



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Dissertação de Mestrado



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

**Estudo da influência dos métodos de reticulação
sobre as propriedades do polietileno**



**Autora: Mariana Babilone de Souza Ferreira
Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos**

Setembro de 2017



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Mariana Babilone de Souza Ferreira

Estudo da influência dos métodos de reticulação sobre as propriedades do polietileno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos

Ouro Preto, setembro de 2017.

F383e Ferreira, Mariana Babilone de Souza.
Estudo da influência dos métodos de reticulação sobre as propriedades do polietileno [manuscrito] / Mariana Babilone de Souza Ferreira. - 2017.
xi, 55f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Polímeros. 2. Polietileno. 3. Peróxidos. 4. Silano. I. Santos, Cláudio Gouvêa dos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 620

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Estudo da Influência dos Métodos de Reticulação
sobre as Propriedades do Polietileno”**

Autora: Mariana Babilone de Souza Ferreira

Dissertação defendida e aprovada, em 22 de setembro de 2017, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Cláudio Gouveia dos Santos (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof.ª Kirlene Salgado Fernandes Penna (Doutora)
Universidade de Vila Velha/ES

Prof. João Vinícius Wirbitzki da Silveira (Doutor)
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

DEDICATÓRIA

A meus amores, Dionei, Eliana, Fernanda e Ideraldo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente:

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos, pela receptividade desde nosso primeiro contato, por todo auxílio e confiança depositada durante a realização deste projeto, além do valioso conhecimento compartilhado.

Às instituições: REDEMAT, UFOP, UEMG, CAPES, PROPP e Fundação Gorceix.

Ao colega Alexandre Scalioni, que abriu as portas para minha entrada na empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos, possibilitando a realização desta pesquisa em parceria com a empresa. Ao Hagop Guerekmezian Filho pela confiança e por oferecer todo apoio necessário, permitindo a utilização dos equipamentos e recursos dos laboratórios da empresa. Aos colegas Cristiano Secanho, José Garbes e Felipe Monari pela parceria e apoio na realização de todos os ensaios, além das suas valiosas considerações que contribuíram para a pesquisa. Agradeço imensamente também a toda equipe dos laboratórios de especialidades poliolefnicas, por sua dedicação, apoio e disponibilidade em sempre colaborar com este trabalho.

À toda minha família, que está sempre presente e me estimula em cada desafio, na torcida para que eu consiga alcançar todos os meus objetivos. Sem dúvida, em especial meus pais, Eliana e Ideraldo, que são minha base, meus exemplos de vida. O amor incondicional que demonstram diariamente me dão segurança e sustenta meu crescimento pessoal e profissional. À minha irmã Fernanda, por seu carinho, amizade e por estar sempre comigo em cada etapa da minha vida.

Ao meu marido Dionei não só pelo o amor, compreensão e companheirismo, mas agradeço também por todo o esforço em me motivar e por ser o principal incentivador dos meus projetos, buscando sempre tirar o máximo de mim, fazendo com que eu me torne cada dia uma pessoa melhor.

RESUMO

FERREIRA, Mariana Babilone de Souza. “ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE RETICULAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLIETILENO” **Orientador:** Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos

O polietileno (PE) é considerado um dos mais versáteis termoplásticos disponíveis na atualidade, porém possui limitações ligadas ao seu baixo ponto de fusão, baixa resistência ao calor, tendência à propagação de trincas quando submetido a diversos esforços mecânicos, à solubilidade ou inchamento em hidrocarbonetos e à sua baixa resistência à ruptura quando sob tensão. Para suprir essas deficiências, foram desenvolvidos processos de reticulação da cadeia do PE, conferindo ao polímero uma rede tridimensional com caráter termofixo, que torna esse material mais estável às variações de temperatura. Dentre os vários caminhos que podem levar à formação de ligações cruzadas em polietileno, os principais métodos empregados nas indústrias são: utilização de peróxido ou silano como agentes de modificação química (iniciação térmica ou reticulação química) e uso de radiação com ou sem a adição de peróxidos (iniciação por radiação ou reticulação física). Neste trabalho, os métodos analisados foram aqueles que utilizam peróxido e silano como agentes de modificação química para a formação de ligações cruzadas visando a aplicação do PE em tubos de condução de água quente e fria. Para se alcançar esses objetivos, os PE's originais e seus respectivos reticulados por meio de peróxido (PEX-A) e silano (PEX-B) foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), teor de gel e análises térmicas (TGA e DSC). Também foram avaliadas algumas propriedades mecânicas tais como dureza e resistência à tração, bem como a determinação da temperatura de deflexão (HDT). Os espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho demonstraram a presença dos grupos funcionais característicos do PE e a incorporação de grupos siloxano no PEX-B. O teor de gel obtido acima de 60% demonstrou a formação de cadeias intrecruzadas entre as moléculas dos polímeros. As análises térmicas associadas aos demais dados da literatura indicam, de maneira geral, maior eficiência na formação de cadeias cruzadas pelo processo de reticulação via silano do que a reticulação via peróxido. Quanto aos ensaios mecânicos, os mesmos também demonstram melhoria nas propriedades mecânicas do polímero reticulado quando comparado ao respectivo PE original. Desta forma, de modo geral, o método via silano forneceu resultados suficientes para a conclusão de que as propriedades avaliadas são superiores quando comparado ao método de reticulação via peróxido.

Palavras chave: polímeros, polietileno reticulado, peróxido, silano.

ABSTRACT

FERREIRA, Mariana Babilone de Souza. “STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CROSSLINKING METHODS ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE” **Supervisor:** Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos

Polyethylene (PE) is considered one of the most versatile thermoplastics available today, however it exhibits several limitations related to its low melting point, low heat resistance, tendency to crack propagation when subjected to various mechanical stresses, solubility or swelling in hydrocarbons and its low resistance to rupture under stress. In order to overcome these deficiencies, a number of processes for crosslinking PE chains were developed, so that the polymer turns into a three-dimensional network with a thermoset character, which makes this material more stable to temperature changes. The main methods used in the industry are: the use of peroxide or silane as chemical modifying agents (thermal initiation or chemical crosslinking) and the use of radiation with or without the addition of peroxides (radiation initiation or physical crosslinking). In this work, methods based on peroxide and silane as chemical modification agents for the formation of crosslinked PE used in pipes for conduction of hot and cold water were investigated. In order to achieve these objectives, the original PE and their respective peroxide (PEX-A) and silane (PEX-B) crosslinked analogues were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), gel content and thermal analysis (TGA and DSC). Also, some mechanical properties such as tensile strength and hardness, as well as the determination of the heat deflection temperature (HDT) were evaluated. Spectra obtained by spectroscopy in the infrared region demonstrated the presence of the functional groups characteristic of PE and the incorporation of siloxane groups in PEX-B. Gel content values obtained were above 60% and indicated the formation of crosslinked chains between the molecules of the polymers. The thermal analysis associated to other data in the literature suggest, in a general way, a greater efficiency in the formation of a chain network by the silane crosslinking process in comparison with the peroxide process. As for the mechanical tests, they also showed improvement in the mechanical properties of the crosslinked polymer when compared to the respective original PE. Thus, in general, the silane method provided sufficient results for the conclusion that the properties evaluated are superior when compared to the peroxide crosslinking method.

