dessas linhas até a pressão igual a zero, a interseção das retas com o eixo horizontal (Figura 10) corresponde ao valor de  $e$  (Bretas, 2005).

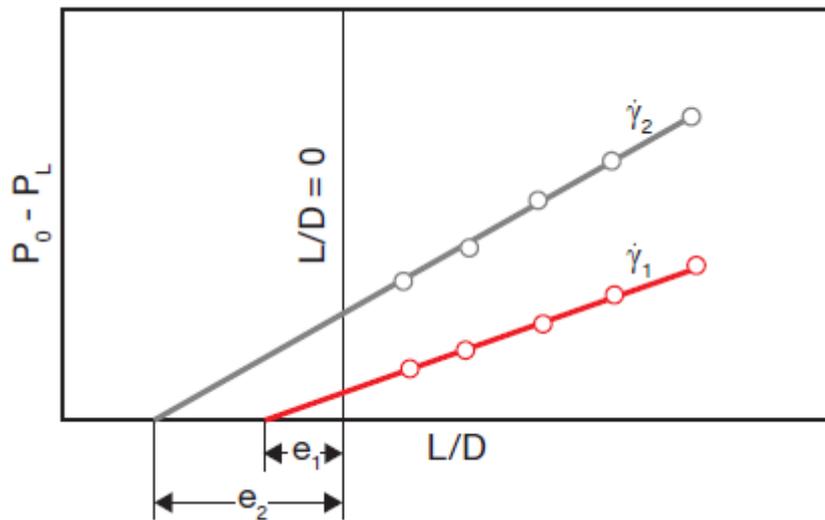


Figura 10. Gráfico  $\Delta P$  versus  $Lc/Rc$  para duas taxas de cisalhamento (Rudolph e Osswald, 2014).

A tensão de cisalhamento real na parede agora pode ser calculada (Eq. 4) usando a correção final  $e$  como:

$$\tau_w = \frac{1}{2} \frac{(p_0 - Pl)}{\left(\frac{L}{D} + e\right)} \quad (4)$$

Com a tensão de cisalhamento corrigida por Bagley, e a taxa de cisalhamento corrigida usando *Weissenberg-Rabinowitsch*, pode-se calcular a viscosidade corrigida, onde a correção só se faz necessário para capilares com  $L/D < 30$ , pois com capilares grandes os efeitos de entrada são desprezíveis como foi citado anteriormente.

### 2.4.3 Inchamento do Extrudado

Segundo Bretas (2005) esse fenômeno é caracterizado pelo aumento do diâmetro do extrudado em relação ao diâmetro da matriz ou capilar, como pode ser observado na Figura 11. Na região anterior à matriz, as moléculas poliméricas estão, quando fundidas, emaranhadas aleatoriamente. Na região de entrada da matriz ocorrerá um alinhamento considerável por causa das forças alongacionais. Dentro da matriz (ou de um capilar, no caso de um reômetro), o campo cisalhante manterá essa orientação. Quando o fundido emerge da matriz, o movimento browniano, o

qual provoca emaranhamento e reemaranhamento, faz com que as macromoléculas tendam a voltar às suas conformações aleatórias de equilíbrio, produzindo assim um encolhimento longitudinal e expansão lateral.

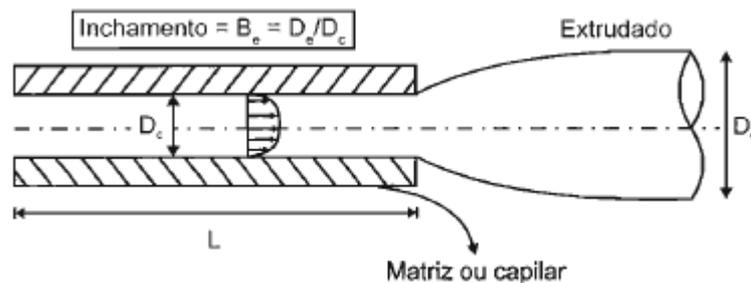


Figura 11. Esquema do fenômeno de inchamento do extrudado. (Bretas, 2005).

O inchamento do extrudado apresenta uma relação com a temperatura como pode-se observar na Figura 12, onde o inchamento máximo aumenta com o aumento da temperatura de extrusão, de acordo com Manrich (2005), esse aumento ocorre porque a energia interna, ou movimento browniano das moléculas, depende da temperatura, e quanto maior a energia vibracional, maior será a suscetibilidade da massa fundida em se deformar, possuindo por outro lado uma maior capacidade em recuperar essa deformação, que é função do tempo de relaxação.

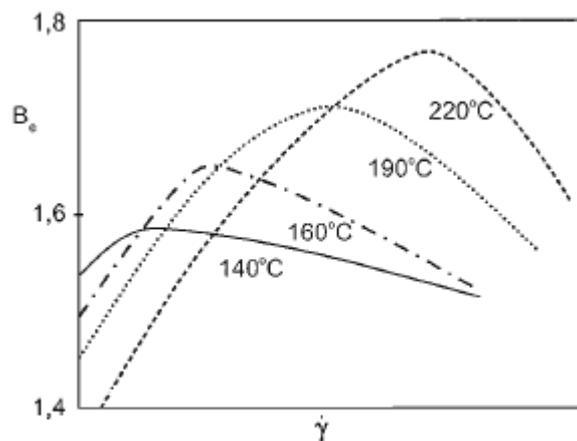


Figura 12. Inchamento do extrudado em função da temperatura (Bretas, 2005)

Outro fator que influencia no inchamento do extrudado, segundo Manrich (2005) é o comprimento do canal por onde o fundido será extrudado, pois quanto maior for esse canal, mais tempo a massa fundida terá para recuperar as

deformações sofridas ainda dentro do canal, levando ao aumento do inchamento ser inversamente proporcional ao aumento do comprimento do canal, como pode ser observado na Figura 13.

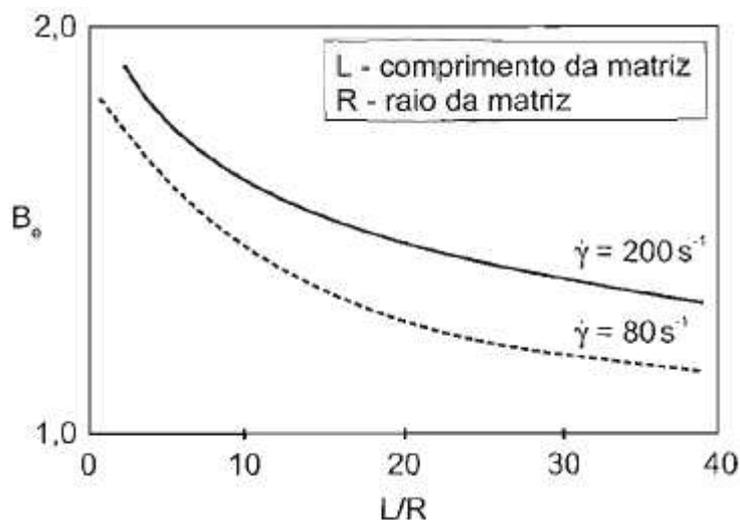


Figura 13. Dependência do inchamento do extrudado com o comprimento do canal (Bretas, 2005).

Hamielec e Vlachopoulos (1983) mostraram que quanto maior o grau de ramificações longas, maior é o inchamento do extrudado como ilustra a Figura 14, em que  $\lambda_{LCB}$ , é o número de ramificações longas por cada 1.000 átomos de carbono. Porém, em relação aos parâmetros moleculares, os experimentos são conflitantes. Alguns autores afirmam que o inchamento aumenta com o peso molecular, enquanto outros afirmam o contrário. O mesmo ocorre em relação à DPM.

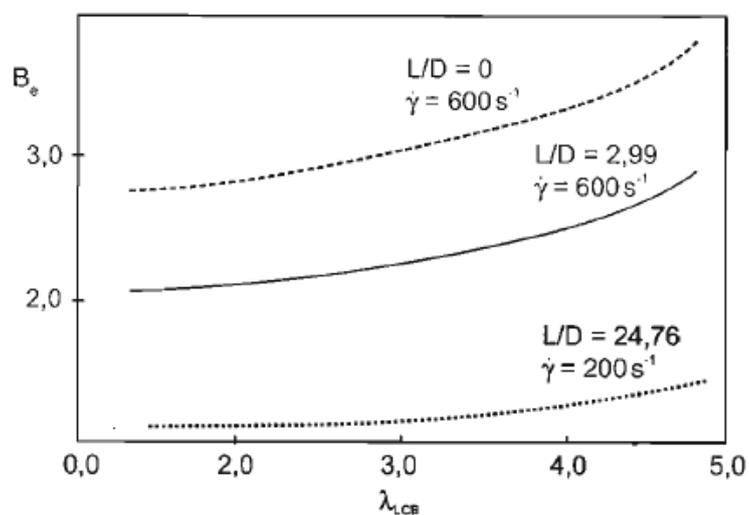


Figura 14. Inchamento do extrudado versus números de ramificações longas/1000 átomos de carbono (Bretas, 2005).

Em 1970, Tanner mostrou uma correlação entre o inchamento do extrudado e as funções viscométricas  $N_1$  e  $\tau$ , desenvolvendo assim uma fórmula para a determinação do inchamento do extrudado, que está apresentado na Eq. 5, abaixo:

$$\frac{D}{d} = \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{N_1}{2\tau} \right)_w \right]^{1/6} + 0,13 \quad (5)$$

Onde,  $N_1$  é a primeira diferença de tensão normal na parede de um tubo circular longo, com diâmetro  $d$ ,  $\tau_w$  é a tensão de cisalhamento na parede da matriz, e  $D$  é o diâmetro do extrudado emergindo do tubo, o fator 0,13 é um acréscimo para explicar o inchaço observado em um fluido newtoniano inelástico em fluxo laminar (Tanner, 1970).

#### 2.4.4 Fratura do Fundido

Quando o polímero fundido passa de uma região mais larga para uma mais estreita, gera uma concentração de energia localizada no ponto de convergência (aumento de  $\Delta P$ , e conseqüentemente aumento de  $\tau_w$ ). Dependendo do nível desta energia, o polímero pode não ter tempo para responder, ocorrendo uma deformação na forma de fratura, sem deslizamento das camadas de massa. Essa fratura quando muito profunda, pode permanecer na massa mesmo após a mesma sair da matriz, aparecendo defeitos de diversos tipos como mostrado na Figura 15 (Manrich, 2005).

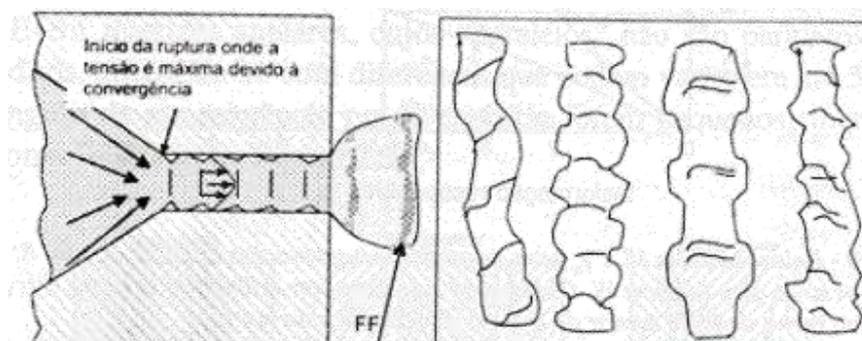


Figura 15. Representação do fenômeno de fratura do fundido (Manrich, 2005).

Existem algumas teorias para explicar o fenômeno da fratura do fundido. Assume-se, por exemplo, que ocorre uma propagação turbulenta originada na parede da matriz. Isso pode ser constatado experimentalmente, já que se observa que, abaixo da tensão crítica, o polímero flui continuamente e suavemente perto da parede; contudo, acima dessa tensão crítica, o polímero começa a se romper repentinamente e a se fraturar. Também é observada que essa tensão crítica é dependente do material de construção da matriz, logo, a força de adesão polímero-matriz é um fator importante (Bretas, 2005).

Segundo Bretas (2005) algumas considerações podem ser feitas a partir deste fenômeno, que acima de uma taxa de cisalhamento crítica  $\dot{\gamma}_c$ , o extrudado fica irregular, e que essa taxa, aumenta com a temperatura, como pode ser observada na Figura 16, nesta taxa, a tensão crítica gira em torno de 0,1 e 1 MN/m<sup>2</sup> para a maioria dos polímeros.

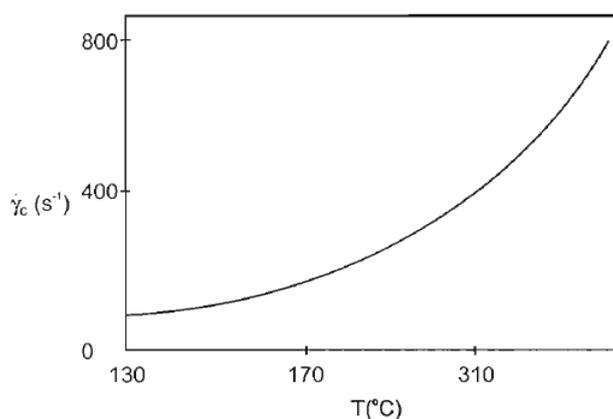


Figura 16. Taxa de cisalhamento crítica versus temperatura para um dado polímero (Bretas, 2005).

A fratura do fundido pode aparecer em tensões na parede de  $\tau_w = 0,14$  MPa. De acordo com Manrich (2005) em altas velocidades de processamento, no entanto, a fratura pode desaparecer devido ao escorregamento acentuado da massa na parede da matriz, diminuindo significativamente o valor de  $\tau_w$  (segunda região de estabilidade). Isso permite produzir fios e monofilamentos, bem como recobrir fios e cabos, em altas velocidades, sem que o defeito esteja presente. Portanto, deve-se conhecer o limite onde ocorre a fratura do fundido e trabalhar em condições de segurança. Normalmente, diminuindo a temperatura do fundido e reduzindo os

ângulos de convergência, a tensão crítica nos pontos de convergência da matriz  $\tau_w$  é aumentada. Aumentado o L/D da matriz, levará a um aumento na taxa de cisalhamento crítica como ilustrado na Figura 17.

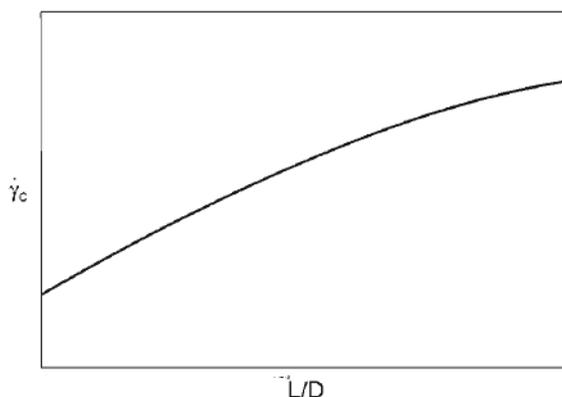


Figura 17. Taxa de cisalhamento crítica versus L/D (Bretas, 2005).

Ansari, Inn, *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo entre PEADs produzidos com catalisadores metallocênico e Ziegler-Natta, a fim de relacionar a estrutura molecular com a fratura do fundido. Os resultados demonstraram que os polímeros com distribuição de massa molecular mais estreito, são mais difíceis de se processar em comparação com aqueles que apresentam maior polidispersividade, essa dificuldade de processamento leva ao surgimento de instabilidades de fluxo.

Já Mieda e Yamaguchi (2011) estudaram misturas binárias compostas de um polietileno linear e um polietileno ramificado, as blendas apresentaram instabilidades de fluxo acentuadas em comparação com o polietileno linear puro, segundo os autores, isso pode ser explicado pelo elevado número de Deborah das misturas.

A Figura 18 mostra uma série de instabilidades observadas para um polietileno em função do aumento da taxa de cisalhamento. Como pode ser observado a baixas taxas de cisalhamento a superfície do extrudado é lisa, sendo considerado livre de defeitos. À medida que a taxa aumenta, ocorrem inicialmente pequenas fraturas na superfície, chamada de pele de tubarão, esse é o primeiro defeito a aparecer durante o processamento. Se a taxa de cisalhamento é aumentada ainda mais, a magnitude do defeito de pele de tubarão aumenta e para alguns polímeros ocorre uma descontinuidade na curva de fluxo e oscilações na

pressão se desenvolvem. Quando isso acontece, uma instabilidade ocorre (*stick-slip*) e esta é a segunda classe de defeito considerada. Com um aumento adicional da taxa de cisalhamento, o chamado regime de “superfluxo” pode existir onde novamente o extrudado é livre de defeitos. Finalmente, com taxa de cisalhamento muito altas, o polímero apresenta uma “fratura grosseira do fundido”. Nas seções seguintes será discutido cada um destes defeitos, suas origens e possíveis soluções para evitar o aparecimento ou retardar as instabilidades de fluxo.

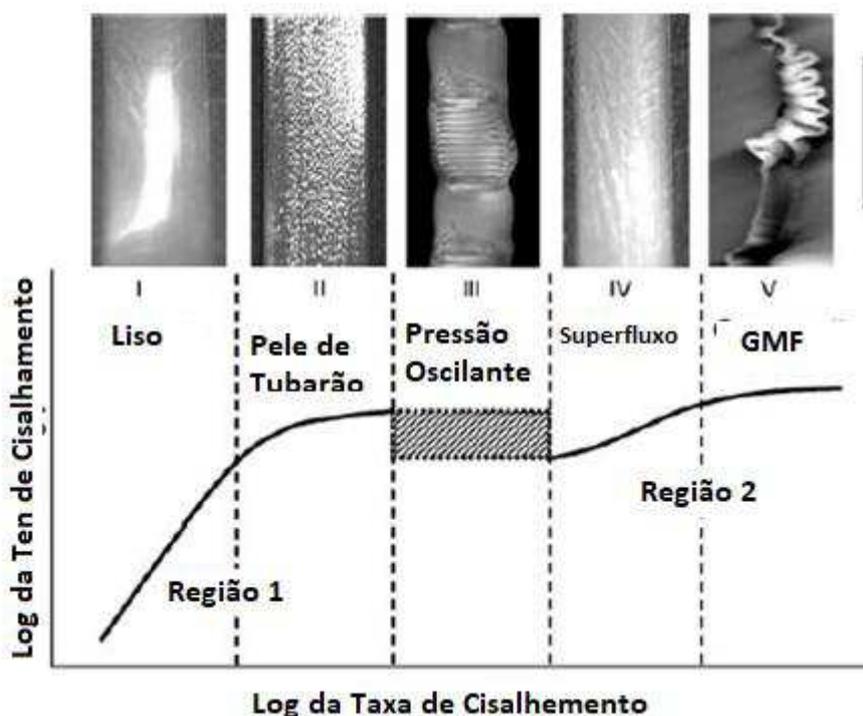


Figura 18. Exemplo de diferentes tipos de instabilidades de fluxo em polietileno linear.

#### 2.4.4.1 Pele de Cação (Sharkskin)

Pele de cação é mais comumente observado em polietilenos de peso molecular estreito. No entanto, foi observado em uma variedade de outros materiais, como polipropileno (PP), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliisobutileno (PIB). Uma razão pela qual a pele de cação é de grande importância é que, à medida que a taxa de fluxo (vazão ou taxa de cisalhamento) aumenta, é a primeira instabilidade a

ocorrer e, portanto, é o primeiro problema a ser resolvido (Hatzikiriakos e Migler, 2004).

Na década passada foram observados diversos estudos sobre defeitos superficiais de pele de cação, por causa dos novos polietilenos desenvolvidos com os catalisadores metallocênicos. Estes catalisadores permitem um controle muito maior sobre o processo de polimerização e uma distribuição de peso molecular muito mais estreita pode ser alcançada em relação aos catalisadores tradicionais. Isso leva a propriedades físicas diferenciadas, entretanto, por causa dessa distribuição de massa molar estreita, apresentam instabilidade do tipo pele de cação durante o processamento.