Key words: polymers, crosslinked polyethylene, peroxide, silane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Classificação dos polímeros em função de suas aplicações	05
Figura 02: Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno	06
Figura 03: Ilustração das regiões amorfas e cristalinas do polietileno	07
Figura 04: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de PE	07
Figura 05: Representação do ganho de propriedades após reticulação	10
Figura 06: Principais métodos de reticulação do PE	12
Figura 07: Mecanismo de reticulação por adição de peróxido	13
Figura 08: Estruturas dos peróxidos DCP e 1,3(ou1,4)-bis(terc- butilperoxiisopro- pil) benzeno	14
Figura 09: Mecanismo de reticulação via silano: (1) Hidrólise; (2) Condensação	17
Figura 10: Esquema de extrusão e fluxograma de produção pelo processo Monosil	17
Figura 11: Esquema de extrusão e fluxograma de produção pelo processo Sioplás	18
Figura 12: PEX Multicamadas	20
Figura 13: Exemplo de instalação de tubos PEX monocamada com quadro de distribuição	21
Figura 14: Extrusora de bancada	24
Figura 15: Produção de fitas em extrusora de bancada	25
Figura 16: Espectrômetro Spectrum One do fabricante Perkin Elmer	26
Figura 17: Sistema de extração para determinação do teor de gel	27
Figura 18: TGA Q 500 da marca TA Instruments	28
Figura 19: DSC modelo Q 2000, da marca TA Instruments	28
Figura 20: Molde para corpos de prova borboleta	29
Figura 21: Máquina de ensaio de tração	29
Figura 22: Máquina de ensaio de dureza Shore D	30
Figura 23: Máquina de ensaio de HDT	30
Figura 24: Espectros de FTIR das amostras de PEX-A e PEAD 1878	31
Figura 25: Espectros de FTIR das amostras de PEX-B e PEAD 4400	32
Figura 26: Curvas TG das amostras de polietilenos antes e após a reticulação	34
Figura 27: Curvas DSC das amostras de polietilenos antes e após a reticulação	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Comparativo de propriedades dos diferentes tipos de PE	08
Tabela 02: Mudanças nas propriedades do polietileno após reticulação	11
Tabela 03: Formulação utilizada para produção de amostras de PEX-A (I) e PEX-B (II)	25
Tabela 04: Resultados de Ensaio de Teor de Gel	33
Tabela 05: Valores das temperaturas Tg e Tm	36
Tabela 06: Resultados dos Ensaio Mecânicos	37

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E VARIÁVEIS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ABIPLAST – Associação Brasileira de Indústria do Plástico

ABS: Acrilonitrilo butadieno estireno

CP – Corpo de Prova

CPVC – Poli (cloreto de vinila) Clorado

DCP – Peróxido de Dicumila

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HDT – *Heat Deflection Temperature*

IEC – Comissão Internacional de Eletrotécnica

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PET – Poli tereftalato de etila

PEX – Polietileno Reticulado

PEX-A – Polietileno Reticulado via peróxido

PEX- B – Polietileno Reticulado via silano

PPR – Polipropileno Copolímero Randômico

kN – Quilonewton (1 kN = 1000 N)

TGA – Análise Termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão cristalina

T_g – Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E VARIÁVEIS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Motivação	2
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Polímeros	4
3.2 Polietileno	6
3.3 Polietileno Reticulado (PEX)	10
3.3.1 Método de reticulação química via Peróxido – (PEX -A)	13
3.3.2 Método de reticulação química via Silano – (PEX-B)	16
3.3.3 Aplicação do PEX no setor de tubos	19
3.4 Requisitos do PEX monocamada no setor de tubos	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais	24
4.2 Preparação das Amostras	24
4.2.1 Processo de Reticulação	26

4.3 Técnicas de Caracterização	26
4.3.1 FTIR	26
4.3.2 Grau de Reticulação	27
4.3.3 TGA	28
4.3.4 DSC	28
4.3.5 Ensaio mecânico de tração	29
4.3.6 Ensaio de Dureza Shore D.....	30
4.3.7 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
6 CONCLUSÕES	39
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
REFERÊNCIAS	42
ANEXO 1: Proposta de Artigo	48

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Para garantir a sobrevivência da humanidade frente às dificuldades impostas pelo planeta desde as épocas mais remotas da sociedade, o ser humano tem desenvolvido a capacidade de transformar os recursos disponíveis, em busca de novas soluções para os problemas cotidianos. Dentre estes recursos, o plástico faz parte da história da evolução humana e vem sendo utilizado em substituição a ligas metálicas e materiais cerâmicos, entre outros, tendo em vista a baixa complexidade de seu processamento, a redução de consumo de energia elétrica e a possibilidade de economia de matéria-prima, visto que a reciclagem, em muitos casos, é uma alternativa plausível.

Com o aumento do entendimento das tecnologias que envolvem os polímeros, novos desenvolvimentos surgiram com o objetivo de sintetizar novos materiais, melhorando cada vez mais suas propriedades e ampliando as perspectivas de aplicação em escala industrial. Podemos quantificar a importância desse produto no mundo ao considerarmos uma produção mundial de aproximadamente 250 milhões de toneladas de resinas termoplásticas em 2013, segundo a Abiplast, para a qual o Brasil contribuiu com 6,5 milhões de toneladas, o que representa 2,7% da produção mundial, a mais significativa da América Latina^[01].

Dentre os materiais termoplásticos, destaca-se o polietileno, proveniente da transformação molecular do etileno e estudado desde 1935 na Inglaterra. A versatilidade de processamento desse polímero, que pode ser feito em extrusoras, injetoras, prensas, calandras ou máquinas de rotomoldagem, bem como seu relativo baixo custo e a abundância de aplicações na indústria automobilística, naval, aeronáutica, esportiva ou de construção civil, justificam a sua classificação como um material *commodity*.

Entretanto, o PE apresenta limitações quando aplicado em produtos que são submetidos a elevadas temperaturas, pois apresenta baixa temperatura de fusão. Em busca de solucionar essa deficiência do polímero, surgiu o polietileno reticulado (PEX), que apresenta uma rede polimérica mais resistente, ampliando suas possibilidades de uso.

O primeiro polietileno reticulado (PEX) foi preparado em 1930, irradiando-se um tubo extrusado, com um feixe de elétrons. Em 1960, Thomas Engel reticulou o PE misturando peróxido com um polietileno de alta densidade (PEAD) antes da extrusão, e as ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido através de uma longa matriz aquecida. Em 1968, o processo Sioplás (realizado em duas etapas), usando silano, foi

patenteado, seguido por outro processo baseado em silano, o Monosil (realizado em uma etapa), em 1974 ^[02].

Historicamente, o PEX encontrou suas maiores aplicações nas indústrias de fios e cabos onde é submetido a temperaturas mais elevadas e é utilizado como isolante. Contudo, recentemente tem havido um aumento do interesse desse material na construção civil, para sua utilização em sistemas de distribuição de água, óleo e gás, o que tem levado a uma reavaliação de suas propriedades para aplicações tanto em temperaturas mais baixas como ambientes, em que o plástico é submetido a situações de impacto, fluxo e pressão.

Na construção civil, para transporte de água quente, onde anteriormente os sistemas rígidos (metálicos) até então dominavam, ao longo dos anos surgiram novas tecnologias utilizando polímeros como o CPVC (Poli(cloreto de vinila) clorado), o PPR (Polipropileno Copolímero *Random*) e por último o PEX. Para sistemas de distribuição de água quente, o PEX se adequou muito bem, pois é um material que apresenta expectativa de vida útil superior a cinquenta anos, além do preço ser favorável, considerando seu tempo de utilização, de instalação e a sua praticidade. O PEX destaca-se também por sua maior flexibilidade e menor risco de vazamentos. Ademais, através da reticulação, há um aumento da estabilidade dimensional e térmica do polímero, que são essenciais para esses tubos.

Nesse contexto, este trabalho visa estudar e comparar a influência de dois diferentes métodos de reticulação sobre as propriedades do polietileno, considerando sua aplicação em tubos para condução de água quente, buscando contribuir para o melhor entendimento dessa tecnologia.

1.2. Motivação

Este trabalho foi impulsionado a partir de discussões com profissionais da área de desenvolvimento de uma empresa do setor de plásticos, líder da América Latina na fabricação de diversos compostos poliméricos. Nessas discussões foram tratados temas atuais e potenciais que poderiam ser expandidos internamente na empresa a partir de uma pesquisa científica. Tendo em vista o *know-how* da empresa no segmento de PE reticulado para fabricação de fios e cabos, iniciou-se assim uma análise do mercado de tubos, onde 39 empresas do setor foram contactadas, gerando um total de 17 visitas no Sul e Sudeste do Brasil com o objetivo de entender o mercado de tubos PEX e sua importância. Foi possível então quantificar o impacto deste trabalho no desenvolvimento tecnológico, agregando valor na cadeia produtiva brasileira.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Comparar a influência de métodos distintos de reticulação em determinadas propriedades do polietileno, visando colaborar para o desenvolvimento técnico e industrial de produtos que utilizam este material.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Investigar dois métodos diferentes de reticulação do polietileno, quais sejam: o método via peróxido e o método via silano.
- b) Comparar o comportamento mecânico de PE não reticulado com PE reticulado via peróxido (PEX-A) e via silano (PEX-B).
- c) Caracterizar os PEX-A e PEX-B por FTIR(Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), análise de teor de gel para determinar o grau de reticulação, TGA(Análise Termogravimétrica) e DSC(Calorimetria Exploratória Diferencial).
- d) Estudar a influência do grau de reticulação do PE produzido via peróxido (PEX-A) e via silano (PEX-B) sobre algumas de suas propriedades tais como dureza, resistência mecânica e a temperatura de deflexão térmica (HDT).
- e) Avaliar o desempenho dos PE's reticulados como matéria-prima para a fabricação de tubos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

O reconhecimento de que algumas resinas naturais já possuíam características de materiais poliméricos aparece em diversos registros de trabalhos realizados ao longo do século XIX e esses possuem forte influência na sequência histórica do desenvolvimento dos polímeros sintéticos. A primeira tecnologia apresentada nesse sentido foi a vulcanização da borracha natural em 1844 por Goodyear, que alavancou a indústria de polímeros naturais, seguido pelo domínio do processo de transformação da celulose em fibras têxteis em meados do século XX, por meio do processo viscoso, um processo de regeneração de celulose^[02].

No entanto, o primeiro polímero totalmente sintético foi desenvolvido pelo cientista belga Leo Bakeland, em 1907, quando se buscava um substituto do marfim para a confecção de bolas de bilhar. O auge do desenvolvimento da indústria ocorreu nos períodos entre guerras e no 2º pós-guerra, quando Alemanha e EUA lideraram o progresso tecnológico e a descoberta de novos produtos petroquímicos e artigos plásticos, que foram difundidos pelo mundo. ^[01,03,04]

As substâncias que dão origem aos polímeros por reação química, são chamadas monômeros. As unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica e que caracterizam a composição química do polímero são chamadas de unidades de repetição ou meros. As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como os meros se repetem ao longo da cadeia. Quando os meros são ligados entre si formando uma entidade contínua, a cadeia é linear, quando as unidades são conectadas de forma tridimensional formando uma rede, o polímero é reticulado; e quando uma cadeia possui ramificações laterais, o polímero é chamado ramificado ou não-linear. ^[05,06]

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por longas cadeias, cuja estrutura química permite interações intra- e intermoleculares. O grau de polimerização é definido como o número de meros da cadeia polimérica, sendo geralmente simbolizado por n ou DP. As propriedades especiais dessas macromoléculas só começam a aparecer quando o peso molecular atinge valores da ordem de 1.000-1.500 e podem atingir até mesmo a ordem de milhões. A maioria dos polímeros de aplicação industrial tem pesos moleculares da ordem de dezenas ou centenas de milhar. ^[07]

Esses materiais podem ser divididos em três grandes grupos (Figura 1)^[08], considerando-se o grau de diferenciação, a escala de produção e nível de consumo e valor agregado, como: polímeros para usos gerais (*commodities*) e que são produzidos em larga escala e com custo

baixo como o PE, PVC e poliestireno; polímeros para usos específicos (*quasi-commodities*) como o PET (poli tereftalato de etila), que também é produzido em larga escala, porém para um mercado específico e com características próprias; e polímeros de alto desempenho (engenharia) como os policarbonatos, as poliamidas, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) e outros que apresentam alto desempenho, propriedades definidas e aplicações em produtos de alto valor agregado devido ao maior conteúdo tecnológico aplicado em sua produção. Pode-se correlacionar os atributos de cada polímero e defini-lo em determinada classe, observando-se que quando o volume de produção é alto, conseqüentemente o grau de diferenciação (preço e conteúdo tecnológico) são menores. [09]

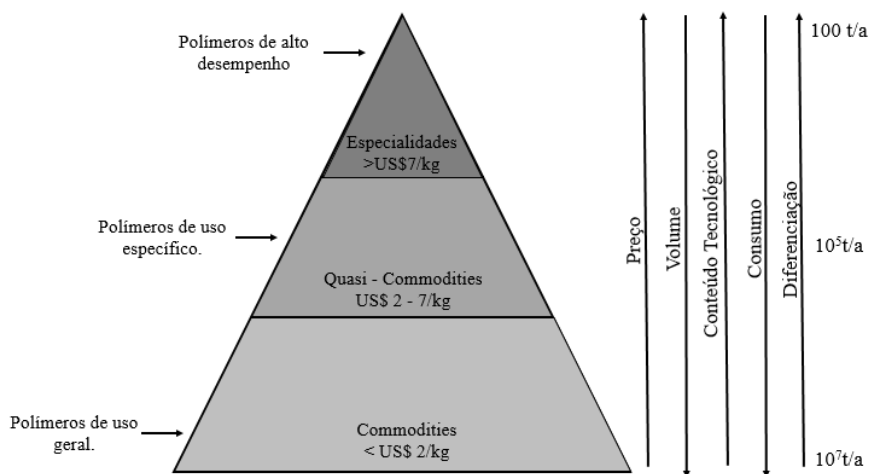


Figura 01: Classificação dos polímeros em função de suas aplicações

O desenvolvimento da indústria petroquímica está diretamente ligado ao surgimento de novos materiais e aplicações para os polímeros. Nos EUA, em 1920, a Standard Oil e a Union Carbide foram as empresas pioneiras nesse segmento, produzindo isopropanol e glicol. Com a Segunda Guerra Mundial e a demanda por materiais explosivos observou-se um grande avanço do progresso tecnológico, resultando em um aumento na produção de substâncias tais como tolueno e glicerina. No Brasil, a atividade petroquímica teve início a partir da construção da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão/SP, em 1952 e foi expandida a partir de 1953 com a criação da PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A (indústria de 1ª geração), que possibilitou a instalação de empresas do ramo de polímeros (indústria de 2ª geração) que utilizam como insumos, os derivados de petróleo^[10].

A indústria química desenvolveu-se de tal maneira que atualmente tornou-se um dos mais importantes e dinâmicos setores da economia brasileira. Em 2015, o faturamento de

R\$367,7 bilhões representou uma alta de 7,6% quando comparado a 2014, segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim), colocando a indústria química brasileira entre as dez maiores do mundo, ocupando a 6ª posição, atrás somente de potências mundiais como China, Estados Unidos, Japão, Alemanha e Coreia do Sul. No Brasil, a indústria química é o quarto maior setor industrial, contribuindo com 2,5% do produto interno bruto (PIB) em 2011^[11]. Apesar de todo o trabalho realizado no Brasil para o aumento de produção de materiais poliméricos, o consumo *per capita* de plástico gira em torno de 35 kg/hab, um índice abaixo do observado em países desenvolvidos, que têm consumo *per capita* próximo a 100 kg/hab ^[01].