De acordo com Hatzikiriakos e Migler (2004) a causa da pele de cação tem sido um assunto de grande debate dentro das comunidades de processamento e reologia de polímeros fundidos. Os debates focalizaram aspectos como: a condição limite entre o polímero e a parede (ou seja, o deslizamento, ou não do polímero na matriz), a razão da superfície áspera, os parâmetros que definem o início da instabilidade, as razões pelas quais a pele é observada em alguns polímeros e não em outros. Embora o assunto ainda não esteja resolvido, consideráveis avanços foram feitos ao longo da última década na conciliação dos vários aspectos desse tipo de instabilidade. Uma razão para os problemas não resolvidos é que as experiências são realizadas usando diferentes materiais, geometrias, condições operacionais, e assim, os resultados obtidos em uma experiência não podem ser reproduzidos em outras condições. Uma segunda razão é a complexidade inerente dos fenômenos, envolvendo conceitos em física de polímeros que são pouco compreendidos, como as interações polímero-parede sob elevada tensão e fluxos elongacionais transitórios.

A aparência da instabilidade do tipo pele de cação pode ser observada a partir da Figura 19, onde mostra que com o aumento da taxa de cisalhamento, aumenta a severidade da instabilidade (Migler *et al.*, 2002).

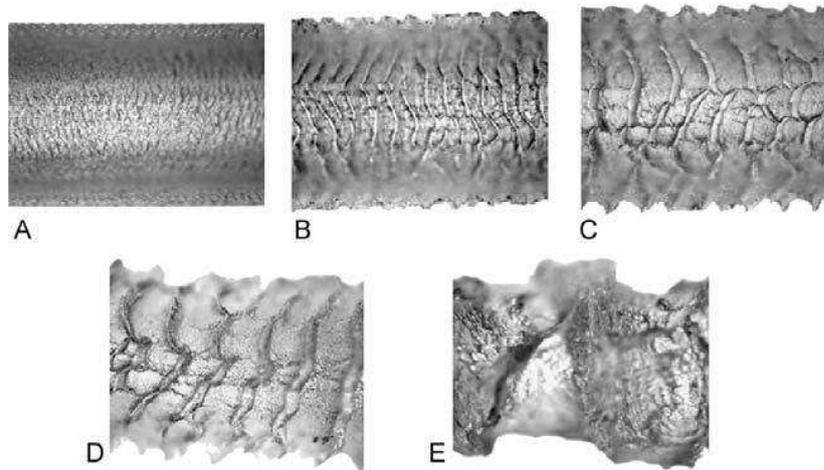


Figura 19. Micrografias óptica de extrudados a 177°C de PELBD, (A)  $Q = 1,0$  g / min. (B)  $Q = 2,2$  g / min. (C)  $Q = 3,8$  g / min. (D)  $Q = 6,3$  g / min. (E)  $Q = 11$  g / min (Migler et al., 2002).

A causa subjacente da pele de cação e, portanto, as melhores práticas para sua eliminação, ainda são discutidas. Os debates giraram em torno das cinco questões inter-relacionadas a seguir, que devem ser resolvidas antes de ter uma compreensão completa dos fenômenos: a condição de contorno do fluxo, o local da iniciação, a causa da rugosidade da superfície, a cinética da instabilidade e a efeitos de parâmetros moleculares.

Em relação à pele de cação é extremamente importante a compreensão adequada da relação entre o fluxo na parede da matriz e a instabilidade. O polímero adere, escorrega ou sofre um comportamento alternado de deslizamento e aderência enquanto a pele de cação está ocorrendo. Como Shaw e Wang (2000) comentaram: "Por essa e outras razões, o deslizamento na parede se tornou uma das questões mais importantes e controversas da reologia". Entender essa questão é crucial nas tentativas de suprimir a instabilidade, e analisar o uso de aditivos, lubrificantes, tratamento na superfície da parede e outros.

O conceito de que o polímero escorrega durante a pele do cação foi sugerido pela primeira vez por (Ramamurthy, 1986) no qual ele afirmou ainda que a pele de cação é iniciada por esse deslizamento. A evidência experimental apresentada a favor do escorregamento durante a pele de cação é dupla. Primeiro, foi relatado que no início da pele de cação há uma mudança de inclinação na curva de fluxo, uma diminuição súbita na inclinação da curva à medida que a taxa é aumentada. Essa torção foi interpretada por Kalika e Denn (1987) como uma indicação de

escorregamento, para uma dada tensão de cisalhamento da parede, o fluxo total do polímero é maior por causa do escorregamento.

A segunda evidência vem da modelagem quantitativa do deslizamento por uma análise de Mooney (1931), estudando os efeitos de L/D na curva de fluxo. Esta evidência apoia a ideia de forte escorregamento durante a ocorrência da instabilidade do tipo pele de cação. Mais uma vez, a conclusão é que o deslizamento na parede da matriz coincide com a existência do defeito, e ainda que o início do deslizamento ocorre a uma tensão de cisalhamento ligeiramente menor do que o início da pele de cação.

No entanto, há vários pesquisadores que tiraram a conclusão oposta, de que o polímero não escorrega na parede durante a formação da pele de cação. Os dados são extraídos das mesmas duas características de antes: a questão da existência de uma torção e também dos resultados observados a partir da análise de Mooney.

El Kissi e Piau (1994) realizaram medições reológicas em uma amostra de PE, os dados foram corrigidos para o efeito da pressão de entrada, bem como para o efeito da alteração na viscosidade do polímero como uma função da pressão (neste modelo, a viscosidade do polímero diminui com o aumento da pressão). Em seu trabalho, eles construíram o gráfico da tensão de cisalhamento da parede "verdadeira" como uma função da taxa aparente de cisalhamento da parede. Eles observaram o surgimento do fenômeno pele de cação em uma tensão de cisalhamento de parede de aproximadamente 0,17 MPa. Os autores tiraram duas conclusões deste trabalho: primeiro, que não há uma clara distorção nos dados, e que os mesmos são mais bem descritos como tendo uma mudança contínua na inclinação, à medida que a tensão de cisalhamento é aumentada. Isto é então oposto à conclusão tirada por Ramamurthy (1986) e Kalika e Denn (1987). Outros autores também apresentaram dados em que não há mudança óbvia na inclinação durante a pele de cação (Inn *et al.*, 1998). A Figura 20 mostra uma mudança gradual na inclinação perto do início do surgimento da pele de cação.

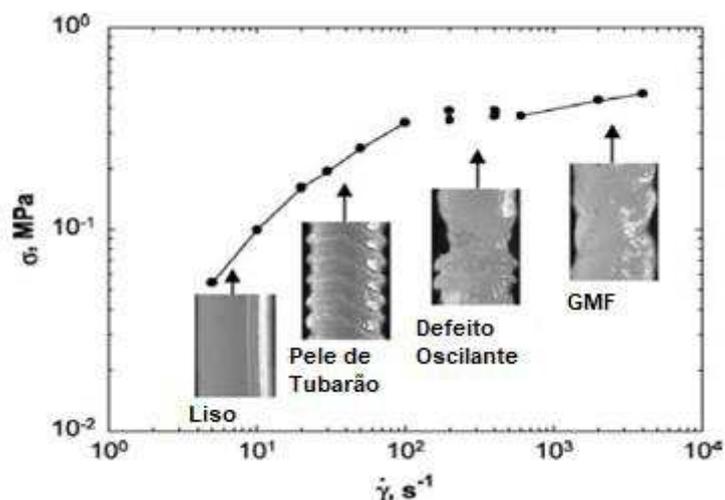


Figura 20. Curva de fluxo típica relacionando a tensão de cisalhamento aparente na parede com a taxa de cisalhamento aparente na parede (Hatzikiriakos e Migler, 2004).

A segunda conclusão tirada por El Kissi e Piau (1994) é que os valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aparente de diferentes valores de  $L/D$  se sobrepõem na mesma curva. A implicação da perspectiva da análise de Mooney é clara, que dentro da incerteza experimental, não há escorregamento na parede. Wang *et al.* (1996) também apresentaram dados em que as curvas de tensão e de diferentes sistemas de  $L/D$  coincidem e, portanto, indicam que não há escorregamento. Assim, a torção que apareceu em alguns experimentos não parece ser uma característica universal da curva de fluxo.

Até agora, foi discutido a extrusão de polímeros através de matrizes constituídas por materiais com uma alta energia superficial, mas está bem estabelecido que usar uma matriz constituída por um material com menor energia superficial pode reduzir ou eliminar a pele de cação. Segundo Hatzikiriakos e Migler (2004) isso ocorre quando o material que constitui a matriz permite o deslizamento do polímero contra ele. Se tudo o mais for mantido constante e o material da parede exibir menos tensão de cisalhamento para uma dada taxa, então esse material está permitindo deslizamento em sua superfície. Essa ideia tem sido amplamente usada para entender a pele de cação.

O exemplo mais amplamente utilizado para facilitar o deslizamento é quando um fluoropolímero processável é adicionado em baixa quantidade a uma resina de polietileno. O fluoropolímero atua como lubrificante externo, formando uma película

no extrudado que facilita o escorregamento, eliminando a instabilidade do tipo pele de cação (Migler *et al.*, 2001).

Ainda se questiona, quanto à ocorrência de pele de cação durante o deslizamento do extrudado, em matrizes constituídas por metais de baixa energia superficial. Existem vários exemplos na literatura nos quais a interface polímero/parede é modificada para permitir o deslizamento, e o início da pele de cação não é eliminado, mas sim seu início é retardado para taxas de cisalhamento mais altas. A importância desses estudos não tem sido enfatizada na literatura. Isso mostra que o defeito de pele de cação também pode ocorrer sob condições de escorregamento, bem como sob condições de aderência (Hatzikiriakos e Migler, 2004).

A dependência da geometria da matriz pode ser bastante importante para o aparecimento da pele de cação e foi examinada por vários grupos. Considerando que, para efeitos de uma análise de Mooney, tende-se a trabalhar em  $L/D$  constante, para o caso de pele de cação, faz sentido variar independentemente  $L$ , mantendo  $D$  fixo, e vice-versa. Howells e Benbow (1962) observaram que à medida que o raio aumenta, a taxa de cisalhamento aparente no início da pele de cação diminui, seus resultados foram obtidos em uma faixa limitada de  $R=0,5$  a  $1,5$  mm, embora essa seja a faixa típica para o processamento de polímeros. Eles também não encontraram nenhuma dependência sistemática da geometria de entrada da matriz.

Se examinar o efeito da temperatura com a severidade da pele de cação, fica claro que, em temperaturas mais altas, a severidade do defeito diminui, isso é esperado já que em temperaturas mais altas a viscosidade e elasticidade dos fundidos diminuem (Hatzikiriakos e Migler, 2004). Enquanto a taxa de cisalhamento observada no início da instabilidade do tipo pele de cação, aumenta com a temperatura, o efeito da temperatura na tensão de cisalhamento é baixo, e alguns autores relataram que é independente, ou seja, uma variação de temperatura não afeta a tensão de cisalhamento no qual o defeito é observado.

#### **2.4.4.2 Gruda-Desliza (Stick-Slip)**

Esse defeito ocorre para alguns polímeros e é caracterizado por uma descontinuidade na curva de fluxo, como pode ser ilustrado na Figura 18, e pelo desenvolvimento de oscilações de pressão que é responsável pela superfície do extrudado apresentar característica lisa e rugosa alternadamente. A parte rugosa do extrudado é semelhante ao defeito de pele de cação observado a taxas mais baixas e a parte lisa do extrudado é equivalente àquela observada nas chamadas “condições de extrusão de superfluxo” a altas taxas.

A Figura 21 mostra curvas características de fluxo para o polietileno em um reômetro capilar para diferentes relações L/D. Com uma matriz de orifício, (L/D= 0), a curva de fluxo é contínua e nenhuma oscilação de pressão é detectada em qualquer taxa de cisalhamento. No entanto, para uma matriz capilar de comprimento não nulo, existem duas regiões na curva de fluxo, uma primeira região (região 1) a baixas taxas de fluxo e um segundo região (região 2) a taxas elevadas. Entre estas duas regiões, ocorrem flutuações de pressão “stick-slip” e flutuações na taxa de fluxo de saída, se a relação L/D do capilar for aumentada, a magnitude da flutuação de pressão aumenta. Este fato, e o desaparecimento da oscilação de pressão do orifício, suportam a suposição de deslizamento na parede do capilar como a origem do defeito(Agassant *et al.*, 2006).

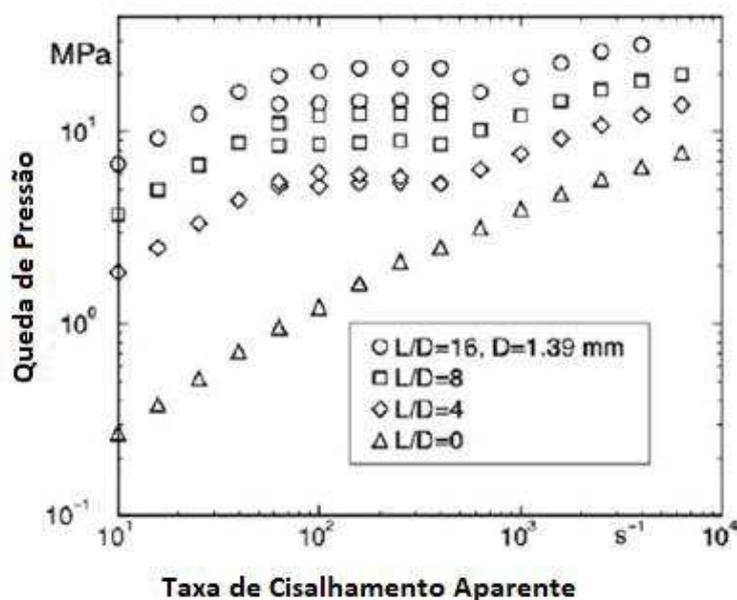


Figura 21. Curvas de Fluxo para diferentes tipos de PE (Agassant et al., 2006).

A Fig. 22 mostra as curvas de fluxo características para diferentes diâmetros de matriz. Ao longo da região 1, a curva de fluxo é apenas ligeiramente dependente do diâmetro da matriz e indica ausência de deslizamento ou apenas deslizamento fraco na parede. Ao longo da região 2 existe uma forte dependência do diâmetro da matriz que indica a existência de deslizamento na parede(Durand *et al.*, 1996).

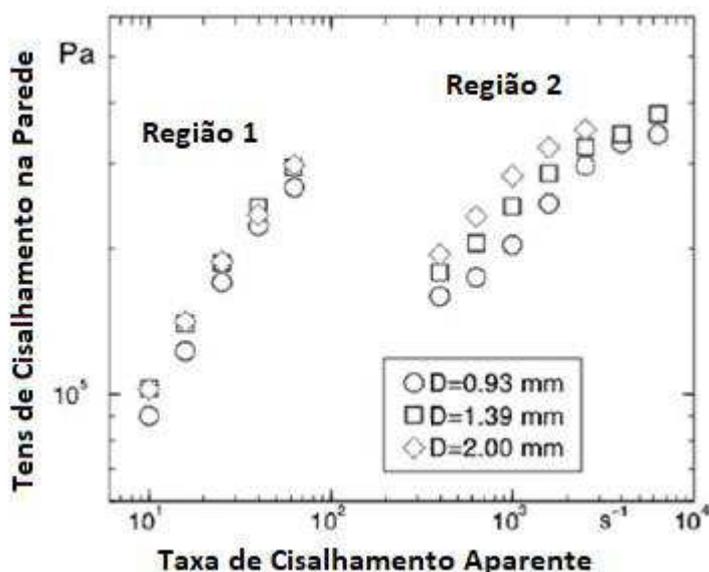


Figura 22. Curvas de Fluxo para diferentes tipos de PE com variação do diâmetro do capilar. (Agassant *et al.*, 2006).

Quando a pressão aumenta no reservatório, a velocidade de saída da matriz é pequena e o extrudado é irregular. Quando a pressão atinge um valor crítico, há um aumento repentino de velocidade, seguido por uma diminuição acentuada da pressão e o extrudado é suave. Então a pressão começa a aumentar novamente e um novo ciclo é iniciado. Ambas as flutuações de pressão e vazão de saída dependem do volume a montante do reservatório(Durand *et al.*, 1996).

O desenvolvimento do entendimento relacionado à origem da instabilidade permitiu que vários métodos fossem introduzidos para minimizar essa instabilidade. Se não houver descontinuidade na curva de fluxo, não será observado nenhum efeito de “*stick-slip*” e este, por exemplo, é o caso de PS, alguns PELBDs e também PEAD. A instabilidade é sensível à relação L/D e ao volume do reservatório, se ambos os parâmetros forem minimizados, o efeito do defeito também será reduzido.

Como o gruda-desliza está diretamente relacionada às condições de contorno do deslizamento da parede, deve ser possível modificar a natureza física e/ou química da superfície e eliminar a instabilidade. A figura 23 mostra que a natureza física da superfície pode influenciar a curva de fluxo e, conseqüentemente, a existência da instabilidade. Se a superfície do aço estivesse lisa, a descontinuidade do fluxo ocorreria a uma certa taxa aparente de cisalhamento. Ao tornar áspera a superfície, a curva de fluxo foi modificada e a descontinuidade foi retardada para uma taxa de cisalhamento mais alta. A rugosidade da superfície influenciou o aparecimento da instabilidade, mas não a impediu (Wang *et al.*, 1996).

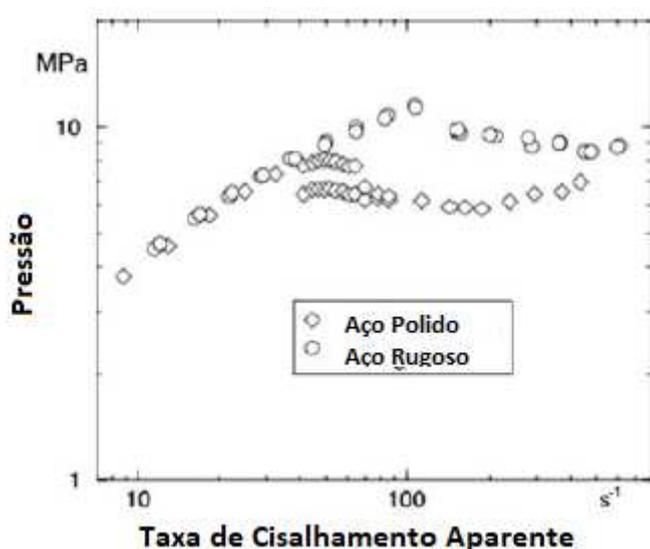


Figura 23. Efeito da superfície na curva de fluxo (Wang *et al.*, 1996).

#### 2.4.4.3 Fratura Grosseira do Fundido (GMF)

Pode ocorrer nos mais diversos tipos de polímeros, quando as condições de fluxo se tornam extremamente severas, e é caracterizado por um aspecto grosseiro e caótico, como pode-se observar na figura 24, esse tipo de instabilidade apresenta uma deterioração progressiva e irregular na forma cilíndrica do extrudado, essa sua forma torna difícil a quantificação e estudo do defeito (Vergnes, 2015).

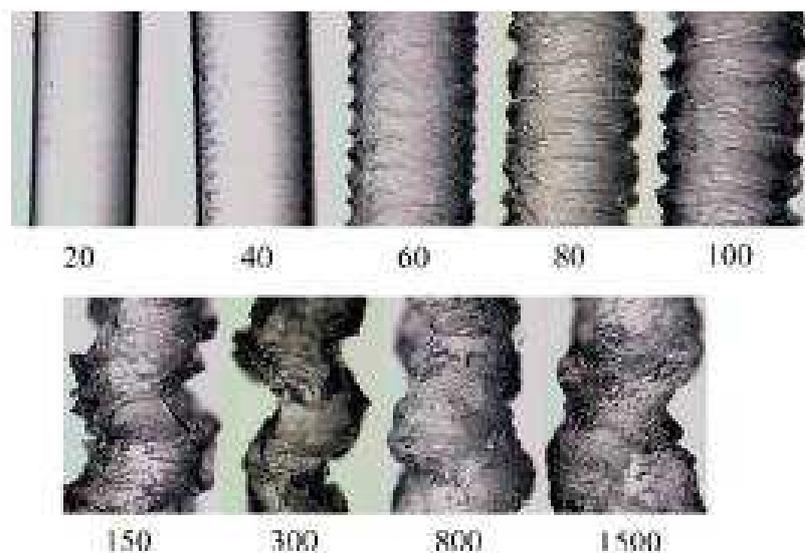


Figura 24. Extrudados de PELBD a 140 °C, em diferentes taxas de cisalhamento.