Sendo assim, aplicações que envolvem maior tecnologia na utilização e produção de materiais poliméricos vêm sendo buscadas constantemente. O PE é um bom exemplo de polímero que, embora largamente utilizado como *commodity*, pode passar por uma modificação química, para a obtenção de melhores propriedades e, conseqüentemente, ser utilizado em situações mais críticas, onde são necessárias alta resistência mecânica, boa tenacidade, excelente estabilidade dimensional e bom desempenho em alta temperatura.

3.2 Polietileno - PE

O PE é um termoplástico da classe das poliolefinas, tendo um dos maiores volumes de produção no mundo, devido às suas inúmeras aplicações, seu baixo custo e o domínio de seu processamento. O PE é obtido a partir do gás etileno (C₂H₄) via reação em cadeia (poliadição) e possui uma estrutura química que obedece a conformação zig-zag que pode ser representada genericamente pela fórmula – [CH₂CH₂]_n– (Figura 02), onde *n* é o grau de polimerização. Em 1939 a Imperial Chemical Industries produziu comercialmente pela primeira vez o PE, através da polimerização do etileno sob pressão para aplicações em isolamento de cabos submersos^[12].

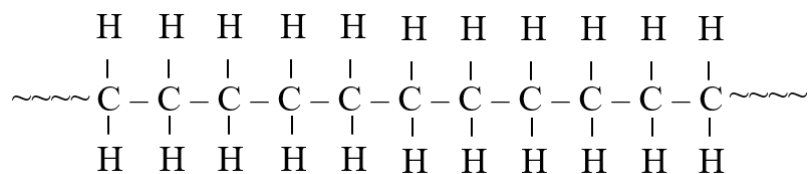


Figura 02: Representação de uma molécula de polietileno

Em condições normais, o PE é inerte à maioria dos produtos químicos comuns e não apresenta toxicidade, devido a sua origem parafínica, o que permite sua utilização em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos e também favorece sua produção frente a outros

materiais^[13]. Microscopicamente o PE é constituído por regiões amorfas (desordenadas) e cristalinas (ordenadas), por essa razão é classificado como um polímero semicristalino (Figura 03) e suas propriedades são diretamente influenciadas pela quantidade de cada uma dessas fases. Com o aumento da cristalinidade, há também aumento de densidade uma vez que a organização das cadeias irá permitir um número maior de cadeias por unidade de espaço. Nessas regiões cristalinas, as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas são mais fortes e conseqüentemente provocará o aumento da temperatura de fusão^[14,15].

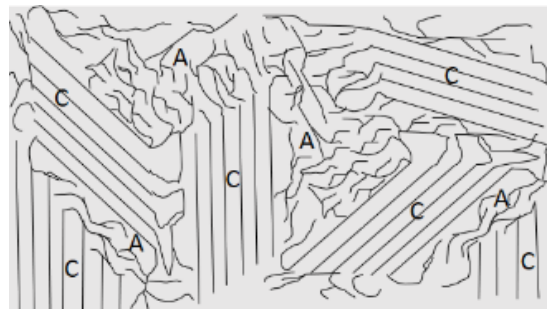


Figura 03: Ilustração das regiões amorfas e cristalinas do polietileno.

Portanto, pode-se concluir que polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem ponto de fusão mais alto, maior resistência mecânica e dureza. Desta forma, a maior diferença entre as propriedades de uso dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à diferença de cristalinidade^[14,15].

Para a fabricação de materiais com características e propriedades tão distintas, as condições de processamento do reator e do sistema catalítico empregado na polimerização são variáveis importantíssimas que devem ser consideradas e, em consequência dessas alterações, o PE pode ser definido por tipos ou *grades*: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de peso molecular ultra alto (PEPMUA), que variam na quantidade e tamanho das ramificações (Figura 04) e em seu peso molecular.

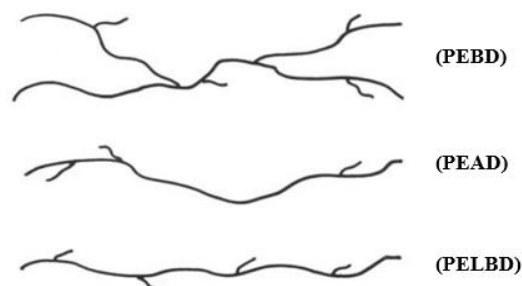


Figura 04: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de PE.

Essas propriedades específicas serão utilizadas para determinar em qual aplicação um dado tipo de PE poderá ser empregado para atender requisitos específicos, de acordo com seu comportamento físico. Ramificações longas, como as presentes no PEBD, por exemplo, diminuem a resistência ao impacto, favorecem o processamento e reduzem a densidade, enquanto que as ramificações curtas, presentes no PEAD, aumentam a cristalinidade e a resistência à tração em relação ao PEBD^[16]. Portanto deve-se analisar quais PE's estão disponíveis (*grades*) e suas propriedades distintas (Tabela 01) antes de definir qual será mais adequado para uma finalidade específica.

Propriedades	PELBD	PEBD	PEAD	PEPMUA
Densidade (g / cm ³)	0,910 - 0,925	0,915 - 0,935	0,941 - 0,967	0,93
Temperatura de Fusão (°C)	125	106 - 112	130 - 133	132
Tensão de ruptura (MPa)	14 - 21	6,9 - 17,2	18 - 30	20 - 41
Elongação até ruptura (%)	200 - 1200	100 - 700	100 - 1000	300
Módulo de flexão (MPa)	248 - 365	415 - 795	689 - 1654	
Resistência ao Impacto Izod (J/m)		0,67 - 21	27 - 160	Não quebra
Dureza (Shore D)	41 - 53	45 - 60	60 - 70	

Tabela 01: Comparativo de propriedades dos diferentes tipos de PE. ^[14]

O PEBD apresenta cadeias com alto grau de ramificação (Figura 04), sendo a versão mais leve e flexível do PE, transparente e impermeável. É um polímero parcialmente cristalino, com temperatura de fusão (T_m) variando entre 110 e 115°C. As longas ramificações influenciam na redução da cristalinidade e possibilitam a aplicação do PEBD em filmes para a fabricação de embalagens para os segmentos agrícolas, industriais, farmacêuticos e hospitalares, além do ramo alimentício. Também pode ser utilizado na produção de brinquedos, mangueiras, revestimento de fios e cabos e utilidades domésticas. ^[12,16]

Para aplicações onde propriedades mecânicas ligeiramente superiores são necessárias, aplica-se o PEAD. É um polímero com poucas ramificações (Figura 04) e tem por isso maior densidade sendo, conseqüentemente, altamente cristalino. A temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C, reflexo do melhor empacotamento obtido devido ao maior grau de cristalinidade. É um plástico rígido, com boa resistência a tração, moderada resistência ao impacto, resistência química e a solventes, baixo custo, baixo coeficiente de atrito, macio, flexível de fácil processamento possui excelentes propriedades isolantes, é atóxico e inodoro.

[17,18]

Outro *grade* de PE que possui uma arquitetura molecular intermediária, entre PEAD e PEBD, é o PELBD, que possui ramificações de cadeias curtas e constantes (Figura 04) e que se comparado ao PEBD, apresenta maior cristalinidade, devido à ausência de ramificações longas. Em termos de aplicações, o PELBD é utilizado em filmes para embalagens em geral, para as indústrias de brinquedos, lonas, fraldas descartáveis e absorventes, farmacêuticas e hospitalares e também para revestimento de fios e cabos. Para sacarias nas indústrias agrícolas, de remédios e de alimentos também tem sido aplicado o PELBD. ^[16,19]

Com características particulares, o PEPMUA é considerado um polímero de engenharia, com alto valor e desempenho. Seu peso molecular médio é quase dez vezes maior que o de um polietileno comum, o que confere ao produto alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, além de baixíssimo coeficiente de atrito, o que torna o material auto lubrificante^[17,20]. Devido às suas peculiaridades e seu alto valor agregado, este material é produzido em escala menor e para aplicações específicas.

Por possuir extrema simplicidade em seu arranjo químico e com todos os seus processos de fabricação dominados pela indústria mundial, o PE tornou-se uma das principais *commodities* dentre todos os materiais poliméricos existentes e sua utilização não se restringe a nenhuma região específica no mundo, tendo em vista o baixo custo envolvido em sua fabricação, o que possibilitou o desenvolvimento amplo de seu processamento. O custo passa a ser então mais uma vantagem do PE frente a outros materiais^[21].

Os dados de 2013 mostram que o consumo no Brasil dos PE's representou: 13,1% PEAD, 9,5% PEBD, 11,4% PELBD, somando assim 34% das resinas consumidas, segundo a Abiplast^[01]. A produção de PE é liderada pela Braskem S/A, que é também a maior produtora de resinas termoplástica das Américas, com capacidade instalada de 16 milhões de toneladas por ano. Porém, cerca de 30% do mercado brasileiro de PELBD é atendido com resinas importadas, já que a capacidade instalada no Brasil não atende toda a demanda do mercado^[22].

Apesar do avanço de maneira geral da indústria química^[11], a produção da indústria brasileira específica de transformados de plásticos caiu 8,7% em 2015 quando comparada a 2014, com a fabricação de 6,1 milhões de toneladas de artefatos, segundo a Abiplast^[01]. A retração foi motivada pelas quedas significativas de importantes indústrias que demandam plásticos, como o setor automotivo (-25%), alimentos (-2,4%), bebidas (-5,4%), eletroeletrônicos (-30%) e higiene e perfumaria (-3,8%). Segundo a associação, a alta cotação do dólar tem auxiliado de maneira positiva o setor a aumentar sua competitividade no mercado externo, o que resultou em um crescimento de 8,8% nas exportações do segmento em 2015^[01].

Apesar de ser um dos mais importantes termoplásticos do mundo, o uso do PE é restrito a certas aplicações pois não possui grupos funcionais que tenham capacidade de formar ligações cruzadas como outros materiais tais como poliamidas ou poliuretanos. Consequentemente, as limitações às suas aplicações estão ligadas ao seu baixo ponto de fusão, a solubilidade ou inchamento em hidrocarbonetos e pela possibilidade de sofrer ruptura quando sob tensão^[13].

A fim de suprir as exigências de materiais capazes de trabalhar sob condições em que o PE não apresenta um desempenho satisfatório, foram desenvolvidas modificações químicas, capazes de promover a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do PE, originando um novo material, usualmente referido como PEX.

3.3 Polietileno Reticulado - PEX

A necessidade de contornar as deficiências do PE, principalmente para as aplicações que exigem seu uso contínuo sob tensão em temperaturas acima de 100°C, estimulou-se o desenvolvimento de processos de reticulação, que ocorre por meio da formação de ligações cruzadas entre as cadeias de PE's, dando origem a um material com propriedades físico-mecânicas superiores (Figura 05).

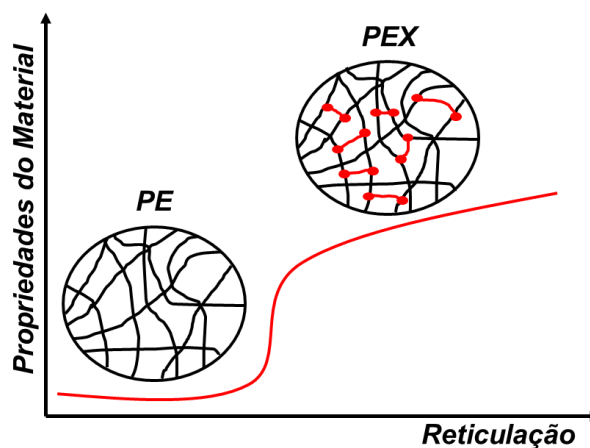


Figura 05: Representação do ganho de propriedades após reticulação.

Com base na descoberta do processo de reticulação da borracha natural por Charles Goodyear e outros cientistas e patenteada em julho de 1844, novos trabalhos foram iniciados com o objetivo de aplicar a reticulação aos demais materiais poliméricos. O PEX foi preparado pela primeira vez nos laboratórios da General Electric em 1963 e os resultados obtidos em melhoria de propriedades do PE geraram um interesse cada vez maior por parte dos

pesquisadores, o que ao longo do tempo, é comprovado devido aos inúmeros métodos desenvolvidos para a produção de cadeias cruzadas no PE^[07].

Quimicamente, o PEX é um material de peso molecular extremamente alto. Fisicamente, o PEX é um material que uma vez produzido, tendo sua temperatura elevada ao ponto de fusão, formadas as cadeias cruzadas e posteriormente resfriado, não pode ser reprocessado, ou seja, não é reciclável. Esse fenômeno ocorre porque o PE deixa de ser um polímero termoplástico, que são aqueles que podem ser moldados várias vezes pela ação de pressão e temperatura e passa a ser PEX, um termofixo, que são aqueles que sofrem reações químicas em sua moldagem as quais impedem o seu reprocessamento.

O processo de reticulação permite ainda a incorporação de um maior volume de carga, melhora a resistência à formação e propagação de trincas e resulta em um material com maior resistência à tração. As propriedades físicas do polietileno reticulado dependem do grau de reticulação que, por sua vez, encontra-se vinculado ao comprimento da cadeia molecular entre as ligações cruzadas.^[20]

O processo de reticulação confere ao polímero uma rede tridimensional termofixa, que não pode ser processada ou dissolvida sem que ocorra a degradação do mesmo, o que torna este material mais estável às variações de temperatura. Além disso, outras propriedades são alteradas a partir desse mecanismo, conforme apresentado na Tabela 02:

Alteração das Propriedades do PE após reticulação	
Densidade	Não muda / Reduz
Peso molecular	Aumenta significativamente
Resistência à tração	Ligeiro aumento
Alongamento na ruptura	Reduz
Resistência ao impacto	Significativo aumento
Resistência a abrasão	Muito melhorada
Resistência à temperatura	Muito melhorada

Tabela 02: Mudanças das propriedades do PE após reticulação.^[23]

Atualmente, o PEX pode ser moldado por processos de injeção, compressão, extrusão e moldagem rotacional. Esse material é utilizado na construção civil em tubos para aquecimento de pisos (pisos radiantes), tubos de irrigação, tubos para o transporte de água fria, água quente e gás, espumas para isolamento térmico, vedações resistentes a produtos químicos, no setor de embalagens para fabricação de fitas e filmes diversos e em isolamento de fios e cabos.

Uma nomenclatura foi definida para diferenciar os métodos de fabricação do PEX, sendo o PEX-A reticulado via peróxido, o PEX-B reticulado via silano, o PEX-c quando a irradiação é utilizada para reticular as cadeias e PEX-d quando o método AZO é empregado para reticulação. Para cada um dos sistemas possíveis, existem técnicas e patentes diferentes no mercado, como pode ser observado na Figura 06:

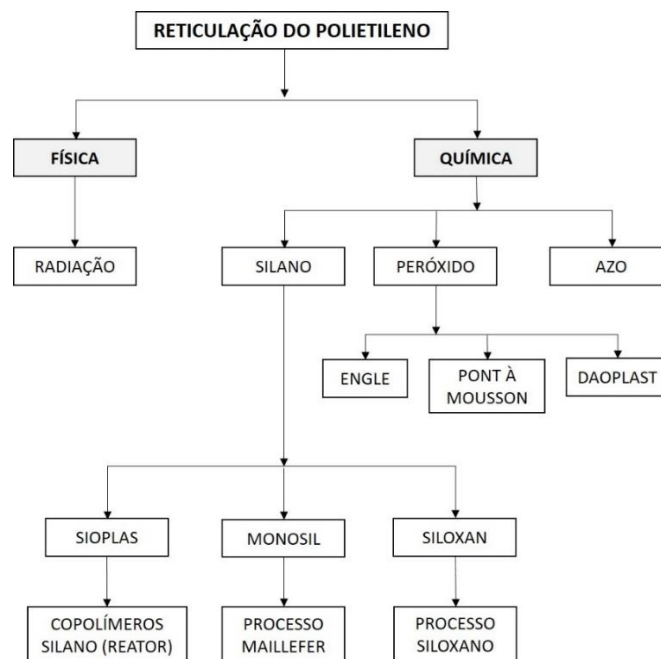


Figura 06: Principais métodos de reticulação do PE. ^[06]

A reticulação física por radiação foi apresentada em 1948 quando o físico-químico Malcolm Dole expôs polietileno de baixa densidade à radiação de alta energia. Essa radiação provoca a clivagem de ligações carbono-hidrogênio em pontos específicos da cadeia polimérica, gerando a formação de radicais livres com a liberação de moléculas de hidrogênio^[24].