Em um processo de extrusão, quando a vazão excede um valor crítico, pequenas distorções periódicas de amplitude aparecem na superfície do extrusado (fratura superficial do material fundido ou fratura do fundido do tipo pele de cação). Essas distorções têm frequência e amplitude bastante regulares. À medida que as taxas de processamento aumentam, estas distorções assumem a forma mais severa (fratura macroscópica de fusão ou fratura ondulada). A fratura grosseira do fundido (GMF) normalmente envolve variações de diâmetro de 10% ou mais.

Ao contrário do defeito gruda/desliza, que já está bem estabelecido, o defeito GMF não está relacionado com o deslizamento do polímero contra a parede da matriz. Acredita-se que o GMF tenha origem na entrada da matriz, onde o material fundido sofre extensão uniaxial devido à contração do fluxo. É relatado que o GMF ocorre quando a tensão extensional na entrada da matriz excede uma condição crítica que parece depender apenas do fluido polimérico (Kim e Dealy, 2002a). Sabe-se há muito tempo que uma redução significativa no ângulo de entrada (até um valor de cerca de 20°) tem um efeito positivo para adiar o aparecimento do defeito a taxas de fluxo mais elevadas (Han e Lamonte, 1971).

Existem poucos estudos sobre a influência da temperatura nos defeitos volumétricos, com resultados contraditórios. Vinogradov *et al.* (1970) e Fujiyama e Inata (2002) relataram que o tensão crítica aumenta com a temperatura, mas outros autores não encontraram nenhum efeito (Kim e Dealy, 2002a). Uma possível

explicação está na incerteza de definir inequivocamente o aparecimento do defeito para alguns polímeros.

Ainda existem muitas dúvidas quanto ao efeito da estrutura molecular sobre o GMF, embora seja geralmente aceito que o aumento da distribuição do peso molecular (DMM) e a diminuição do peso molecular reduzam a severidade do GMF. Kim e Dealy (2002b) descobriram que a tensão elongacional crítica é independente do peso molecular, mas aumenta linearmente com o índice de polidispersão e o nível de ramificação da cadeia longa. Até o desenvolvimento de polímeros a base de catalisador metalocênico, o estudo da relação entre estrutura molecular com a GMF para o polietileno era dificultado, por não se ter estruturas moleculares bem definidas, impedindo a correta correlação entre os resultados experimentais com a estrutura do polietileno.

Como o GMF não é causado pelo deslizamento do polímero na matriz, a utilização de fluoropolímeros, não causarão efeitos neste tipo de instabilidade (Vergnes, 2015). Inclusive Goutille e Guillet (2003) mostraram que a lubrificação de um orifício cônico aumentou o defeito, ao invés de elimina-lo. Nos últimos anos alguns estudos têm sido realizados para demonstrar o efeito da incorporação de certos aditivos, como por exemplo, o nitreto de boro. Os resultados demonstraram uma diminuição da severidade do defeito, no entanto apesar de algumas hipóteses, estudos mais específicos sobre a atuação destes aditivos na diminuição do defeito precisam ser elucidados (Lee *et al.*, 2003).

## **2.5 Comportamento Reológico e Instabilidades de Fluxo em Blendas de Polietileno (PEAD/PELBD)**

Blendas poliméricas compostas de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PELBD) têm tido um considerável interesse científico e industrial. O PEAD possui excelente resistência química, resistência à tração e dureza. No entanto, materiais constituídos de PEAD, com altas propriedades mecânicas, requeridos para algumas aplicações, apresentam baixo índice de fluxo o que torna seu processamento difícil. Este problema pode ser resolvido, a partir da adição de outro componente de fácil processamento em

relação ao PEAD. Evidentemente, uma boa compatibilidade entre os dois componentes é necessária e o PELBD é um candidato adequado para tal finalidade. As vantagens das misturas de PEAD com PELBD incluem, por exemplo, a melhoria da resistência ao impacto, propriedades ópticas, propriedades reológicas, e comportamento mecânico global, de acordo com o relatado por (Passador *et al.*, 2013).

Liu *et al.* (2002) estudaram as propriedades reológicas das blendas de PELBD com PEAD e com polietileno de baixa densidade (PEBD). O comportamento dinâmico e estacionário foi avaliado no reômetro de placas paralelas nas temperaturas de 160, 180 e 200°C. Os resultados mostraram que a viscosidade de cisalhamento zero, o tempo de relaxação e a frequência característica das misturas para o sistema PELBD/PEAD, tiveram uma variação linear em toda a faixa de concentração, o que indica que esse sistema é miscível. Já para o sistema de PELBD/PEBD, a viscosidade de cisalhamento zero, o tempo de relaxação e a frequência característica das misturas apresentaram desvio da regra de aditividade, o que indica separação de fases no sistema, ou seja, sistema imiscível.

Pérez *et al.* (2005) estudaram o sistema m-PELBD/PEBD e a partir dos resultados para a viscosidade e para sobreposição tempo temperatura, verificaram que as blendas são miscíveis no estado fundido para todas as composições analisadas, exceto para a concentração de 47,5% m-PELBD/52,5% PEBD. No que diz respeito às características reológicas das misturas, com um elevado teor de m-PELBD, observaram o deslocamento do início da instabilidade do tipo 'pele de tubarão' (sharkskin) para taxas de cisalhamento mais altas, a partir do aumento da concentração de PEBD. Com base em um modelo desenvolvido por Migler *et al.*, os autores concluíram que para a blenda 87,5% m-PELBD/12,5% PEBD o deslocamento do início da instabilidade foi provavelmente devido ao aumento de viscosidade elongacional, associado à presença de ramificações longas.

Mieda e Yamaguchi (2011) estudaram as propriedades reológicas e a instabilidade do fluxo para misturas binárias compostas por um polietileno de cadeia longa ramificada (B-PE) e um polietileno linear (L-PE). As misturas apresentaram instabilidades do tipo pele do tubarão em baixa tensão de cisalhamento quando comparadas com o L-PE puro. O fenômeno foi explicado pelo alto número de

Deborah para as misturas. Além disso, as blendas apresentaram fratura grosseira do fundido (GMF) em comparação com o B-PE. O aumento da tensão e o grande ângulo de entrada na entrada da matriz são os responsáveis pela fratura grosseira do fundido das blendas.

Chen *et al.* (2013) utilizaram o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). As blendas PEBD/PEUAPM e PELBD/PEUAPM foram preparadas em reômetro a 190 °C durante 10 minutos variando as composições (100/0; 90/10; 80/20; 70/30 e 60/40). Na preparação de todas as blendas, os polímeros foram estabilizados pela adição de 0,5% de antioxidante para prevenir a degradação termooxidativa. As caracterizações foram realizadas a partir do estudo reológico em regime oscilatório, análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dos resultados reológicos, observou-se que as blendas PEBD/PEUAPM são miscíveis no estado fundido. No entanto, as propriedades térmicas e morfológicas revelaram separação de fases devido às diferentes taxas de cristalização entre os dois polímeros. Já para as blendas PELBD/PEUAPM, as propriedades reológicas apresentaram um sistema com separação de micro fase parcial e os resultados de DSC e MEV foram de acordo com as propriedades reológicas, onde a separação de fases estava mais pronunciada nas blendas com maior teor de PELBD.

Hu *et al.* (2016) estudaram por reometria capilar as oscilações de pressão presentes durante a extrusão de polietileno linear de baixa densidade e de compósitos (PELBD/Nano tubos de Carbono e PELBD/Zeolite). A oscilação de pressão na entrada foi claramente observada durante o processo de extrusão, e foi possível correlacionar com as morfologias dos extrusados, que apresentaram a instabilidade do tipo stick-slip. Além disso, verificou-se que a instabilidade do fluxo foi deprimida pelo aumento da temperatura.

Seemork *et al.* (2018) analisaram por reometria capilar o impacto de diferentes métodos de mistura na instabilidade de fluxo de misturas binárias de polietileno linear de baixa densidade com diferentes pesos moleculares. Os polímeros foram misturados usando uma extrusora de parafuso único, uma extrusora de parafuso duplo e um misturador de parafuso duplo. O início da

instabilidade de fluxo mudou dependendo do método de mistura usado, mesmo que suas propriedades viscoelásticas lineares fossem quase idênticas. As blendas que foram submetidas a métodos de mistura com baixa capacidade de mistura exibem falhas na pele do tubarão em baixa tensão de cisalhamento, já aquelas blendas que foram submetidas a processo com alta capacidade de mistura apresentaram-se livres de instabilidades a baixas taxas de cisalhamento.

Liu *et al.* (2019) estudaram por reometria capilar e reometria de placas paralelas o comportamento reológico e as instabilidades de fluxo no sistema PEUAPM/PEAD/SiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram a presença de instabilidades do tipo sharkskin, stick-slip e GMF, e que a adição de SiO<sub>2</sub> retardou o aparecimento das instabilidades, para taxas de cisalhamento mais elevadas.

Os trabalhos da literatura reportam um crescente interesse no estudo do comportamento reológico e instabilidades de fluxo para polietilenos fundidos, no entanto, a grande quantidade de variáveis deste sistema, como por exemplo, taxa de cisalhamento, concentração, estrutura molecular dos polímeros, temperatura, deixa lacunas que foram exploradas por este trabalho.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

- Polietileno de alta densidade verde SHA7260 (PEAD), Ím Green®, fornecido pela Braskem, com densidade relativa de  $0,955 \text{ g/cm}^3$  e IF= 20g/10min. Este biopolietileno foi desenvolvido para o seguimento de injeção, contendo 94% no mínimo de carbono renovável, determinado conforme ASTM D6866. Dados obtidos a partir da ficha técnica, a qual se encontra no Anexo A.
- Polietileno linear de baixa densidade verde SLL318 (PELBD), Ím Green®, fornecido pela Braskem, com densidade relativa de  $0,918 \text{ g/cm}^3$  e IF = 2,7 g/10min e copolímero de buteno-1. Este biopolietileno foi desenvolvido para aplicação em extrusão de filmes, contendo 87% no mínimo de carbono renovável, determinado conforme ASTM D6866. Dados obtidos a partir da ficha técnica, a qual se encontra no Anexo B.

### **3.2 Métodos**

#### **3.2.1 Obtenção das blendas de biopolietilenos PEAD/PELBD**

As misturas do PEAD com o PELBD foram realizadas em várias concentrações (Tabela 1) em uma extrusora dupla-rosca corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. As condições de processamento para todas as blendas, inclusive para os polímeros puros, foram: taxa de alimentação dos materiais na extrusora de 5 kg/h, velocidade das roscas de 250 rpm, perfil de temperatura em todas as zonas da extrusora de 200°C e rosca configurada para misturas com elementos dispersivos e distributivos, conforme

esquema da Figura 25. Este material foi granulado em um picotador acoplado na própria extrusora. Para efeito comparativo os polímeros PEAD e o PELBD, foram processados nas mesmas condições das misturas de PEAD/PELBD.

*Tabela 1. Composições das blendas de biopolietilenos PEAD/PELBD.*

COMPOSIÇÃO	PEAD(%)	PELBD(%)
PEAD(100)	100	0
PEAD/PELBD (90/10)	90	10
PEAD/PELBD (80/20)	80	20
PEAD/PELBD (70/30)	70	30
PEAD/PELBD (60/40)	60	40
PEAD/PELBD (50/50)	50	50
PEAD/PELBD (40/60)	40	60
PEAD/PELBD (30/70)	30	70
PEAD/PELBD (20/80)	20	80
PEAD/PELBD (10/90)	10	90
PELBD(100)	0	100

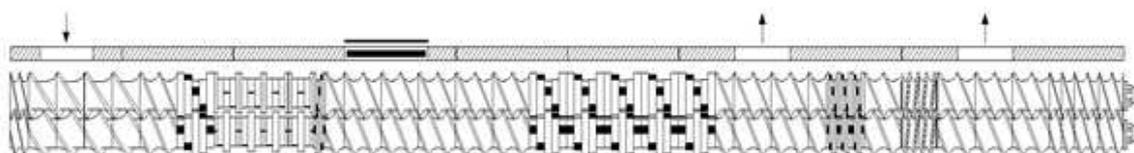


Figura 25. Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.

### 3.2.2 Estudo Reológico

### **3.2.2.1 Comportamento em Regime Permanente e Oscilatório (Em baixas taxas de cisalhamento)**

O comportamento reológico dos polímeros PEAD e PELBD e das blendas PEAD/PELBD no regime permanente de cisalhamento em baixas taxas de deformação (cisalhamento) foi avaliado por meio em um reômetro Physica MCR301 da Anton Paar (50N), sob atmosfera de ar. A geometria de ensaio foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e distância entre placas (gap) de 1mm, sendo o intervalo de taxa de cisalhamento avaliado entre 0,01 e 10 s<sup>-1</sup>. No modo oscilatório o comportamento viscoelástico dos polímeros e das blendas foi avaliado em frequências de oscilação de 0,1 a 600 rad/s, com amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear, em que a deformação utilizada para todas as amostras foi determinada com temperatura de 200°C. O espectro de relaxação foi obtido usando o software Rheoplus da Anton Paar.

### **3.2.2.2 Comportamento em Reômetro Capilar (Em altas taxas de cisalhamento)**

Os ensaios de reometria capilar foram utilizados para avaliar o comportamento reológico dos polímeros PEAD e PELBD e das blendas PEAD/PELBD em altas taxas de deformação (cisalhamento). Os ensaios foram realizados em um Reômetro Capilar SR20 da CEAST, em temperatura de 200 °C, capilar (L/D=30) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm, e taxa de cisalhamento variando de 100 a 3000 s<sup>-1</sup>. Para cada taxa de deformação os extrudados foram resfriados rapidamente em água gelada e posteriormente fotografados para avaliar os efeitos das composições na instabilidade do fluxo das blendas. Foram realizados também ensaios com os capilares com razão L/D igual a 5 e a 20, afim de aplicar a correção de Bagley e avaliar possíveis efeitos na entrada do capilar.

### **3.2.3 Microscopia Ótica (MO)**

As análises por MO dos polímeros PEAD e PELBD e das blendas PEAD/PELBD, em cada taxa de deformação utilizada no reômetro capilar, foram

realizadas com o auxílio de um microscópio ótico OPTON/3584. Por meio do programa ISCapture, foram realizadas as medidas dos diâmetros dos extrudados, e o inchamento do extrudado (B) foi calculado a partir da razão entre o diâmetro do extrudado ( $D_{ext}$ ) com o diâmetro do capilar ( $D_{cap}$ ), de acordo com a equação 1. A medida do diâmetro do extrudado dos polímeros PEAD e PELBD e das blendas PEAD/PELBD, foi realizada na saída do capilar após a solidificação rápida do extrudado em água gelada, portanto, nas medidas não foram considerados os efeitos da contração provenientes da cristalização dos polímeros e da gravidade.

$$B = \frac{D_{ext}}{D_{cap}} \quad (6)$$

Onde:

B= inchamento do extrudado;

$D_{ext}$  = diâmetro do extrudado;

$D_{cap}$  = diâmetro do capilar

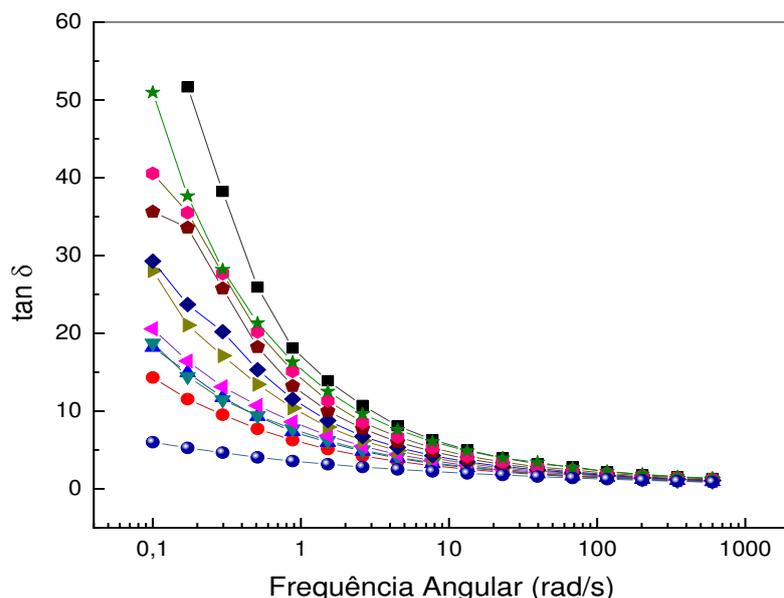
### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A caracterização superficial das instabilidades de fluxo foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura SSX 550 Superscan da SHIMADZU com a voltagem no filamento de 15 kV. Antes das análises por MEV, as amostras foram recobertas com ouro usando um QUICK COATER SC-701 da SANYU ELECTRON.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Comportamento Reológico do PEAD, PELBD e das Blendas PEAD/PELBD em Baixas Taxas de Cisalhamento

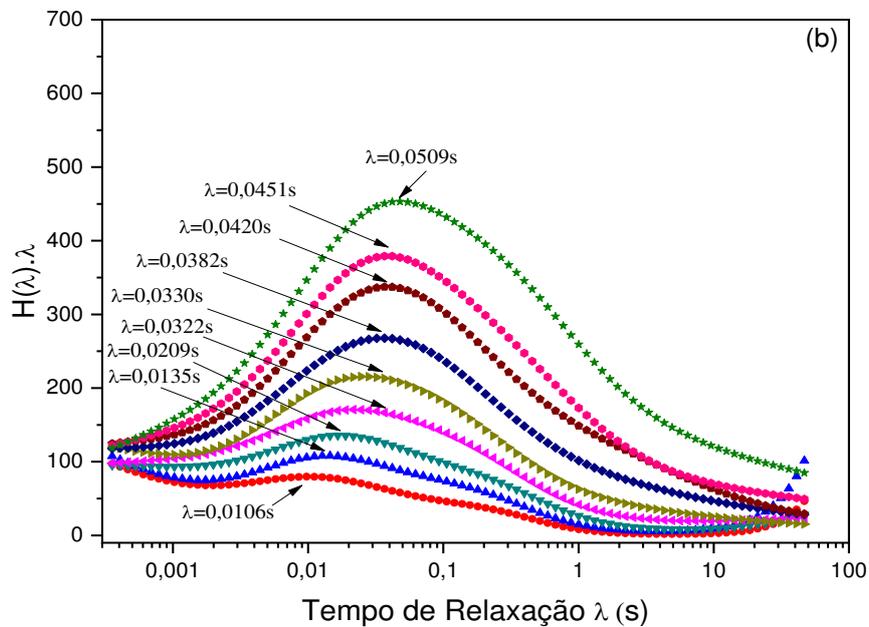
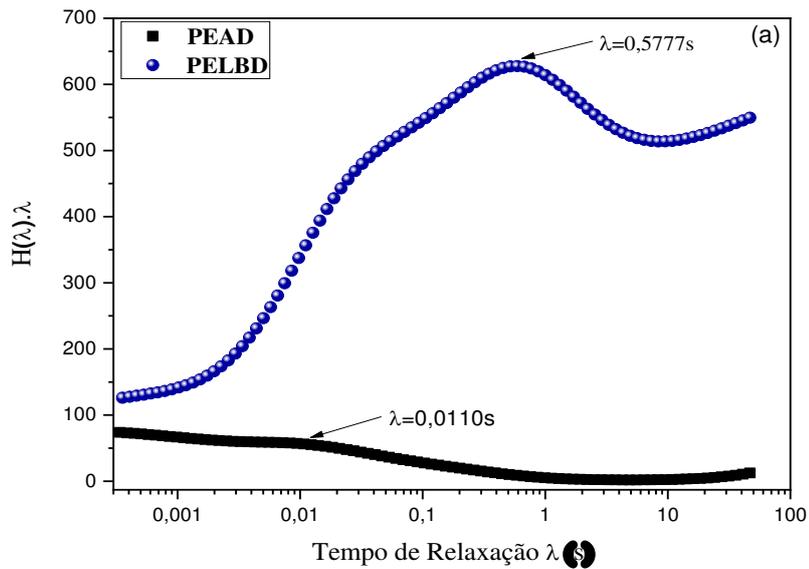
A Figura 26 apresenta as curvas do coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ) em função da frequência, para os biopolímeros (PEAD e PELBD) e suas blendas. O coeficiente de amortecimento ( $\tan\delta$ ), é obtido pela razão entre o módulo de perda ( $G''$ ) que representa o comportamento viscoso e o módulo de armazenamento ( $G'$ ) que representa o comportamento elástico, os gráfico para  $G'$  e  $G''$  encontram-se no apêndice A. Valores elevados de  $\tan\delta$  em baixas frequências ( $<1$  rad/s) indicam que o material polimérico tem comportamento predominantemente viscoso, enquanto que se os valores de  $\tan\delta$  tenderem a zero, o comportamento é predominante elástico (Chen *et al.*, 2013). Observa-se na Figura 26 que o PELBD apresenta um menor valor de  $\tan\delta$  e uma menor dependência da frequência (baixas frequências), indicando comportamento predominante elástico. A independência do  $\tan\delta$  da frequência também tem sido atribuída ao elevado grau de emaranhamento das cadeias do polímero (Chen *et al.*, 2013). É importante destacar que o PELBD apresenta ramificações do tipo buteno-1 e tem menor índice de fluidez e, por conseguinte, maior peso molecular do que o PEAD, portanto, implicando em maior grau de emaranhados moleculares. Para as blendas, observa-se que o aumento do teor de PELBD diminui os valores de  $\tan\delta$  em baixas frequências, indicando um aumento na elasticidade das mesmas, o que pode ser atribuído a presença do PELBD. Percebe-se que para o PEAD os valores de  $\tan\delta$  são elevados, indicando que o seu comportamento é predominantemente viscoso.



(■) PEAD; (●) PEAD/PELBD (10/90); (▲) PEAD/PELBD (20/80); (▼) PEAD/PELBD (30/70); (◀) PEAD/PELBD (40/60); (▶) PEAD/PELBD (50/50); (◆) PEAD/PELBD (60/40); (⬢) PEAD/PELBD (70/30); (◈) PEAD/PELBD (80/20); (★) PEAD/PELBD (90/10); (●) PELBD.

Figura 26. Coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da frequência angular para os polietilenos PEAD e PELBD e suas blendas.

Como pode ser observado acima no gráfico de  $\tan \delta$  (Figura 26), o PELBD apresenta maior elasticidade, logo se espera que o tempo de relaxação desse polímero e suas blendas sejam superiores ao PEAD, isso pode estar relacionado ao peso molecular, a presença de ramificações do tipo buteno-1 do PELBD e aumento de emaranhados. A Figura 27(a) e (b) mostra o espectro de relaxação ( $H(\lambda)\lambda$ ) em função do tempo de relaxação ( $\lambda$ ) para os biopolietilenos puros e suas blendas, respectivamente. Na Figura 27(a) observou-se que os polímeros estudados apresentaram tempos de relaxação distintos devido às suas diferentes estruturas moleculares, sendo os valores de pico do PEAD em 0,011s e 0,5777s para PELBD. Na Figura 27(b), com o aumento da concentração de PELBD nas blendas, pode-se observar um aumento no tempo de relaxação o que está relacionado à diminuição da mobilidade das cadeias, provavelmente pelo aumento do grau de emaranhados, provocado pelo polímero de maior peso molecular.

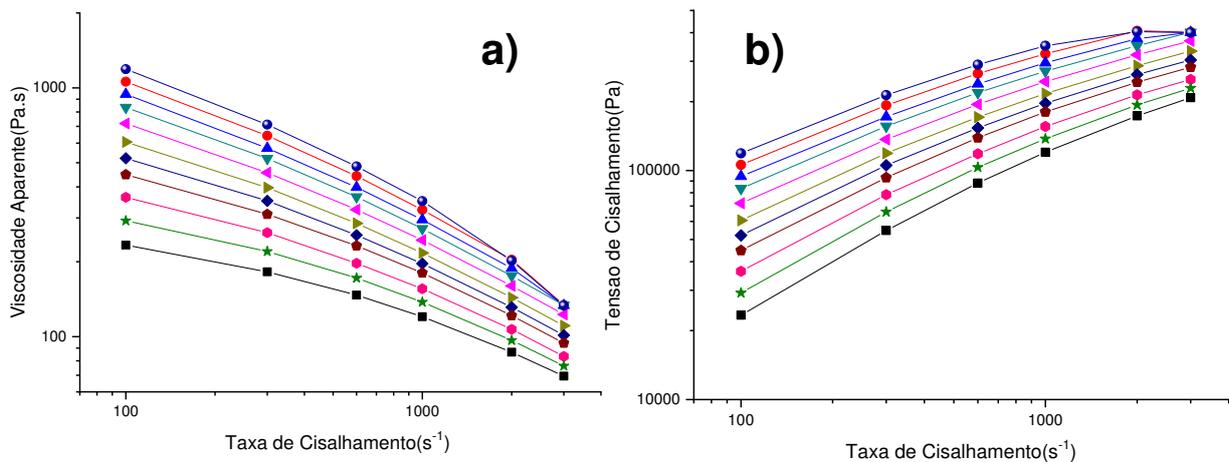


(■) PEAD; (●) PEAD/PELBD (10/90); (▲) PEAD/PELBD (20/80); (▼) PEAD/PELBD (30/70); (◀) PEAD/PELBD (40/60); (▶) PEAD/PELBD (50/50); (◆) PEAD/PELBD (60/40); (◼) PEAD/PELBD (70/30); (◈) PEAD/PELBD (80/20); (★) PEAD/PELBD (90/10); (●) PELBD.

Figura 27. Espectro de Relaxação a) Polímeros puros (PEAD e PELBD) b) Blendas PEAD/PELBD.

## **4.2 Comportamento Reológico do PEAD, PELBD e das Blendas PEAD/PELBD em Altas Taxas de Cisalhamento**

Com os resultados do reômetro capilar foi possível analisar o comportamento da viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento (Figura 28(a)) e das curvas de fluxo (Figura 28(b)) dos polímeros puros e das blendas. Os resultados para a viscosidade aparente mostraram que as blendas seguem a regra das misturas diretas, ou seja, apresentam-se entre os polímeros puros, tendendo a se aproximar a altas taxas de cisalhamento, o que pode estar relacionado à maior orientação das estruturas no sentido do fluxo e/ou ao aumento da temperatura devido à dissipação viscosa gerada pelo atrito entre os polímeros e a parede do capilar. Segundo Becker *et al.* (2002) a semelhança nas curvas de viscosidade para amostras com diferentes índices de fluidez e massa molar, pode ser atribuída à influência que cada parâmetro estrutural exerce na viscosidade do fundido. Já as curvas de fluxo foram elaboradas para avaliar os comportamentos dos polímeros e das blendas em condições de processo (injeção e extrusão), ilustrado na (Figura 28(b)). Como esperado os resultados demonstraram que os polímeros e as blendas se comportam como um fluido não newtoniano com característica pseudoplástica, ou seja, a tensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento de forma não-linear.



(■) PEAD; (●) PEAD/PELBD (10/90); (▲) PEAD/PELBD (20/80); (▼) PEAD/PELBD (30/70); (◄) PEAD/PELBD (40/60); (►) PEAD/PELBD (50/50); (◆) PEAD/PELBD (60/40); (⬠) PEAD/PELBD (70/30); (⬡) PEAD/PELBD (80/20); (★) PEAD/PELBD (90/10); (●) PELBD.

Figura 28. a) Curvas de viscosidade do PEAD do PELBD e das blendas PEAD/PELBD. b) Curvas de fluxo do PEAD do PELBD e das blendas PEAD/PELBD.

#### 4.2.1 Correção de *Weissenberg-Rabinowitsch*

Para a realização da correção de *Weissenberg-Rabinowitsch* precisa-se inicialmente determinar o índice de potência “n” usando o modelo da potência de *Ostwald-de-Waele* (Equação 1) a partir da linearização do gráfico do log da tensão de cisalhamento versus o log da taxa de cisalhamento (Figura 28(b)), a linearização encontra-se no Apêndice B. Os valores de n encontram-se na Tabela 2 e Figura 29, como se pode observar, o valor de n para o PEAD é maior do que o PELBD, indicando que o PELBD é mais pseudoplástico. Para as blendas, o valor de n diminui com o aumento na concentração de polietileno linear de baixa densidade (PELBD), ou seja, as viscosidades das blendas ficaram mais sensíveis à taxa de cisalhamento, o que é importante para o processamento destas misturas.

Os valores de n também servem para corrigir o perfil de velocidade que o fluido está durante o escoamento, como pode ser ilustrado na Figura 8, quanto mais próximo de 1, mais próximo de um perfil parabólico, que é a forma do perfil de

velocidades para um fluido newtoniano, e menor será a correção, ou seja, quanto menor o valor do índice de potência, maior vai ser a diferença da taxa de cisalhamento obtida no equipamento para a verdadeira, e conseqüentemente maior será a diferença entre a viscosidade real da viscosidade aparente. Os valores encontrados são compatíveis aqueles relatados para o PE  $0.3 < n < 0.6$  (Vlachopoulos e Strutt, 2003).

Na Tabela 2 e Figura 29 encontram-se os valores do índice de consistência (K) em função da concentração de PEAD. O valor de K tem relação com a viscosidade, portanto, observa-se que o valor de K foi quase 20 vezes maior para o PELBD em relação ao PEAD, isto é devido o PELBD ter maior peso molecular. Como esperado, as blendas apresentaram valores intermediários aos dois polímeros. O ajuste dos dados experimentais com o modelo da potência de *Ostwald-de-Waele* (Equação 1) apresentou boa correlação ( $R^2$ ) próximo da unidade.

*Tabela 2. Valores de n, K e R<sup>2</sup> obtidos para os polímeros puros e para as blendas.*

<b>Composição</b>	<b>Índice de Potência n</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>PEAD(100)</b>	0,642	1328	0,98805
<b>PEAD/PELBD (90/10)</b>	0,603	1994	0,95346
<b>PEAD/PELBD (80/20)</b>	0,565	2940	0,97573
<b>PEAD/PELBD (70/30)</b>	0,540	4060	0,98583
<b>PEAD/PELBD (60/40)</b>	0,516	5257	0,98728
<b>PEAD/PELBD (50/50)</b>	0,497	6623	0,98671
<b>PEAD/PELBD (40/60)</b>	0,478	8543	0,98584
<b>PEAD/PELBD (30/70)</b>	0,459	10853	0,98543
<b>PEAD/PELBD (20/80)</b>	0,431	14095	0,98571
<b>PEAD/PELBD (10/90)</b>	0,404	18273	0,98623
<b>PELBD(100)</b>	0,364	25166	0,92276

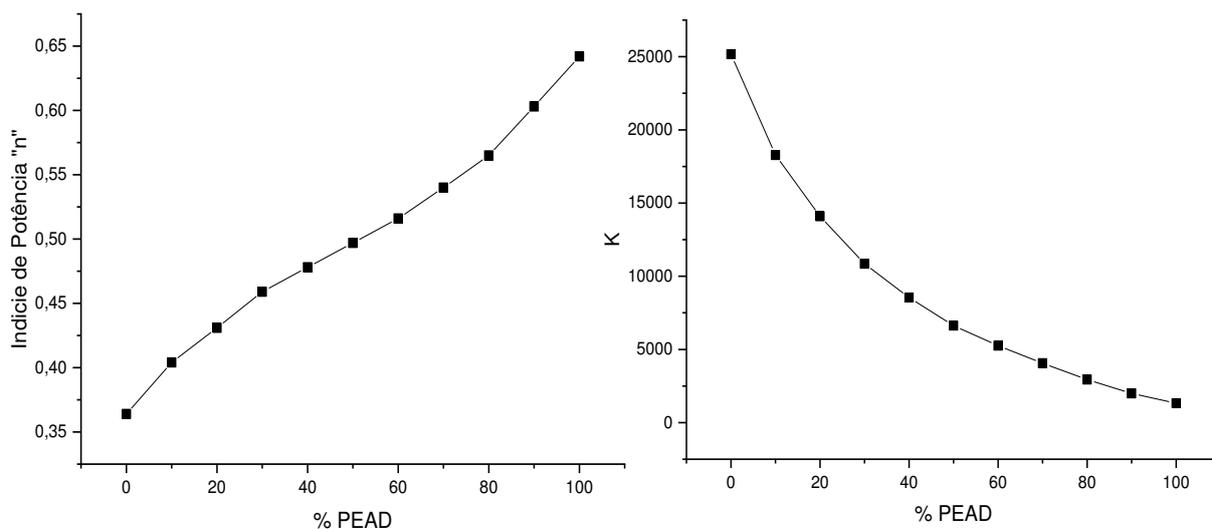


Figura 29. Índice de potência (n) e Índice de consistência (K) em função da concentração de PEAD.

Na Figura 30 observa-se a comparação, para os polímeros PEAD e PELBD, da viscosidade em função das taxas de cisalhamento aparente e corrigidas, obtidas a partir de um reômetro capilar de acordo com a correção de *Weissenberg-Rabinowitsch*. Percebe-se para a taxa de cisalhamento, que a diferença entre a aparente e a corrigida pode chegar a 43% para o caso do PELBD e 13% para o PEAD. Estas diferenças são importantes considerar, pois refletem diretamente na viscosidade e, por conseguinte, no processamento dos polímeros. Em relação as blendas as viscosidades corrigidas apresentaram valores entre os dois polímeros puros e proporcionais ao valor do índice de potência, os resultados encontram-se no Apêndice C.

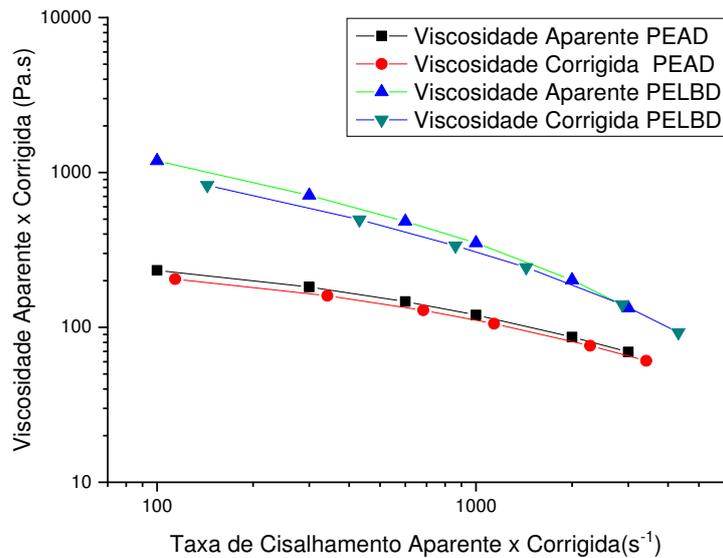


Figura 30. Comparação entre a viscosidade aparente e corrigida (Weissenberg-Rabinowitsch).

#### 4.1.2 Correção de Bagley

A correção de Bagley é usada para eliminar possíveis efeitos, como por exemplo, queda de pressão na entrada do capilar (Rudolph e Osswald, 2014). Para realizar a correção inicialmente foram construídos gráficos de  $\Delta P$  em função de  $L/D$  (razão entre comprimento e diâmetro do capilar), a fim de determinar o valor de  $e$ , ou seja, onde o  $\Delta P$  for igual à zero. Os gráficos se encontram no apêndice D e os valores na Tabela 3. Espera-se que na medida em que a taxa de cisalhamento aumenta o valor de  $e$  se torne cada vez mais negativo, como esse valor é usado para a correção, indica que quanto maior a taxa de cisalhamento menor é o tamanho necessário do capilar para se obter um fluxo totalmente desenvolvido.

Tabela 3. Valores obtidos para  $e$ , a partir da linearização do gráfico de  $\Delta P$  versus  $L/D$ .

Composições	Valores de “e”						
	100s <sup>-1</sup>	300s <sup>-1</sup>	600s <sup>-1</sup>	1000s <sup>-1</sup>	2000s <sup>-1</sup>	5000s <sup>-1</sup>	10000s <sup>-1</sup>
<b>PEAD(100)</b>	3,4555	2,1304	1,2486	0,5795	0,0552	-0,9596	-1,8307
<b>PEAD/PELBD (90/10)</b>	0,6401	-0,283	-0,5642	-0,524	-0,880	-1,4825	-2,1634
<b>PEAD/PELBD (80/20)</b>	-0,3714	-0,420	-0,7267	-0,967	-1,414	-1,9593	-2,6098
<b>PEAD/PELBD (70/30)</b>	0,8254	0,3464	-0,1022	-0,207	-0,648	-1,4580	-2,4761
<b>PEAD/PELBD (60/40)</b>	-0,2706	-0,543	-0,8209	-0,996	-1,319	-1,9997	-3,2395
<b>PEAD/PELBD (50/50)</b>	-0,2246	-0,563	-0,8539	-1,155	-1,541	-2,3296	4,4328
<b>PEAD/PELBD (40/60)</b>	-0,3981	-0,599	-0,8533	-1,006	-1,395	-2,1473	-4,3408
<b>PEAD/PELBD (30/70)</b>	-1,0062	-1,212	-1,2743	-1,338	-1,758	-4,8859	-4,4501
<b>PEAD/PELBD (20/80)</b>	-0,6304	-0,862	-1,032	-1,174	-1,720	-5,5820	-3,7749
<b>PEAD/PELBD (10/90)</b>	-0,4652	-0,769	-0,9132	-1,259	-1,844	-3,8050	-5,4910
<b>PELBD(100)</b>	-0,6167	-0,856	-1,1136	-1,484	-2,328	-3,3865	-4,7961

Como pode ser visto na Tabela 3, alguns valores de  $e$  são positivos, isso é um erro que poderia ser resolvido a partir do uso de um capilar com  $L/D$  igual a zero, pois a queda de pressão medida com este capilar é comparável aquela medida com capilares longos (Aho e Syrjala, 2006). Como não tinha disponível esse capilar, usou-se o capilar com  $L/D$  igual a 5 e 20 para a realização da correção de Bagley. O capilar com ( $L/D=30$ ) foi usado para comparar com os resultados da correção e confirmar a teoria presente na literatura que preconiza que em capilares longos os efeitos de entradas são desprezíveis (Bretas, 2005). Na Figura 31 e 32 apresentam-se os gráficos para os polímeros PEAD e PELBD e para as blendas PEAD/PELBD onde se faz uma comparação da viscosidade medida no capilar com os valores da viscosidade corrigida por Bagley, para os capilares de  $L/D=5$  e  $L/D=20$  respectivamente. Na figura 33 tem uma comparação da viscosidade obtida pelo reometro capilar, pela correção de Bagley, e usando a apenas a correção de Weissenberg-Rabinowitsch.