As vantagens do método de reticulação por radiação são que não há nenhuma restrição de temperatura no processamento por extrusão, não há geração de peróxido residual ou subprodutos indesejados, além de elevadas taxas de reticulação e economia de espaço para os equipamentos. Entretanto, pode ocorrer limitação na reticulação de materiais com espessuras muito grandes (acima de 10 mm). Além disso, o alto investimento inicial e os custos de funcionamento e a necessidade de proteger os técnicos da radiação e a permissão governamental necessária são algumas das desvantagens importantes deste método^[25].

Por sua vez, a reticulação química ocorre a partir da decomposição do agente de reticulação na presença de calor. O tipo de iniciador e a cinética de reticulação são parâmetros essenciais para se determinar as variáveis: concentração necessária de iniciador, tempo de reação e temperatura de processo [26]. Dentre os vários caminhos que podem levar à formação de ligações cruzadas em polímeros termoplásticos apresentados (Figura 06), os principais métodos empregados nas indústrias são: utilização de peróxidos ou silanos como agentes de modificação química (iniciação térmica ou reticulação química).

Neste trabalho serão tratados apenas os métodos que utilizam peróxido ou silanos como agentes de modificação química. Esses mecanismos que geram a modificação química no polietileno são relevantes para entender as implicações no produto final.

3.3.1 Método de reticulação química via Peróxido (PEX-A)

A reticulação do polietileno por adição de peróxido foi o primeiro método comercial utilizado. Esse método envolve a mistura do polímero com um peróxido durante o processo de extrusão e leva à formação de radicais livres que podem retirar átomos de hidrogênio da cadeia do polímero conduzindo a reticulação da cadeia polimérica e formação de uma estrutura de rede [27].

A reticulação por adição de peróxido (Figura 07) se baseia nas seguintes etapas: geração de radicais primários (A), ataque desses radicais sobre a cadeia polimérica com a consequente abstração de hidrogênio (B) e a dimerização de dois radicais poliméricos para formar uma nova ligação carbono-carbono (C) [28,29].

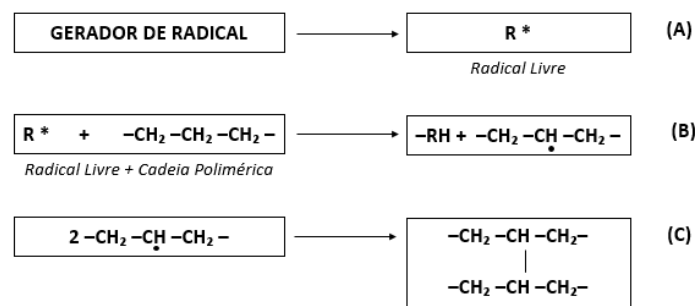


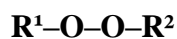
Figura 07: Mecanismo de reticulação por adição de peróxido.

Nesse processo, o PE é fundido rapidamente sob condições de temperatura e pressão controladas para evitar a formação prematura de ligações cruzadas (o que acarretaria problemas de caroços na superfície dos produtos finais, gerando defeitos). Essas ligações são formadas

por reação entre macrorradicais, que são produzidos por decomposição térmica do peróxido, seguida da retirada de hidrogênio da cadeia principal do polietileno, com o objetivo de criar ligações carbono-carbono que formam a rede de PEX, através da eliminação de moléculas de hidrogênio.

Uma vez que o peróxido é incorporado dentro do composto de polietileno, a temperatura de processamento na extrusora deve estar sob controle preciso, ou pode levar à formação de ligações cruzadas precocemente. Gás metano pode ser liberado como um subproduto durante as reações de ligação cruzada^[30]. Por isso, é necessário utilizar pressões elevadas (tipicamente 12 a 20 bar) na mistura reacional, para evitar a formação de bolhas e consequente porosidade no produto final como resultado da liberação desse gás.

Um peróxido orgânico é um produto químico à base de carbono que inclui um mínimo de dois átomos de oxigênio ligados entre si (–O–O–). Sua fórmula geral é dada por:



onde R¹ e R² pode representar um grupo arila, alquila ou acila.

Os peróxidos de alquila produzem os radicais livres mais reativos e eles são os mais comumente utilizados para reticulação. Tais peróxidos podem conter um ou dois grupos peróxido, como no caso do peróxido de dicumila (DCP) e do 1,3-bis(*tert*-butilperoxiisopropil)benzeno (Figura 08):

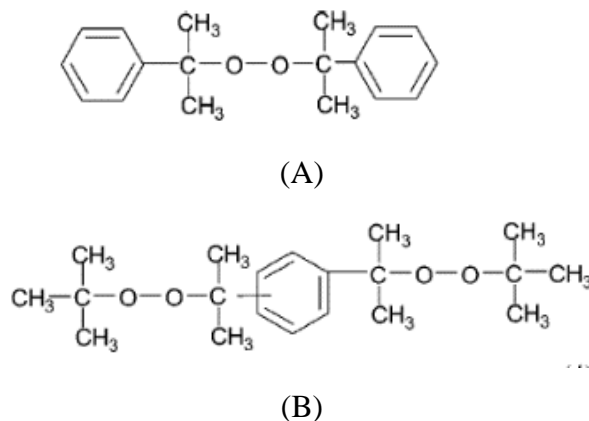


Figura 08: Estruturas dos peróxidos DCP (A) e do 1,3(ou 1,4)-bis (*t*-butilperoxiisopropil)benzeno (B)

O peróxido de dicumila (DCP) é o iniciador mais comum utilizado nesses processos de modificação do PE devido a sua estabilidade em temperaturas na faixa de 130–150°C^[31].

Dentro do processo de reticulação via peróxido, os métodos empregados são: o Engel, método Pont à Mousson (PAM) e o método Daoplast. O processo Engel foi desenvolvido na

década de 1960 na Europa Central pelo cientista alemão Thomas Engel e emprega uma mistura de polietileno e de peróxido, alimentada sob alta pressão a uma extrusora de movimento alternativo de êmbolo. Em seguida o pó de polietileno é sinterizado em conjunto, e transportado através de uma fieira longa e aquecida, o que permite a reticulação ocorrer.

Polietilenos com diferentes pesos moleculares podem ser reticulados através do processo Pont à Mousson, em que uma mistura de polietileno e de peróxido é extrudada, seguido de reticulação num banho de sal ou através de exposição a lâmpadas de infravermelho, que podem atingir temperaturas variando entre 250°C e 280°C.

No processo Daoplast, polietileno (sem peróxido) é extrudado e o produto é exposto a um meio circundante contendo peróxido. O peróxido decompõe-se sob a aplicação de alta temperatura e pressão, gerando a reticulação do PE.