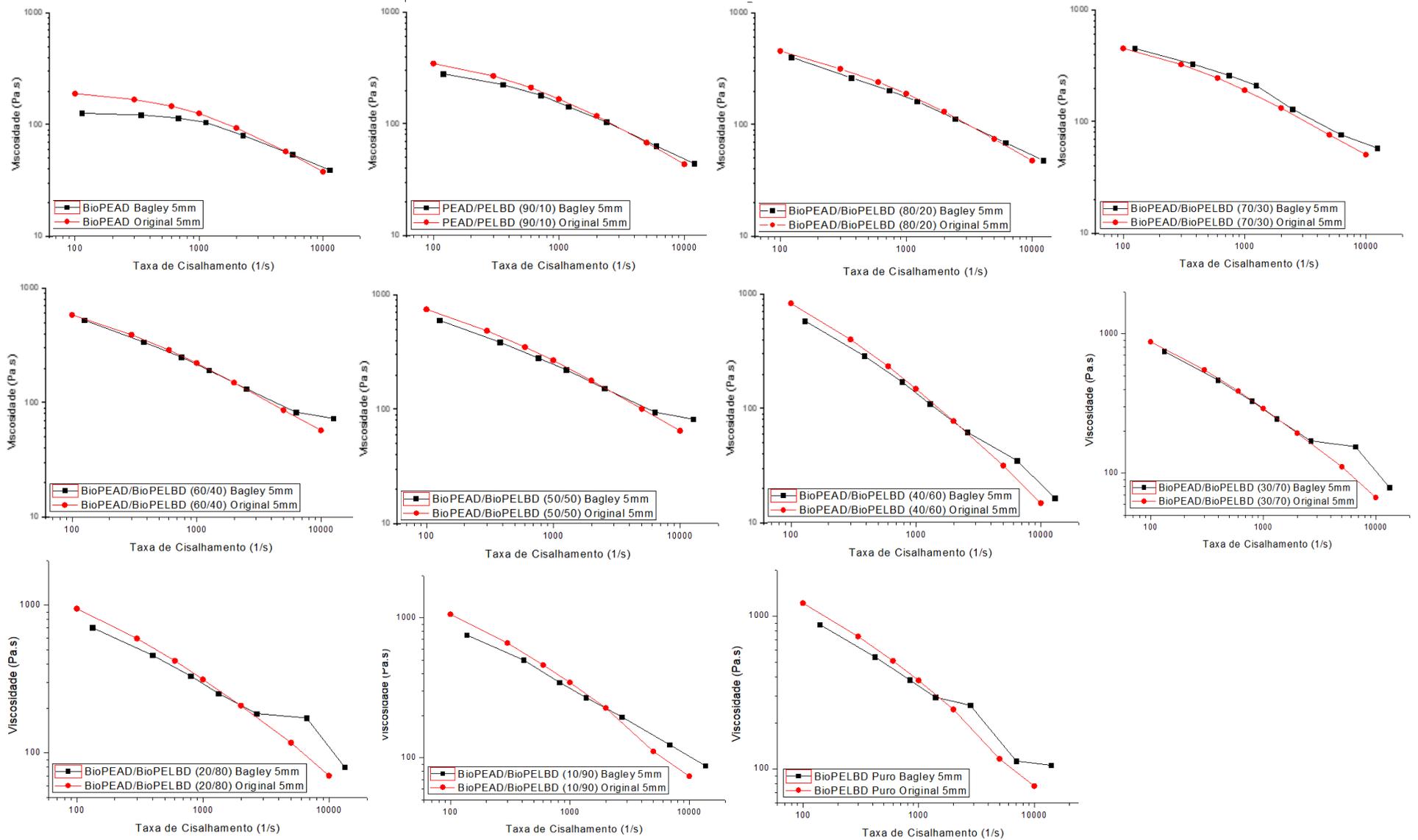


Figura 31. Comparação da viscosidade encontrada no capilar e após a correção de Bagley para o capilar com L/D=5.

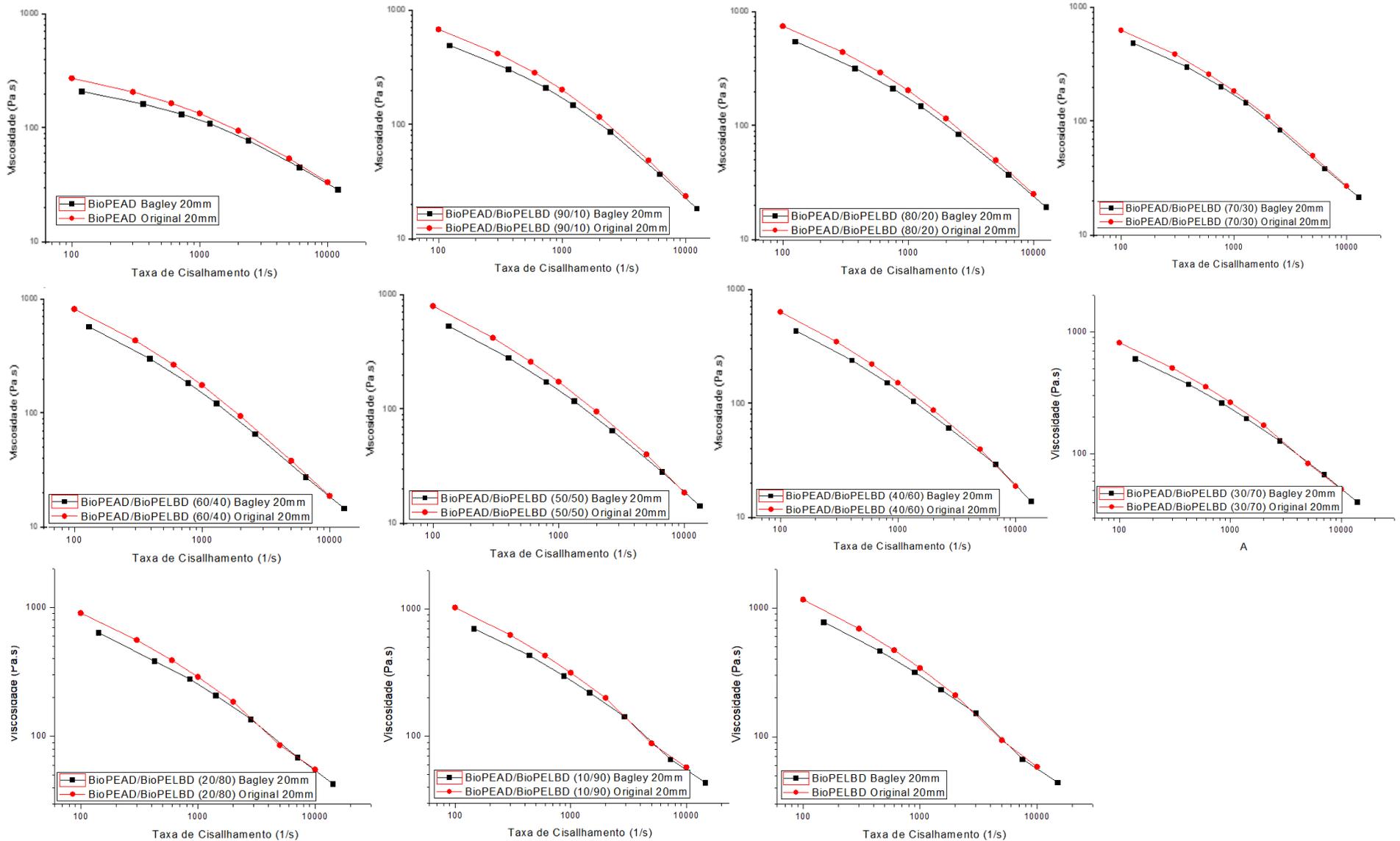


Figura 32. Comparação da viscosidade encontrada no capilar e após a correção de Bagley para o capilar com  $L/D=20$ .

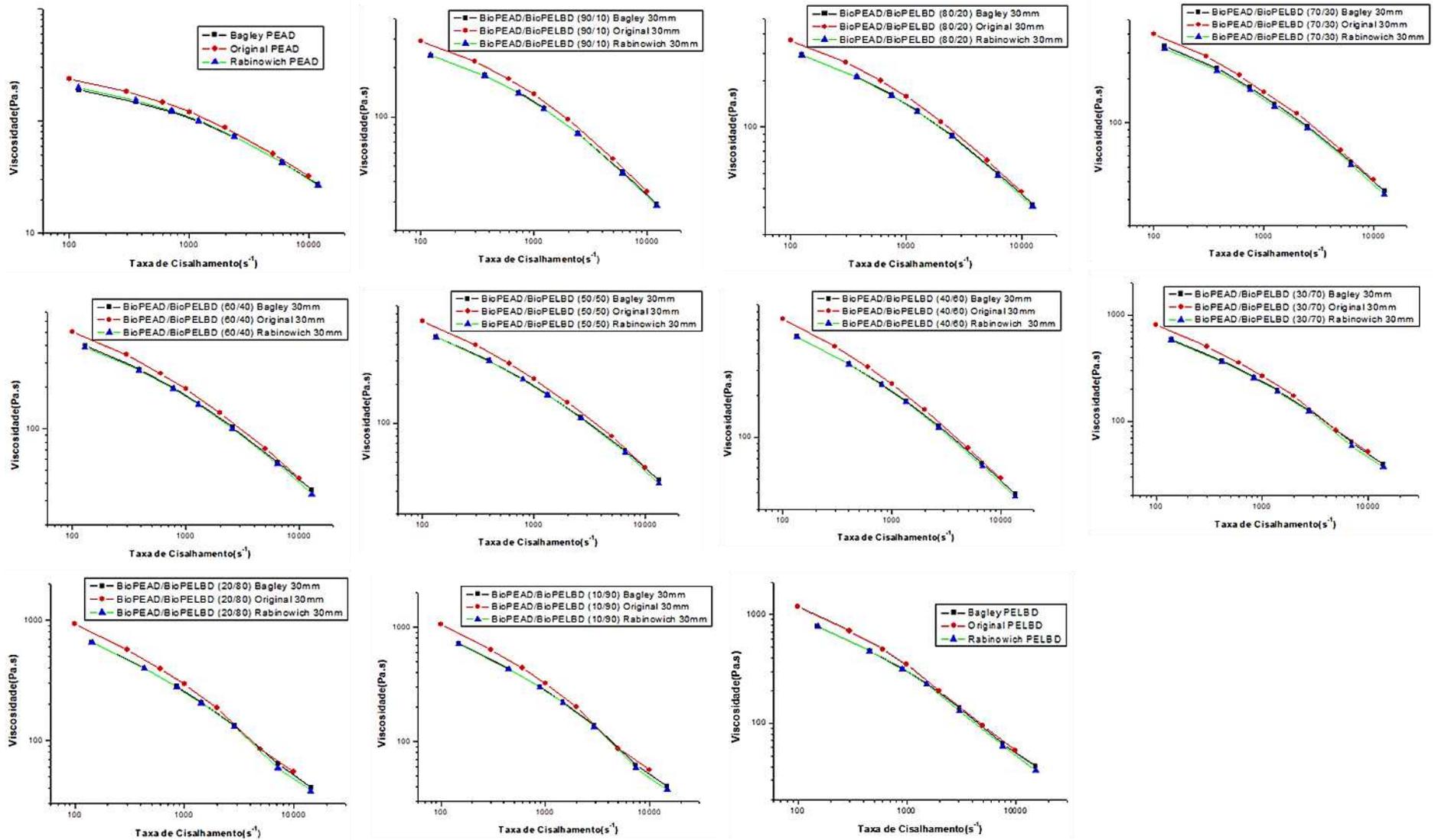


Figura 33. Comparação entre a Viscosidade Aparente e a viscosidade obtidas por Bagley e Rabinowitch.

Como pode ser observada nas Figuras 31 e 32, a correção de Bagley causa uma redução significativa na viscosidade em comparação a inicial obtida por reometria capilar, no entanto verificou-se que para o capilar com  $L/D= 5$  a taxas mais elevadas, o modelo apresenta uma falha e os valores da correção apresentam-se superiores aos observados no capilar, isso pode estar relacionado ao fato de que em altas taxas de cisalhamento a influência do efeito dissipação viscosa é mais acentuado como relatou Ansari, Zisis, *et al.* (2012) trabalhando com PELBD a taxas de cisalhamento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . No capilar com  $L/D= 20$  apesar dos valores para a viscosidade corrigida por Bagley não sobrepõem aquelas observadas no capilar, percebe-se que as curvas se aproximam bastante, mais um indicio da dissipação viscosa que ocorre a altas taxas de cisalhamento, e não são considerados pelo modelo na realização da correção.

A partir da figura 33 pode-se constatar o que a literatura considera sobre a correção de Bagley, que a mesma não apresenta efeito em capilares com  $L/D$  maior ou igual a 30, pois os efeitos da queda de pressão são depressíveis, é possível notar a partir dos gráficos que a correção por Weissenberg-Rabinowitsch, sobrepõe os valores obtidos pela correção de Bagley, sendo necessário então para capilares longos realizar apenas a correção de Weissenberg-Rabinowitsch (Bretas, 2005).

## **4.2 Inchamento do Extrudado e Instabilidades de Fluxo**

### **4.2.1 Microscopia Óptica (MO)**

As micrografias ópticas foram realizadas com o intuito de avaliar a presença das instabilidades de fluxo em relação à taxa de cisalhamento e concentração de PELBD. Verifica-se na figura 34 que até as blendas com concentrações iguais (1:1) de PEAD e PELBD não é possível notar instabilidades no sistema, e os extrudados se apresentam com um aspecto liso, no entanto pode-se observar uma linha de fluxo durante toda a sua extensão, linha essa que provavelmente possa ser causada

durante a entrada do fluido no capilar, e indica a presença de vórtices nos cantos do capilar, essas linhas não foram relatadas em outros trabalhos, então a sua origem a partir dos vórtices é apenas uma hipótese que requer mais análises.

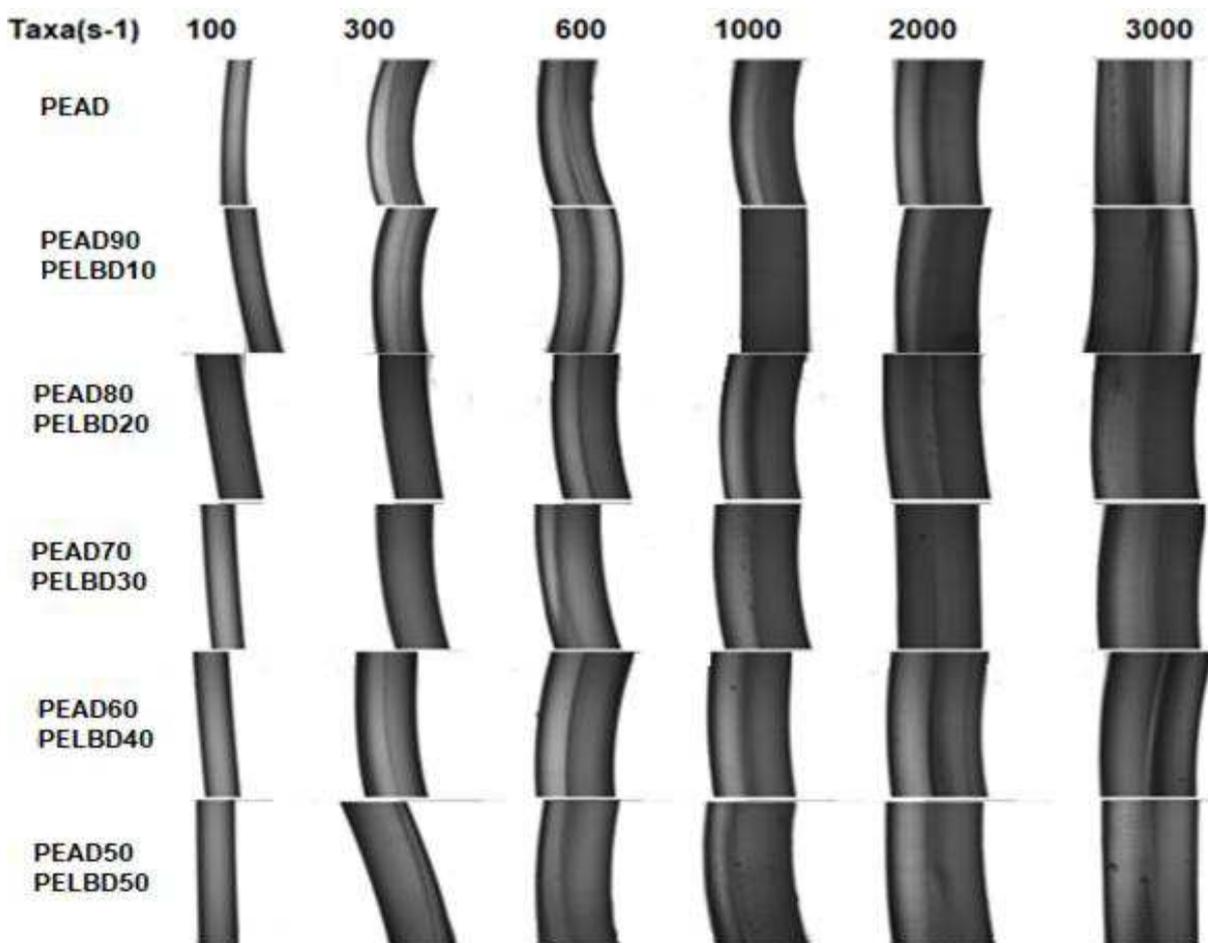


Figura 34. Microscopias Ópticas dos extrudados com ampliação de 4X.

Na Figura 35 pode ser observar que as instabilidades são predominantemente do tipo *sharkskin* (em destaque vermelho), e que a partir do momento em que se acrescenta PELBD no sistema ocorre um aumento da severidade e ampliação das instabilidades para taxas menores. Pode ser observada também, para o PELBD puro e para a blenda com 90% de PELBD, a presença da instabilidade do tipo gruda-desliza (em destaque azul) nas taxas de 2000s<sup>-1</sup> e 3000s<sup>-1</sup> respectivamente, e nota-se que para o polímero puro a instabilidade apareceu em uma taxa menor. Para o PELBD puro a uma taxa de 3000 s<sup>-1</sup> a aparência do extrudado é o denominado de superfluxo (em destaque verde), que aparenta o aspecto de liso, no

entanto ocorre a tensões elevadas, após o gruda-desliza assim como ilustrado na figura 18

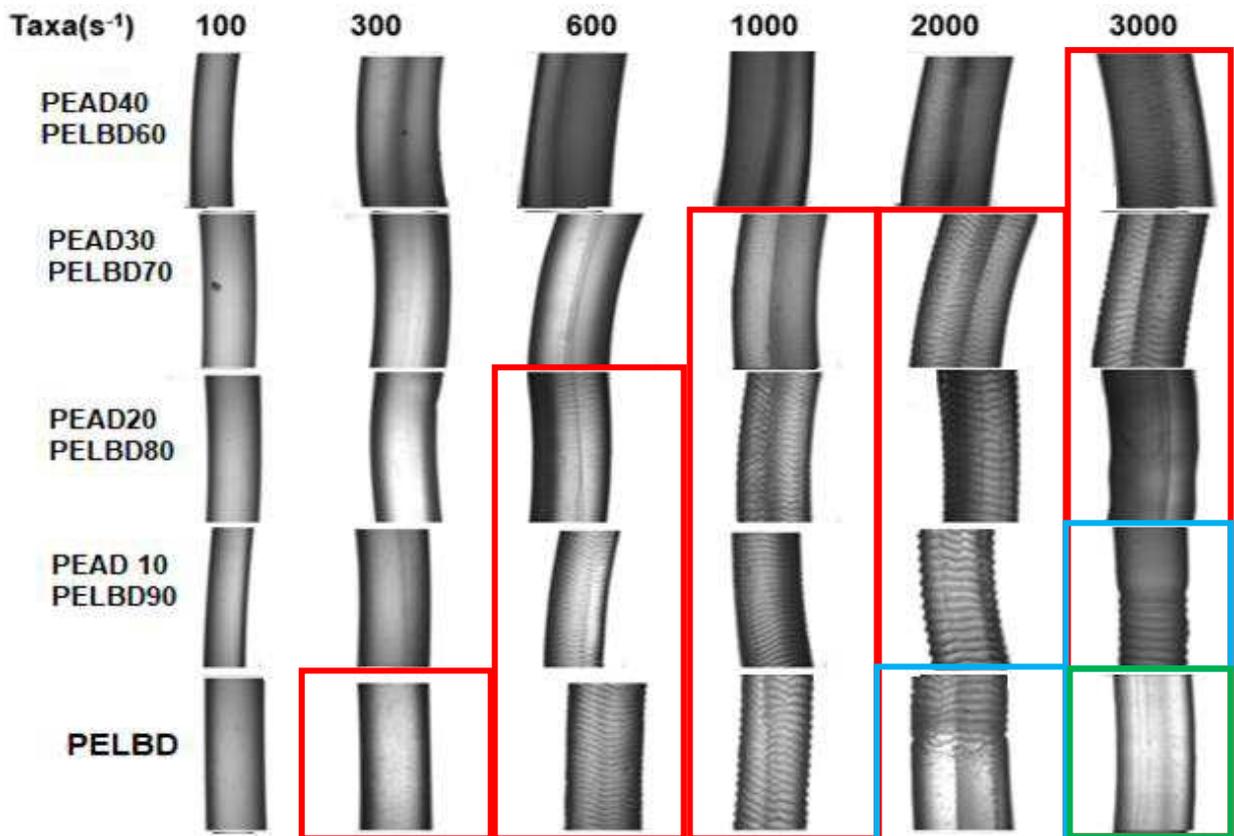


Figura 35. Microscopias Ópticas dos extrudados com ampliação de 4x.

É possível notar também que ocorreram para o PELBD puro e para a blenda PEAD/PELBD (10/90), a instabilidade do tipo gruda-desliza, na taxa de cisalhamento de 2000 s<sup>-1</sup> e 3000 s<sup>-1</sup> respectivamente, esse tipo de instabilidade é caracterizado pela variação de pressão na entrada do capilar (Hu *et al.*, 2016), essas variações foram detectados e o gráfico se encontra na figura 36.

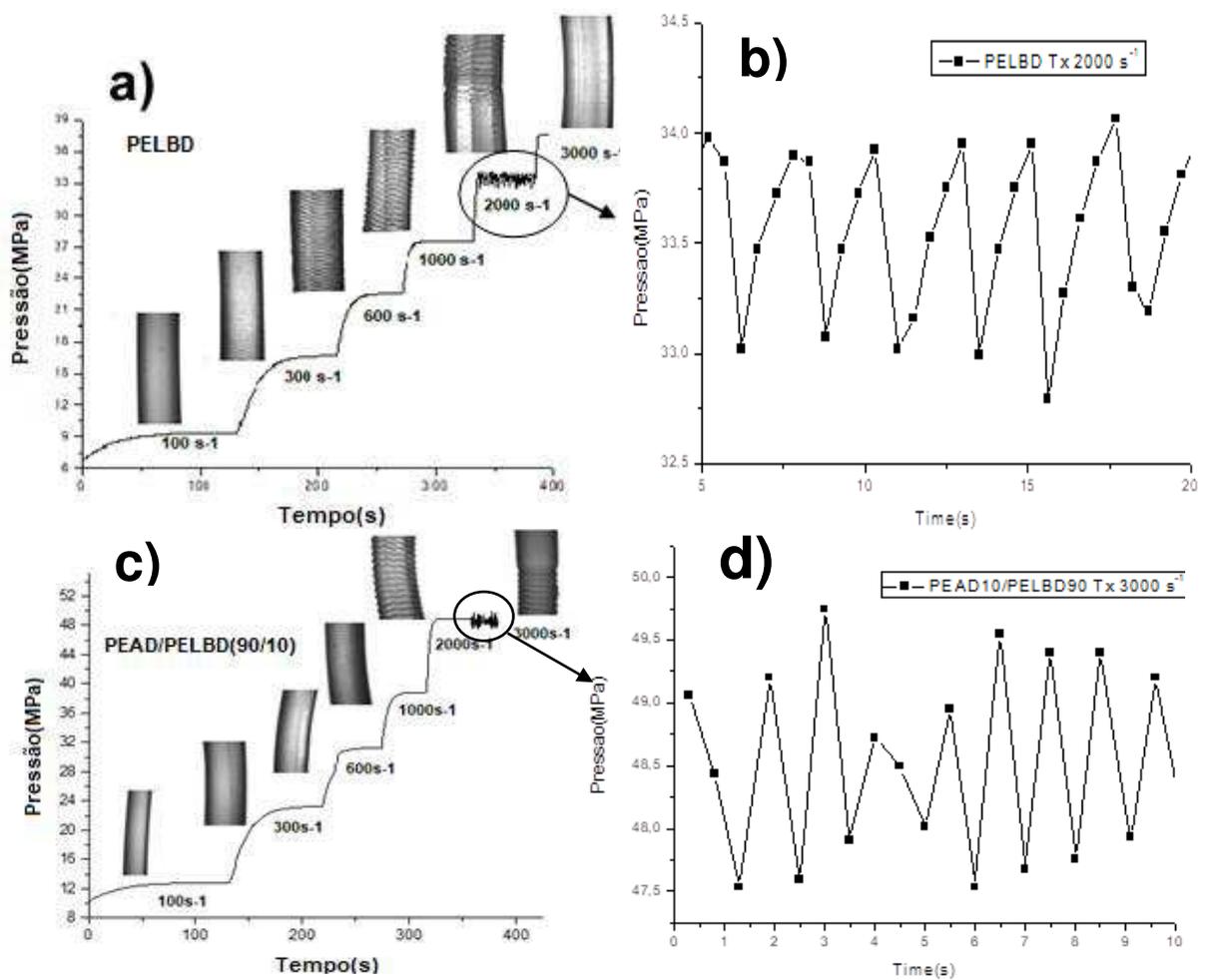


Figura 36. Gráfico da variação de pressão em função do tempo durante a ocorrência do defeito do tipo gruda-desliza.

As micrografias ópticas também foram usadas para tentar prever o inchamento do extrudado (B). Foram realizadas medidas da secção transversal, durante toda a extensão do extrudado e os resultados podem ser encontrados na tabela 4.

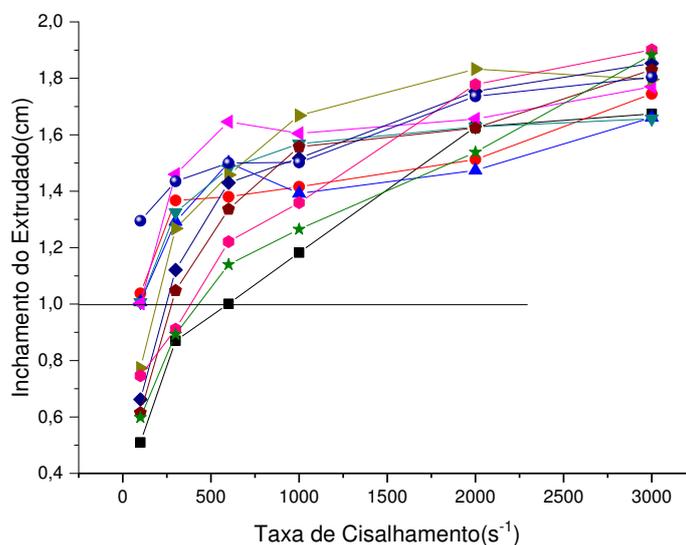
Tabela 4. Valores para o Inchamento do Extrudado (B), medidos por MO.

<b>INCHAMENTO DO EXTRUDADO B (cm)</b>						
<b>Composições / Taxa(s<sup>-1</sup>)</b>	<b>100</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>1000</b>	<b>2000</b>	<b>3000</b>
<b>PEAD 100</b>	0,510	0,870	1,001	1,182	1,628	1,674
<b>PEAD/PELBD (90/10)</b>	0,598	0,893	1,140	1,265	1,538	1,883
<b>PEAD/PELBD (80/20)</b>	0,746	0,911	1,221	1,359	1,778	1,901
<b>PEAD/PELBD (70/30)</b>	0,615	1,048	1,336	1,557	1,624	1,830
<b>PEAD/PELBD (60/40)</b>	0,662	1,121	1,430	1,517	1,754	1,853
<b>PEAD/PELBD (50/50)</b>	0,773	1,268	1,458	1,668	1,833	1,796*
<b>PEAD/PELBD (40/60)</b>	1,002	1,460	1,646	1,605	1,656*	1,770*
<b>PEAD/PELBD (30/70)</b>	1,006	1,325	1,481	1,568*	1,628*	1,657*
<b>PEAD/PELBD (20/80)</b>	1,007	1,292	1,501	1,392*	1,474*	1,661*
<b>PEAD/PELBD (10/90)</b>	1,038	1,367	1,380*	1,416*	1,512*	1,745*
<b>PELBD 100</b>	1,295	1,435	1,500*	1,502*	1,736*	1,804*

\* Início das instabilidades

Pode se verificar a partir dos valores da Tabela 4 e as imagens de M.O nas Figuras 34 e 35, que o PELBD apresenta maior inchamento do extrudado do que o PEAD, em todas as taxas de deformação medidas, isto ocorre devido ao PELBD ser mais elástico, conforme observado nas curvas de  $\tan \delta$  em função da frequência angular (Figura 26). Além disso, o PELBD possui menor índice de fluidez, por conseguinte maior peso molecular e viscosidade e, conseqüentemente, maior grau de emaranhados moleculares. Para as blendas de PEAD e PELBD, em baixas taxas de deformação, quando a concentração de PEAD aumenta, o inchamento do extrudado (B) tende a diminuir, ocorrendo uma contração a partir da blenda 50/50, que pode estar associada à cristalização dos polietilenos e do efeito gravitacional na saída do capilar. Em altas taxas de deformação, as blendas ricas em PEAD, incham mais que as blendas ricas em PELBD, o que pode estar relacionado a ausência de instabilidades de fluxo (El Kissi e Piau, 1994). Já para as blendas com maiores concentrações de PELBD observa-se por meio das imagens de M.O, a presença de instabilidades de fluxo, do tipo pele de cação (*sharkskin*), gruda-desliza (*stick-slip*) e fratura grosseira do fundido (*Gross Melt Fracture- GMF*) que se apresentam como concorrentes do inchamento, provavelmente pelo fato de que a dissipação de energia que ocorre através da fratura do fundido, diminui o potencial de inchamento

para as blendas. Na Figura 37 estão apresentados os gráficos do inchamento do extrudado (B) versus a taxa de cisalhamento.



( ■ ) PEAD; ( ● ) PEAD/PELBD (10/90); ( ▲ ) PEAD/PELBD (20/80); ( ▼ ) PEAD/PELBD (30/70); ( ◀ ) PEAD/PELBD (40/60); ( ▶ ) PEAD/PELBD (50/50); ( ◆ ) PEAD/PELBD (60/40); ( ◈ ) PEAD/PELBD (70/30); ( ◈ ) PEAD/PELBD (80/20); ( ★ ) PEAD/PELBD (90/10); ( ● ) PELBD.

Figura 37. Inchamento do Extrudado(cm) versus Taxa de Cisalhamento.

Pode se observar que o inchamento do extrudado aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, e com a concentração de PELBD, isso está relacionado com o espectro de relaxação dos polímeros, com adição de PELBD o tempo de relaxação aumenta (Figura 27), e o aumento da taxa de cisalhamento leva a uma diminuição do tempo de residência do polímero dentro da matriz, aumentando a sua recuperação elástica fora da matriz e conseqüentemente o inchamento do extrudado, resultado parecido foi relatado por Liang (2018) para o sistema POM/EVA/PEAD. No entanto para o sistema estudado por esse trabalho a literatura carece de mais informações.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 38 encontram-se as micrografias eletrônicas de varredura do PEAD e das blendas ricas em PEAD, a uma taxa fixa de  $2000 \text{ s}^{-1}$ . Para avaliar a influência da concentração de PELBD no surgimento de instabilidades de fluxo, percebe-se que para as composições com até 30% de PELBD a essa taxa de processamento, o extrudado encontra-se livre de instabilidades, no entanto em todas as concentrações é perceptível as linhas de fluxo no sentido longitudinal que podem ser causadas pelos vórtices que se formam na entrada do fluxo no capilar. As instabilidades presentes nas blendas, representadas nas micrografias e) e f), são do tipo *sharkskin*, morfologia parecidas foram encontradas por Pérez *et al.* (2005) para blendas de m-PELBD/PEBD, para taxas de  $361 \text{ s}^{-1}$ . Para o sistema em questão a literatura carece de estudos em taxas de cisalhamento mais altas como as estudadas por esse trabalho.

Na Figura 39 encontram-se as micrografias eletrônicas de varreduras do PELBD e das blendas ricas em PELBD, a uma taxa fixa de  $2000 \text{ s}^{-1}$ . Para avaliar a influência da concentração de PEAD no surgimento de instabilidades de fluxo, percebe-se que com o aumento de PELBD as instabilidades ficam mais severas, e são caracterizadas do tipo pele de cação, exceto para o PELBD puro que também apresenta a instabilidade do tipo gruda-desliza, pode-se notar também que um aumento da severidade da instabilidade causa uma diminuição no inchamento do extrudado, isso pode estar ocorrendo pelo fato da energia que seria usada para inchar o extrudado esteja sendo dissipada na forma de fratura do fundido, a literatura carece de mais informações e correlações entre esses dois fenômenos.

Instabilidades do tipo *sharkskin* foram observadas anteriormente para o PELBD por Migler *et al.* (2002), no entanto em condições diferentes deste trabalho, que utilizou de taxas de cisalhamento maiores, o mesmo autor também verificou que o uso de um flúorpolímero pode levar a eliminação ou deslocamento da instabilidade para taxas mais altas (Migler *et al.*, 2001).

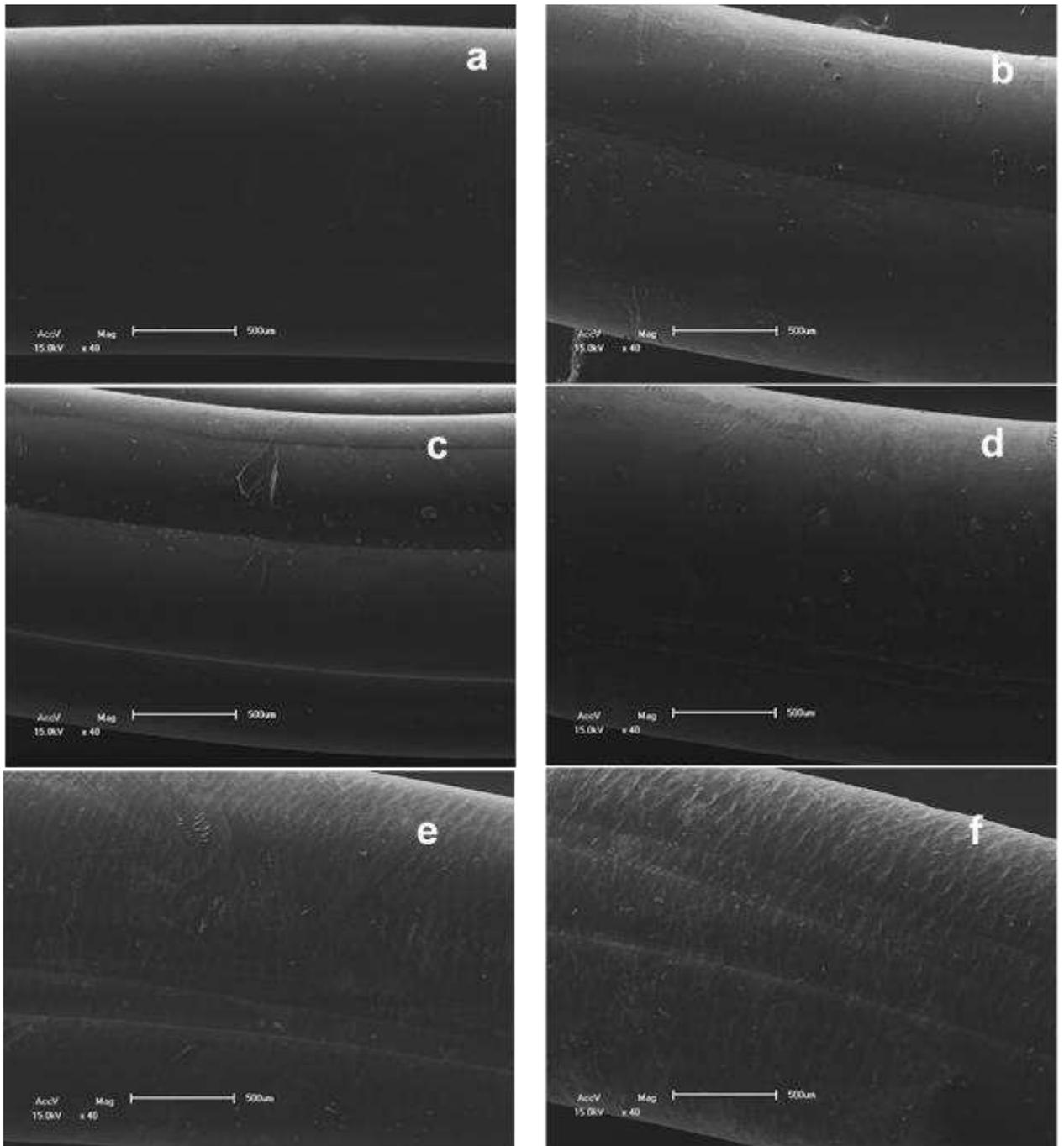


Figura 38. MEV dos extrudados, ricos em PEAD a uma taxa fixa de  $2000 \text{ s}^{-1}$ . a) PEAD b) PEAD/PELBD(90/10) c) PEAD/PELBD(80/20) d) PEAD/PELBD(70/30) e) PEAD/PELBD(60/40) f) PEAD/PELBD(50/50).

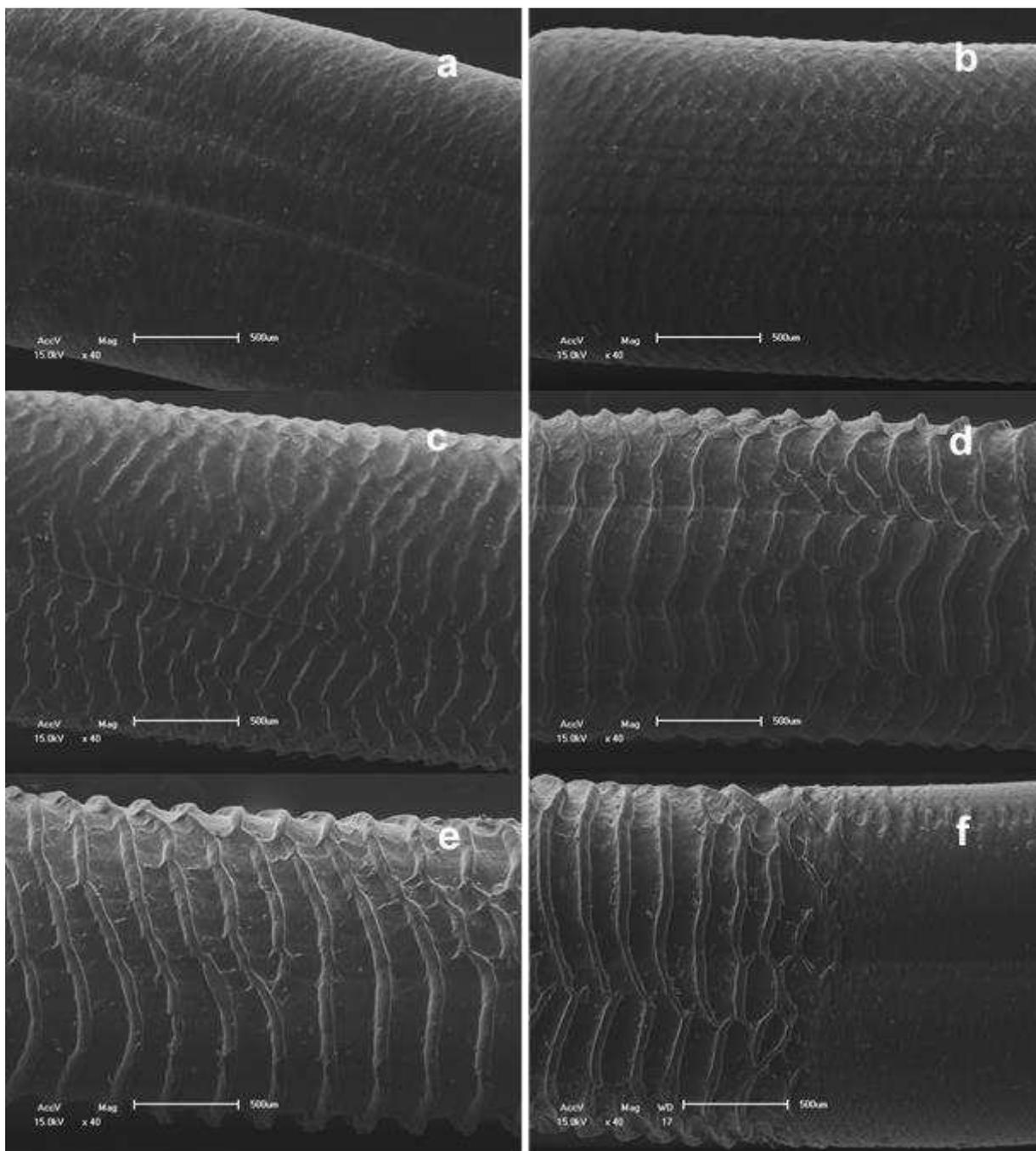


Figura 39. MEV dos extrudados, ricos em PELBD a uma taxa fixa de  $2000 \text{ s}^{-1}$ .  
 a) PEAD/PELBD(50/50) b) PEAD/PELBD(40/60) c) PEAD/PELBD(30/70)  
 d) PEAD/PELBD(20/80) e) PEAD/PELBD(10/90) f) PELBD.