Neste trabalho, o método Pont à Mousson foi aplicado em um PEAD. Em termos industriais, esse processo pode ser descrito em três etapas:

- Mistura: O peróxido, em fase líquida ou fundida, é pulverizado sobre grânulos de PE.
- Extrusão: O composto (grânulos finos levemente umedecidos mais eventuais aditivos) é vertido na extrusora onde é fundido e moldado. A reação de reticulação irá ocorrer com a exposição do material à pressão e temperatura.
- Cura ou reticulação: O produto extrudado entra no equipamento em que a ligação cruzada é completada sob temperatura e pressão controladas. A utilização de tanques para banho de sal ou exposição a lâmpadas de infravermelho pode ser aplicada para atingir temperaturas entre 250°C a 280°C.

Sendo assim, de maneira geral, a reação de reticulação via peróxido ocorre basicamente em três passos: primeiro, a adição de calor faz com que ocorra a decomposição térmica de peróxido, isto é, quebra das ligações de oxigênio através de ruptura homolítica. Um elétron desemparelhado permanece em cada átomo de oxigênio e promove a formação de radicais de peróxido. Em seguida, cada peróxido reage com radicais da molécula de PE, o que significa abstrair um átomo de hidrogênio a partir da cadeia de polímero. A abstração de hidrogênio provoca a formação de radicais de polímero. E por último, os dois radicais de polímero reagem uns com os outros formando o PEX estável.

Ao realizarem uma caracterização de polietileno reticulado com peróxido, Celina e George concluíram que a reticulação com peróxido conduz a um material mais homogeneamente reticulado. No entanto, o polietileno reticulado via silano, apesar de estar

menos reticulado uniformemente, resultando em menor conteúdo de gel, apresentou um comportamento de relaxamento mais fácil sob carga mecânica^[29].

3.3.2 Método de reticulação química via Silano (PEX-B)

A técnica de reticulação de polietileno através do uso de silano tem sido bastante estudada nos últimos anos em função das vantagens que oferece como: razão custo-benefício razoável, a não necessidade de equipamentos caros e a possibilidade de obtenção de uma estrutura tridimensional com propriedades mecânicas relevantes, embora apresente baixa densidade de ligações cruzadas, quando comparado ao método via peróxido. Este processo caracteriza-se pela graftização de um silano vinílico no polietileno, promovida pela ação de um peróxido orgânico adequado para poliolefinas, com a quantidade suficiente de oxigênio reativo e que possua interação com as cadeias poliméricas, seguida por hidrólise e condensação dos grupos silanol gerados^[32].

As desvantagens desse método estão ligadas ao uso de silano, que requer um processo com a graftização do silano para a molécula de polietileno e a condensação do grupo silanol onde a presença de temperatura e água (que tem que difundir através do polímero) é necessária^[33]. Além disso, os compostos pré-graftizados possuem tempo de validade reduzido, uma vez que a reticulação passa a ocorrer em temperatura ambiente, ou seja uma vez que a embalagem é aberta e há contato com a umidade do ambiente, o processo químico é iniciado. Outra limitação da tecnologia de reticulação por adição de silano é a necessidade de hidrolisar o alcóxi-silano em grupos silanol, além dos riscos operacionais envolvidos, uma vez que o silano é um componente reativo e que pode gerar explosões quando seu ponto de fulgor ou ponto de inflamação é ultrapassado.

O processo envolvendo silano consiste na incorporação de um organo-silano à cadeia principal do polímero usando peróxido como iniciador onde polímero é reticulado por exposição à temperatura e umidade.

Diferentemente do método anterior as reticulações não ocorrem entre os átomos de carbono, mas sim por ligações oxigênio-silício-oxigênio, como ilustrado na Figura 09:

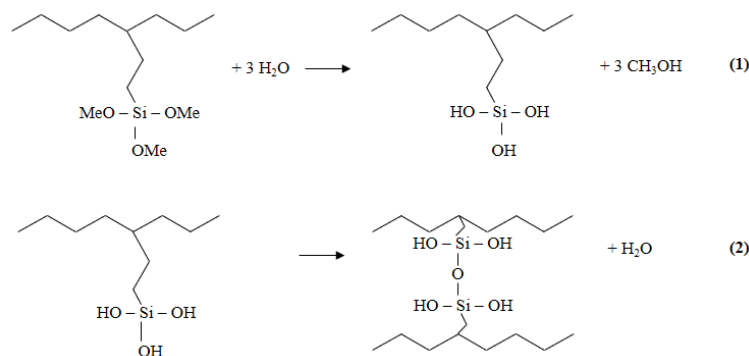


Figura 09: Mecanismo de reticulação via silano: (1) Hidrólise; (2) Condensação H₂O^[34]

Dentre os processos para a reticulação do PE via silano, destacam-se os métodos: Monosil e o Sioplás.

O processo em uma etapa, conhecido como Monosil foi patenteado em 1974 pelas empresas europeias BICC-UK e Maillefer. Neste processo, não é necessário a etapa de graftização e o silano líquido, peróxido e catalisadores são adicionados juntamente com o polietileno na zona de alimentação e a reticulação ocorre dentro da extrusora. Podem ocorrer limitações para acrescentar outros aditivos para coloração ou outras aplicações particulares do produto a ser extrudado, pois estes podem inibir a incorporação de silano e interferir no grau de reticulação do produto final^[35].

A Figura 10 esquematiza o processo Monosil:

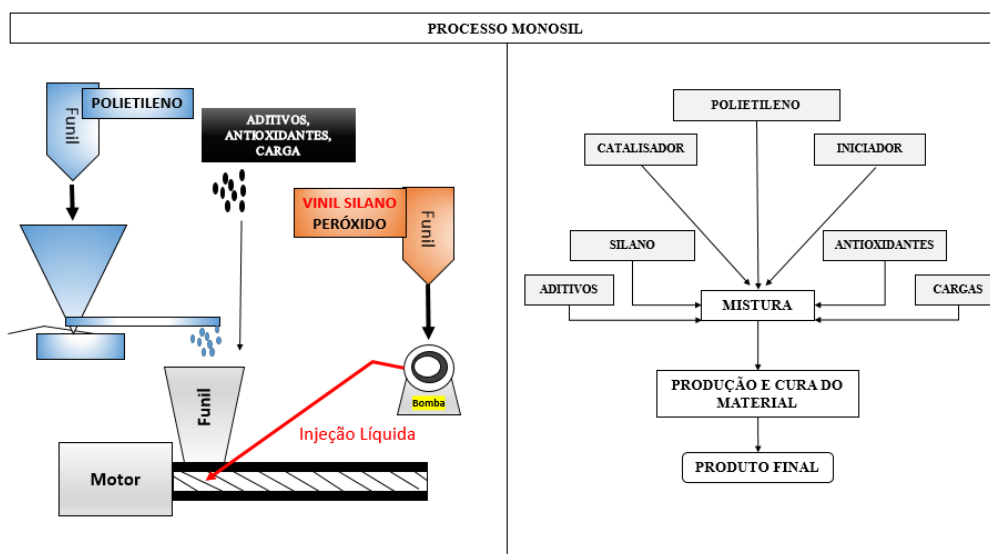


Figura 10: Esquema de extrusão e fluxograma de produção com processo Monosil.

No processo Monosil é utilizada uma extrusora trabalhando com uma rosca a elevadas taxas de L/D (comprimento/diâmetro). Esse processo pode resultar em maior produtividade, mas apresenta problemas de segurança devido à natureza volátil e inflamável de silanos.

O processo em duas etapas, conhecido como Sioplás ou do tipo bi-componente, utilizado nos experimentos deste trabalho, foi desenvolvido em 1968 pela Midland Silicone Co. e envolve primeiro a etapa de graftização do silano no polietileno com a ajuda de pequenas quantidades de peróxido como iniciador, utilizando normalmente uma extrusora dupla rosca e produção de *pellets* desse primeiro componente e posteriormente essa resina enxertada é combinada com catalisadores e aditivos específicos.