## 5 Conclusões

A partir dos estudos com as blendas de polietileno renovável(PEAD/PELBD) em altas e baixas taxas de cisalhamento pode-se observar que a viscosidade aparente obedeceu à regra da aditividade e, a viscosidade e o grau de pseudoplasticidade, variaram proporcionalmente com a concentração. Que a correção de *Weissenberg-Rabinowitsch* e Bagley causa mudanças significativas nos valores da viscosidade, devendo então serem considerados para uma maior aproximação dos dados reais, no entanto o modelo de Bagley apresentou a limitação para altas taxas de cisalhamento provavelmente por não considerar os efeitos da dissipação viscosa. O inchamento do extrudado aumentou com o aumento da taxa de deformação, no entanto não foi possível correlacionar a concentração de PELBD com o inchamento do extrudado. Por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a presença de instabilidades de fluxo do tipo pele de cação (*sharkskin*), gruda desliza(*stick-slip*) e fratura grosseira do fundido (*Gross Melt Fracture-GMF*), estas instabilidades foram observadas para blendas com elevados teores de PELBD e para o polímero puro PELBD.

## 6 Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Avaliar a influência da temperatura;
- Avaliar a influência de aditivos que possam vim a eliminar as instabilidades, como por exemplo, lubrificantes.
- Estudar outros sistemas, por exemplos: PELBD/PEBD e PEAD/PEBD;
- Correlacionar os efeitos observados em laboratório com o processamento por extrusão;
- Avaliar o efeito de cargas mineiras no inchamento do extrudado e instabilidades de fluxo;
- Utilizar modelos teóricos preditivos para inchamento e instabilidades de fluxo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGASSANT, J.-F.; ARDA, D. R.; COMBEAUD, C.; MERTEN, A.; MUENSTEDT, H.; MACKLEY, M. R.; ROBERT, L.; VERGNES, B. Polymer processing extrusion instabilities and methods for their elimination or minimisation. **International Polymer Processing**, v. 21, n. 3, p. 239-255, 2006.

AHO, J.; SYRJALA, S. Determination of the entrance pressure drop in capillary rheometry using Bagley correction and zero-length capillary. **ANNUAL TRANSACTIONS-NORDIC RHEOLOGY SOCIETY**, v. 14, p. 143, 2006.

ANSARI, M.; INN, Y. W.; SUKHADIA, A. M.; DESLAURIERS, P. J.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Melt fracture of HDPEs: Metallocene versus Ziegler–Natta and broad MWD effects. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4195-4201, 2012.

ANSARI, M.; ZISIS, T.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; MITSOULIS, E. Capillary flow of low-density polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 3, p. 649-662, 2012.

BAGLEY, E. End corrections in the capillary flow of polyethylene. **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 5, p. 624-627, 1957.

BEAUVALET, M. S. Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in situ. 2010.

BECKER, M. R.; FORTE, M. M. D. C.; BAUMHARDT NETO, R. Preparação e avaliação térmica e reológica de misturas de PEBD/PELBD. **Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. São Carlos, SP. Vol. 12, n. 2 (abr./jun. 2002), p. 85-95**, 2002.

BRETAS, R. E. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2005.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; DE MÉLO, T. J. Polylactide/biopolyethylene bioblends. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 427-429, 2012.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; LIU, P. Rheological, thermal, and morphological properties of low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene and

linear low-density polyethylene/ultra-high-molecular-weight polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 3, p. 945-953, 2013.

CIVIERO, E. Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Recicladas. **Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Materiais-UFSC**, 2006.

CLARINVAL, A.-M.; HALLEUX, J. Classification of biodegradable polymers. In: (Ed.). **Biodegradable polymers for industrial applications**: Elsevier, 2005. p. 3-31.

COUTINHO, F.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. D. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, 2003.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

DEALY, J.; LARSON, R. Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again (Hanser, Munich, 2006). **Google Scholar**,

DURAND, V.; VERGNES, B.; AGASSANT, J.; BENOIT, E.; KOOPMANS, R. Experimental study and modeling of oscillating flow of high density polyethylenes. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 3, p. 383-394, 1996.

EL KISSI, N.; PIAU, J. Adhesion of linear low density polyethylene for flow regimes with sharkskin. **Journal of Rheology**, v. 38, n. 5, p. 1447-1463, 1994.

FECHINE, G. J. A era dos polímeros biodegradáveis. **Plástico Moderno**, v. 423, p. 28-38, 2010.

FONTANILLE, M. **Structure Morphologique des polymeres**. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.

FUJIYAMA, M.; INATA, H. Melt fracture behavior of polypropylene-type resins with narrow molecular weight distribution. I. Temperature dependence. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 12, p. 2111-2119, 2002.

GOUTILLE, Y.; GUILLET, J. Gross melt fracture mitigation in converging dies: a singular behavior due to polymer wall slip. **Polymer Engineering & Science**, v. 43, n. 5, p. 1123-1137, 2003.

HAMIELEC, L.; VLACHOPOULOS, J. Influence of long chain branching on extrudate swell of low-density polyethylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, n. 7, p. 2389-2392, 1983.

HAN, C.; LAMONTE, R. A study of polymer melt flow instabilities in extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 11, n. 5, p. 385-394, 1971.

HATZIKIRIAKOS, S. G.; MIGLER, K. B. **Polymer processing instabilities: control and understanding**. CRC Press, 2004. ISBN 142003068X.

HOWELLS, E.; BENBOW, J. Flow defects in polymer melts. **Trans. Plast. Inst**, v. 30, p. 240, 1962.

HU, H.; LIU, J.; SUN, T.; ZHAO, J.; WANG, X.; LI, C.; DONG, X.; WANG, D. Entrance pressure instability of LLDPE and its composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 81703-81711, 2016.

INN, Y. W.; FISCHER, R. J.; SHAW, M. T. Visual observation of development of sharkskin melt fracture in polybutadiene extrusion. **Rheologica Acta**, v. 37, n. 6, p. 573-582, 1998.

INOUE, I. Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial”. **Boletim Técnico OPP nº1–agosto**, 1999.

JUNIOR, E. H.; PESSAN, L. Blendas poliméricas, apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos, módulo 8. **São Carlos, novembro**, 2002.

KALIKA, D. S.; DENN, M. M. Wall slip and extrudate distortion in linear low-density polyethylene. **Journal of Rheology**, v. 31, n. 8, p. 815-834, 1987.

KIM, S.; DEALY, J. M. Gross melt fracture of polyethylene. I: A criterion based on tensile stress. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 3, p. 482-494, 2002a.

KIM, SEUNGOH; DEALY, JOHN M. Gross melt fracture of polyethylene. II: Effects of molecular structure. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 3, p. 495-503, 2002b.

KONAGANTI, V. K.; ANSARI, M.; MITSOULIS, E.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Extrudate swell of a high-density polyethylene melt: II. Modeling using integral and differential constitutive equations. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 225, p. 94-105, 2015.

LEE, S. M.; NAM, G. J.; LEE, J. W. The effect of boron nitride particles and hot-pressed boron nitride die on the capillary melt flow processing of polyethylene. **Advances in Polymer Technology**, v. 22, n. 4, p. 343-354, 2003.

LI, Y.; HE, H.; MA, Y.; GENG, Y.; TAN, J. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 2, n. 1, p. 51-60, 2019.

LIANG, J.-Z. Melt die-swell behavior of polyoxymethylene blended with ethylene-vinyl acetate copolymer and high-density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 68, p. 213-218, 2018.

LIU, C.; WANG, J.; HE, J. Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. **Polymer**, v. 43, n. 13, p. 3811-3818, 2002.

LIU, L.; ZHAO, H.; WANG, F.; XUE, P.; TIAN, J. Rheological behavior and flow instability in capillary extrusion of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/high-density polyethylene/nano-SiO<sub>2</sub> blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 26, p. 47713, 2019.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. **Artliber, São Paulo**, p. 2044, 2005.

MASPOCH, M.; SAMPOL, J.; FERRANDO, H.; ROSSA, A.; SÁNCHEZ-SOTO, M. An experience on materials science lab: The PET case in: Innovation by Life Cycle Management LCM2005 International Conference. **Barcelona**, v. 2, p. 305-309, 2005.

MEMON, N. A.; MULLER, R. Interface, morphology, and the rheological properties of polymethylmethacrylate/impact modifier blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36, n. 14, p. 2623-2634, 1998.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. Universidade de São Paulo

MEZGER, T. Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern. **Vincentz, Hannover**, p. 160-163, 2000.

MIEDA, N.; YAMAGUCHI, M. Flow instability for binary blends of linear polyethylene and long-chain branched polyethylene. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 166, n. 3-4, p. 231-240, 2011.

MIGLER, K.; LAVALLEE, C.; DILLON, M.; WOODS, S.; GETTINGER, C. Visualizing the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: coating and polymer-polymer slippage. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 2, p. 565-581, 2001.

MIGLER, K. B.; SON, Y.; QIAO, F.; FLYNN, K. Extensional deformation, cohesive failure, and boundary conditions during sharkskin melt fracture. **Journal of Rheology**, v. 46, n. 2, p. 383-400, 2002.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Polymer technology**. Temple Press Books, 1965.

MOONEY, M. Explicit formulas for slip and fluidity. **Journal of Rheology (1929-1932)**, v. 2, n. 2, p. 210-222, 1931.

MORRISON, F. A. **Understanding Rheology, Topics in Chemical Engineering**. Oxford University Press, New York, 2001.

NASCIMENTO, W.; LIMA, J. C. C.; AGRAWAL, P.; LIRA, H.; MÉLO, T. Blendas de PP/PA6: efeito da concentração de PA6 e compatibilizantes reativos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, p. 155-162, 2013.

NEVES, C. Resistência Química de PE'sa Vários Reagentes Químicos. **Boletim Técnico nº13–OPP Petroquímica SA–Agosto**, 1999.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Materials science of polymers for engineers**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. ISBN 156990524X.

PASSADOR, F. R.; RUVOLLO-FILHO, A. C.; PESSAN, L. A. Effects of different compatibilizers on the rheological, thermomechanical, and morphological properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1726-1735, 2013.

PÉREZ, R.; ROJO, E.; FERNÁNDEZ, M.; LEAL, V.; LAFUENTE, P.; SANTAMARÍA, A. Basic and applied rheology of m-LLDPE/LDPE blends: Miscibility and processing features. **Polymer**, v. 46, n. 19, p. 8045-8053, 2005.

PRADELLA, J. G. D. C. Biopolímeros e intermediários químicos. **relatório técnico**, n. 84396-205, 2006.

RAMAMURTHY, A. Wall slip in viscous fluids and influence of materials of construction. **Journal of Rheology**, v. 30, n. 2, p. 337-357, 1986.

ROCHA, M. C.; COUTINHO, F.; BALKE, S. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 3, p. 33-37, 1994.

ROCHA, P. M. D. F. Estudo das propriedades do filme stretch produzido com polietileno linear de baixa densidade. 2013.

RUDOLPH, N.; OSSWALD, T. A. **Polymer rheology: fundamentals and applications**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014. ISBN 1569905231.

SANCHEZ-SOTO, M.; ROSSA, A.; SANCHEZ, A.; GAMEZ-PEREZ, J. Blends of HDPE wastes: Study of the properties. **Waste Management**, v. 28, n. 12, p. 2565-2573, 2008.

SEEMORK, J.; ITOH, T.; SAKO, T.; WIWATTANANUKUL, R.; NOBUKAWA, S.; SASAKI, H.; SATOH, Y.; YAMAGUCHI, M. Impact of Mixing Method on Rheological Instability for Binary Mixture of Linear Low-Density Polyethylene. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 4, p. 1153-1160, 2018.

SHAW, M.; WANG, L. Sharkskin melt fracture: recent findings using model geometries. **Proc. Int. Congr. Rheol.**, 13th, v. 3, p. 170, 2000.

SHEN, G.; SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; YANG, M. Crystallization and fracture behaviors of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blends: The influence of short-chain branching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2103-2111, 2013.

SHEN, H. W.; XIE, B. H.; YANG, W.; YANG, M. B. Thermal and rheological properties of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 2145-2151, 2013.

SILVEIRA, M. R. D. S. Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão. 2012.

SIRIPRUMPOONTHUM, M.; NOBUKAWA, S.; SATOH, Y.; SASAKI, H.; YAMAGUCHI, M. Effect of thermal modification on rheological properties of polyethylene blends. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 2, p. 449-465, 2014.

TANNER, R. A theory of die-swell. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 8, n. 12, p. 2067-2078, 1970.

UTRACKI, L. A.; MUKHOPADHYAY, P.; GUPTA, R. Polymer blends: introduction. In: (Ed.). **Polymer blends handbook**: Springer, 2014. p. 3-170.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Springer, 2002. ISBN 1402011105.

VERGNES, B. Extrusion defects and flow instabilities of molten polymers. **International Polymer Processing**, v. 30, n. 1, p. 3-28, 2015.

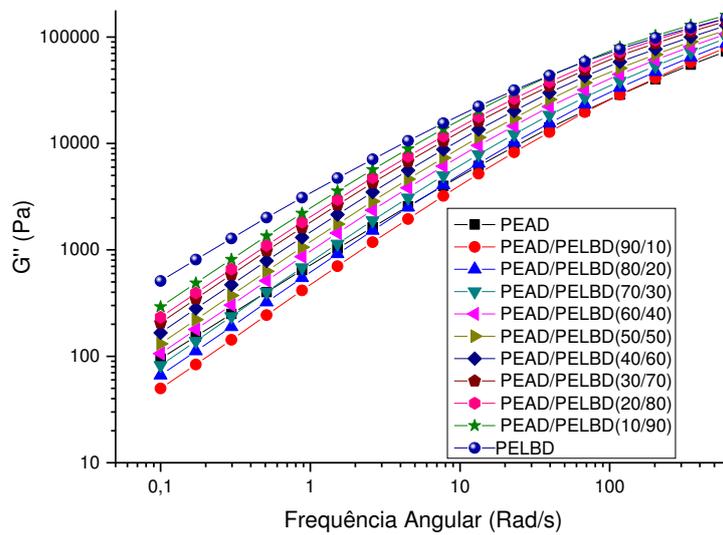
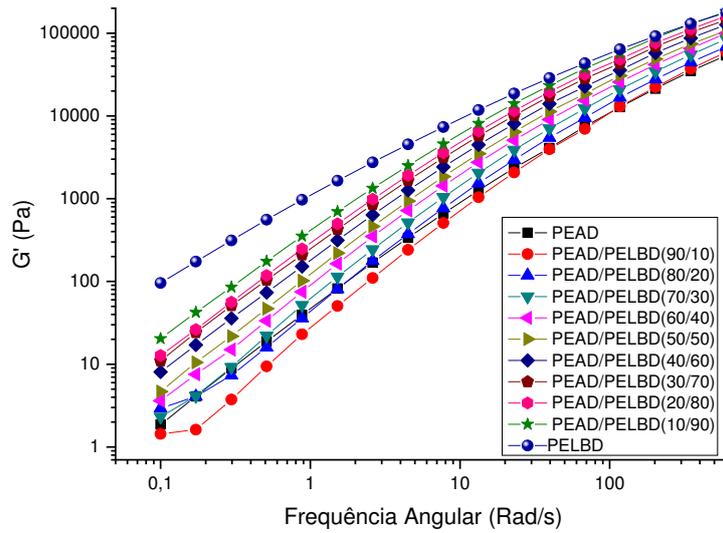
VINOGRADOV, G.; FRIEDMAN, M.; YARLYKOV, B. Unsteady flow of polymer melts: polypropylene. **Rheologica Acta**, v. 9, n. 3, p. 323-329, 1970.

VLACHOPOULOS, J.; STRUTT, D. The role of rheology in polymer extrusion. In: New Technology for Extrusion Conference. Milan, Italy. Nov, p.20-21, 2003.

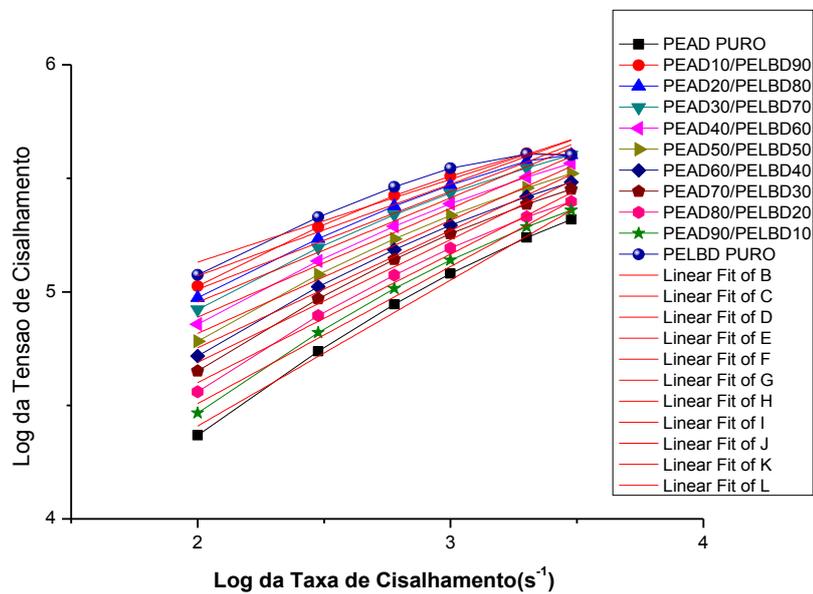
WANG, S. Q.; DRDA, P. A.; INN, Y. W. Exploring molecular origins of sharkskin, partial slip, and slope change in flow curves of linear low density polyethylene. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 5, p. 875-898, 1996.

## Apêndice

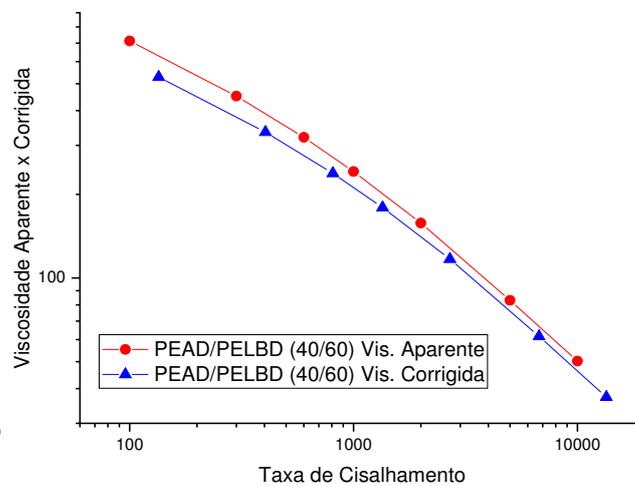
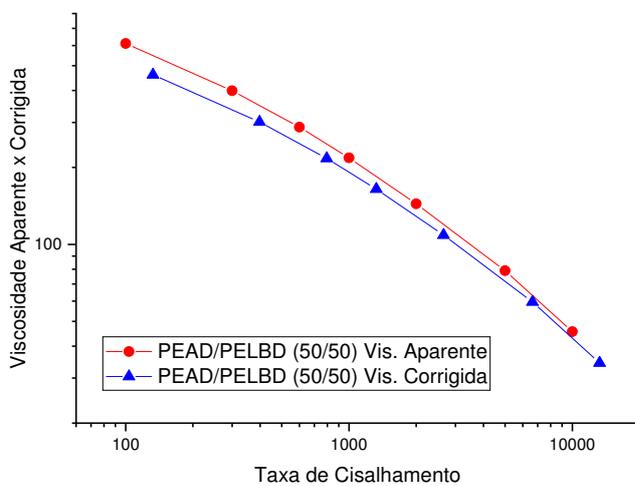
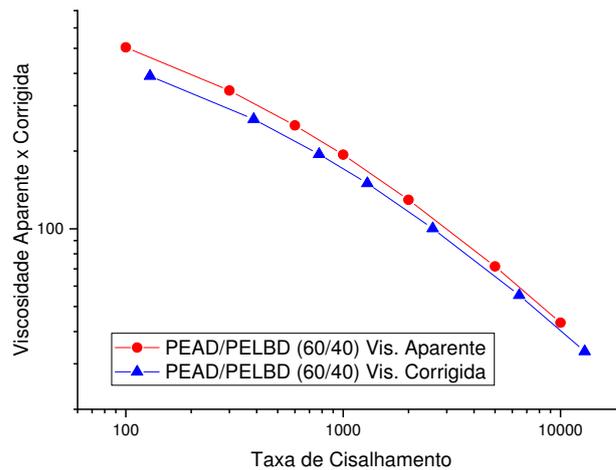
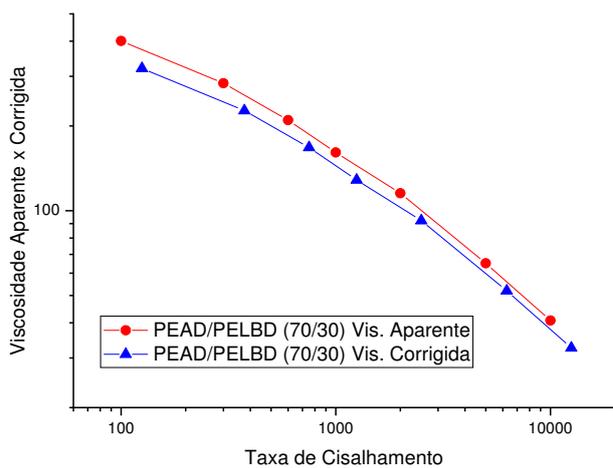
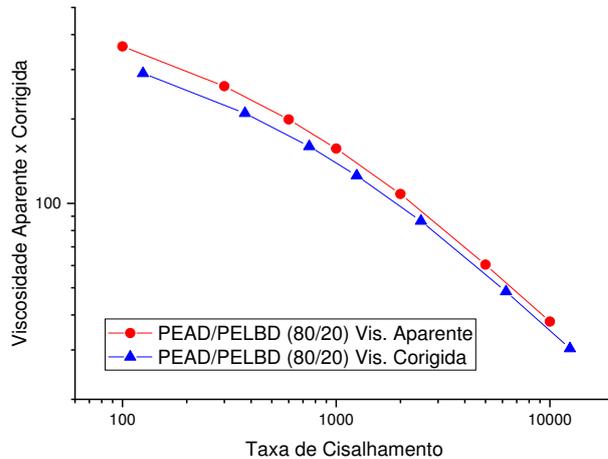
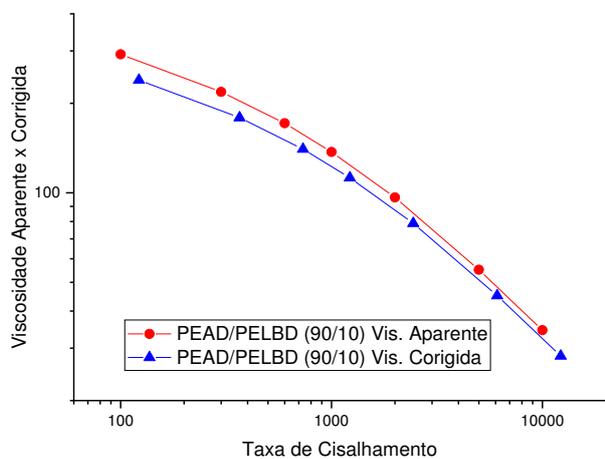
**APÊNDICE A-** Gráfico do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e do módulo de perda ( $G''$ ) versus a frequência angular.

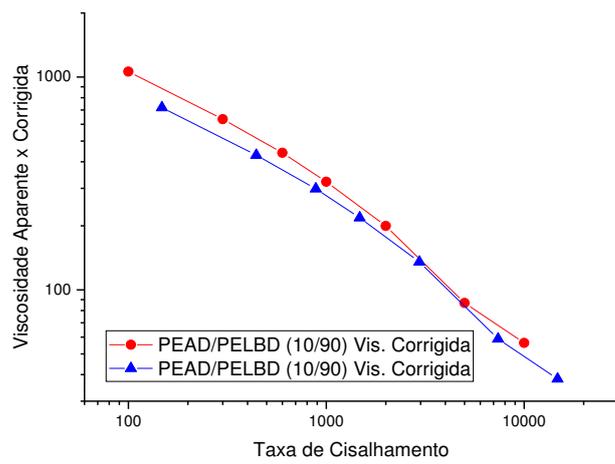
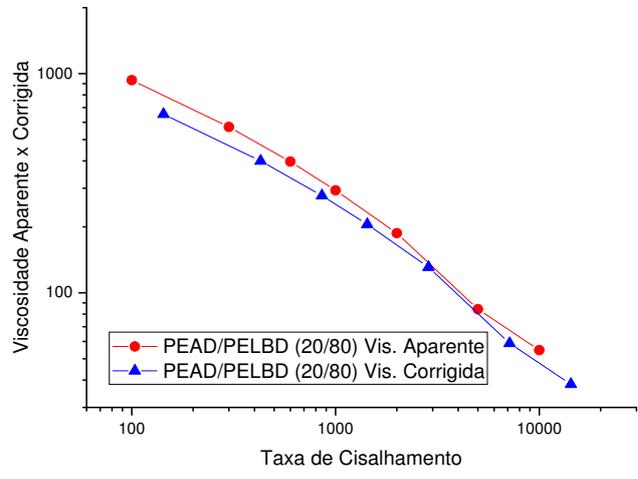
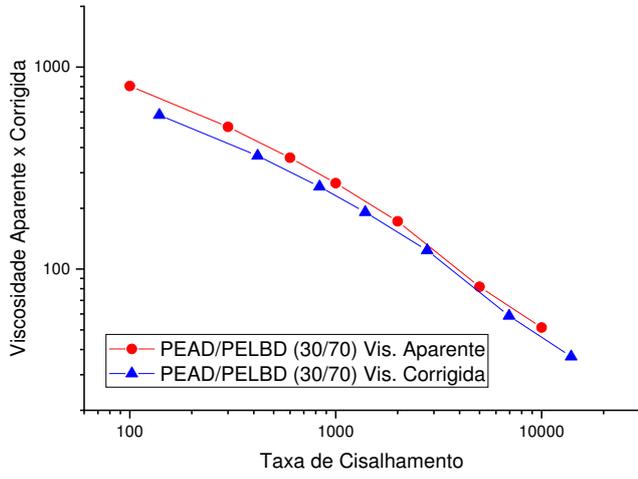


**APÊNDICE B-** Gráfico da Linearização das curvas de fluxo pra obter os valores de  $n$ ,  $K$  e  $R^2$ .

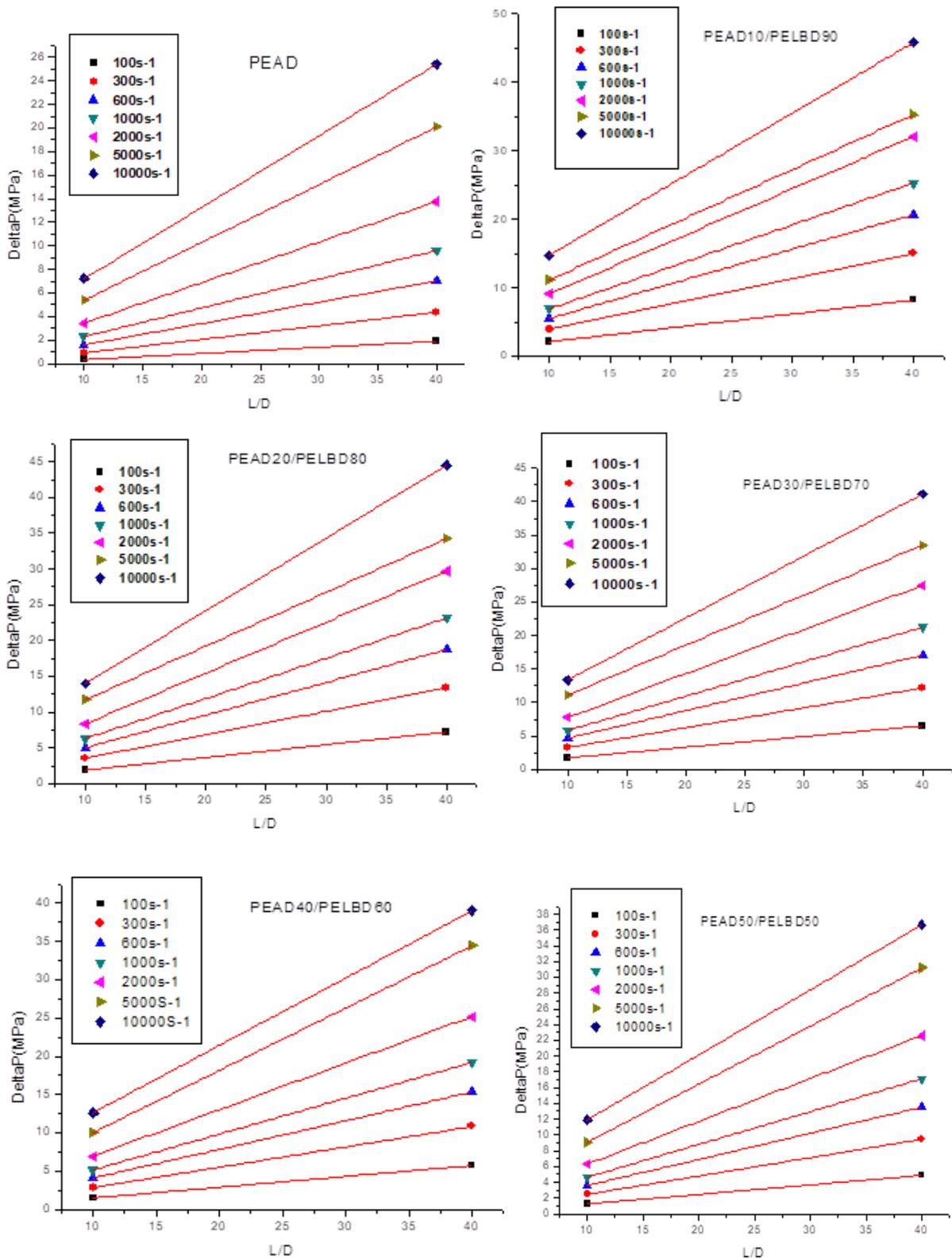


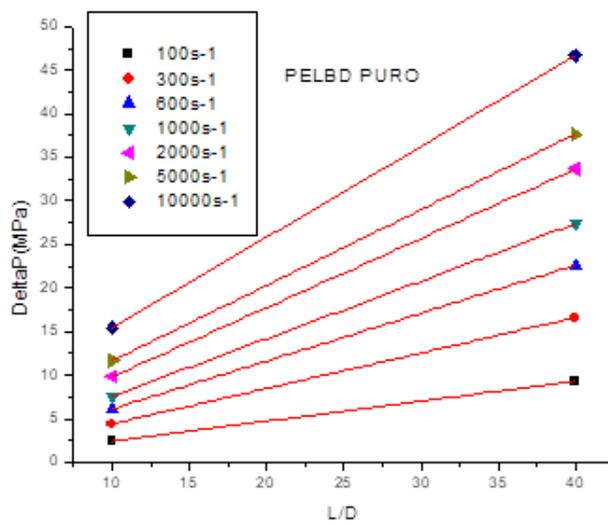
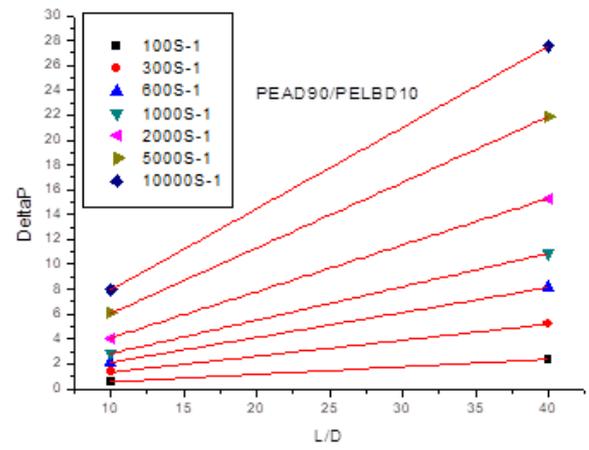
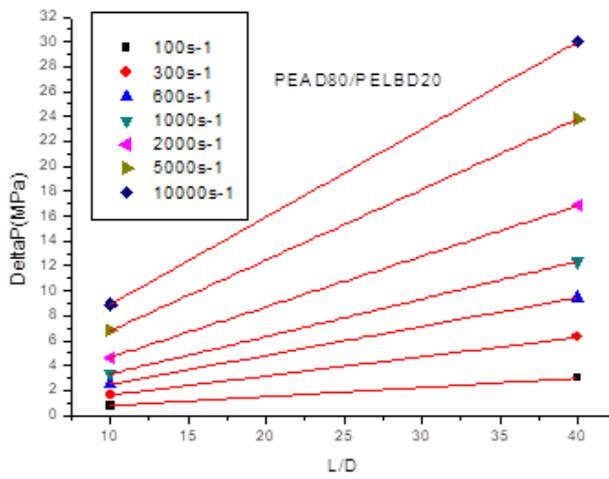
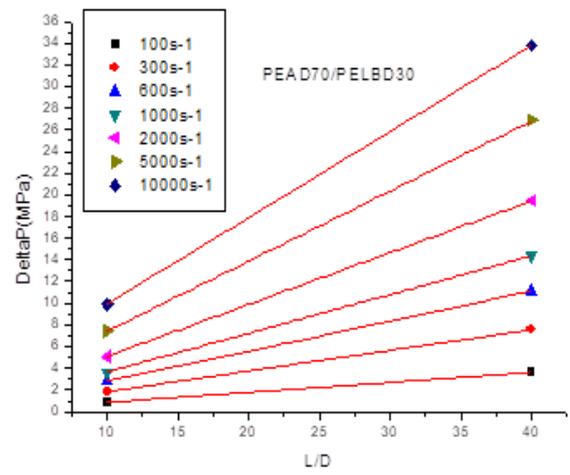
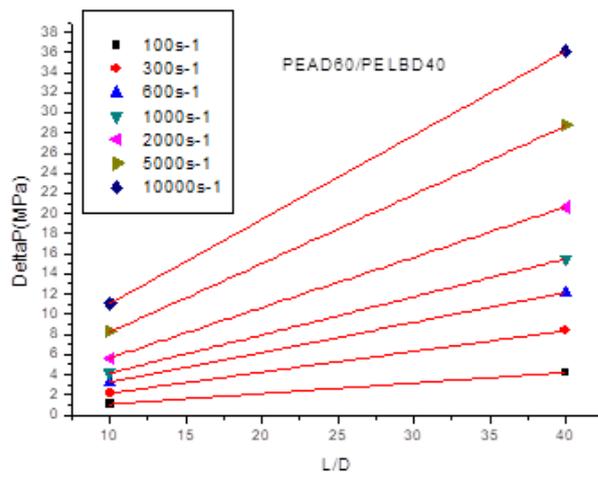
## APÊNDICE C- Gráficos das Viscosidades Aparentes e Corrigidas por Weissenberg-Rabinowitsch





**APÊNDICE D- Gráficos da Linearização de  $\Delta P$  versus L/D.**





## Anexos

### Anexo A- Ficha Técnica do Polietileno de Alta Densidade (PEAD).



Folha de Dados  
Revisão 4 (Ago/2012)

#### Polietileno de Alta Densidade SHA7260

##### Descrição:

A resina SHA7260 é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Por ter boa fluidez, apresenta fácil processabilidade e alta produtividade, combinada com elevada rigidez e dureza. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência ao empenamento.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866.

##### Aplicações:

Baldes e bacias, Brinquedos, Peças de paredes finas, Tampas e Utilidades domésticas.

##### Processo:

Moldagem por Injeção

##### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	20
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,955

##### Propriedades Típicas:

###### Propriedades de Referência de Placa<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	29
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,2
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	25
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental <sup>b</sup>	D 1693 B	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	124
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	74

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

##### Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros plásticos do CFR 21 seção 177.1530, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a RSDQ - Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no Cide: 25087-34-7.
6. Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A menos que especificamente indicado, a Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto destinado a aplicações médicas/ farmacêuticas.
8. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
9. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

## Anexo B- Ficha Técnica do Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD).



Folha de Dados  
Revisão 2 (Abr/2011)

### Polietileno Linear de Baixa Densidade SLL318

#### Descrição:

A resina SLL318 é um Polietileno Linear de Baixa Densidade, copolímero de **buteno-1**, produzida pelo processo Spherilene. Aplicado para extrusão de filmes por matriz plana com bom balanço de propriedades óticas, mecânicas e ótima processabilidade, além de um baixíssimo nível de gel. Aditivada com antioxidante.

Este grade tem conteúdo mínimo de fonte renovável de 87%, determinado conforme ASTM D6866.

#### Aplicações:

Filmes esticáveis (stretch); liners; misturas com PEBD e PEAD e embalagens de uso geral.

Outras aplicações: Preparação de blendas para tubos de irrigação; isolamento de fios e cabos XLPE de baixa e média tensão.

#### Processo:

A resina SLL318 deve ser processada em extrusoras adequadas a esse polímero. As condições ótimas de processamento variam de acordo com o tipo de equipamento utilizado, mas os melhores resultados são obtidos com uma temperatura de massa na faixa de 170 a 210 °C.

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidiz (190/2,16)	D 1238	g/10 min	2,7
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,918

#### Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência do Filme<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura (DM/DT)	D 882	MPa	30/30
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	D 882	%	1220/1440
Módulo Secante a 1% (DM/DT)	D 882	MPa	180/200
Resistência ao Impacto de Dardo	D 1709	g/F50	90
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	D 1922	gF	120/340
Opacidade	D 1003	%	61
Brilho - Ângulo 60°	D 2457	%	19

(a) Filme de 38 µm de espessura, obtido em extrusora de 40 mm, com razão de sopro de 2,2:1 (DM = Direção de Extrusão e DT = Direção Transversal à Extrusão)

ND = Não determinado.

#### Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros de baixa densidade do CFR 21 artigo 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dados de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossas laboratórias, não devendo ser consideradas como atestadas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consulte a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25067-34-7.
6. Os valores constantes neste documento podem sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A menos que especificamente indicado, a Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto destinado a aplicações médicas/farmacêuticas.
8. As resinas Braskem não contêm aditivos complexos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover biodegradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de fotodegradação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 325/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
9. As informações aqui contidas caracterizam as informações gerais para este produto.
10. Esta resina não contém a substância Bifenil A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.