A mistura que dá origem ao catalisador inclui, tipicamente, uma quantidade de PE, um catalisador, um antioxidante, um estabilizador, e um lubrificante interno. A mistura base do catalisador também é produzida em *pellets* para facilitar sua mistura com o primeiro componente enxertado, utilizando uma extrusora convencional. A resina enxertada e o *masterbatch* catalisador são combinados numa proporção específica, fundidos e misturados em conjunto, gerando a reticulação do PE nos locais de enxerto de silano. O produto final é refrigerado em água ou ar ao sair da extrusora.

Industrialmente, esse primeiro componente é conhecido pelo termo “base”. Durante o processamento do produto a base é misturada com o segundo componente nomeado de “*master*” e outros aditivos, conforme ilustrado na Figura 11:

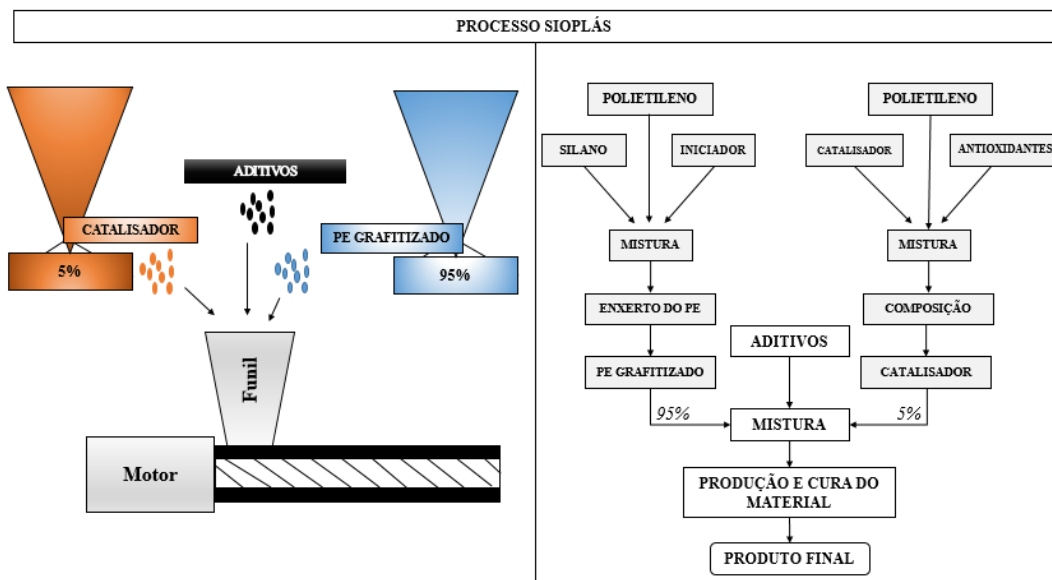


Figura 11: Esquema de extrusão e fluxograma de produção com processo Sioplás.

O processo Sioplás é simples e permite altas taxas de saída com baixo índice de sucata, além de utilizar equipamentos de extrusão convencional. O composto (base e *master*) pode se adaptar para preencher requisitos específicos da extrusora utilizada, que pode ter uma variação na relação comprimento e diâmetro, potência do motor ou tipo de rosca por exemplo, gerando assim variações de formulações, através da inclusão de diferentes aditivos.

A principal desvantagem, conforme citado anteriormente envolve o armazenamento, visto que a reação de reticulação pode ocorrer parcialmente durante essa etapa, mesmo sendo os *pellets* embalados em sacarias especiais, com camada de alumínio, para maior proteção contra a umidade.

No trabalho apresentado por Oliveira e Costa o sistema Sioplás foi utilizado a fim de promover a reticulação de um PEAD. Foram discutidos aspectos como a flexibilidade e economia do processo para definição do uso do silano na reticulação. Além disso, este trabalho mostrou que as amostras de PEX-B tenderam a um aumento de resistência à tração comparado ao polietileno não modificado, devido a presença das ligações cruzadas de siloxano, além de uma melhora de estabilidade térmica. ^[13]

Para avaliar a modificação de PEAD com viniltrimetoxissilano (VTMS), Zeferido ^[36] também aplicou o processo Sioplás, citando mais uma vez a facilidade de trabalhar com as condições necessárias para emprego deste processo. Em seus resultados, as amostras reticuladas via silano apresentam ótima resistência ao alongamento sob carga, o que pode ser atribuído ao aumento da massa molar e formação de ligações cruzadas entre as cadeias que fornecem resistência à propagação de fissura, o que demonstra que a rede tridimensional formada pelas pontes de siloxano no processo de reticulação tem capacidade de absorver maior impacto antes de romper ^[36]. Essas são características relevantes ao considerarmos a aplicação desse material em tubos, onde a propagação de trincas ou fissuras pode levar ao vazamento de água após a instalação do tubo.

3.3.3 Aplicação do PEX no setor de tubos

Para transporte de água quente na construção civil, os materiais metálicos, principalmente o cobre, são historicamente os mais utilizados. Os materiais plásticos para condução de água quente chegaram ao mercado brasileiro há menos de 40 anos com a introdução do CPVC. Indicadas para pressões de serviço de até 6,0 kgf/cm², as tubulações de CPVC para água quente dispensam as soldas e têm juntas realizadas a frio, mediante adesivo solvente apropriado, agregando velocidade de instalação. Em seguida foram lançados o PEX e

o PPR, este último com a união efetuada por termofusão, após a qual a junta passa a constituir um conjunto único com espessura reforçada.

Em relação ao PEX, existem dois tipos de tubos produzidos: o multicamada e o monocamada. O tubo multicamada (Figura 12) possui uma camada de PEX, seguida de um adesivo, uma camada de alumínio, outra camada adesiva, outra camada de alumínio e por último uma camada de PEX. A tecnologia para fabricação desse tipo de tubo ainda não foi desenvolvida no Brasil, sendo produzido principalmente na Europa, para finalidades específicas como instalações de gás, ar condicionado, aquecimento solar e transporte de produtos químicos. Esses tubos possuem alto valor agregado e, devido às multicamadas, são mais rígidos do que os tubos monocamada, porém ainda pode ser considerado maleável e suportam trabalhar sob maior pressão^[37]. Todos os tubos multicamadas comercializados no Brasil atualmente são importados.

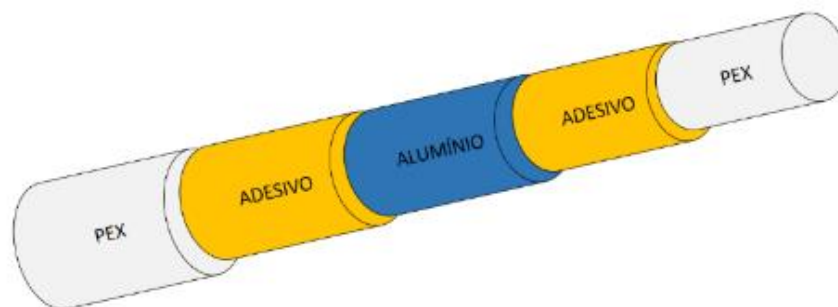


Figura 12: PEX Multicamadas

Os tubos PEX monocamada, podem ser obtidos tanto pelo método via silano, quanto pelo método via peróxido, através de processos de extrusão que variam seus equipamentos de acordo com a exigência de cada método. Esses são tubos flexíveis e maleáveis, o que fez com que se adequassem às exigências do setor de tubos para condução de água e imediatamente foram considerados como uma boa alternativa tendo em vista sua segurança e economia. É um material com alta resistência à corrosão química, baixa tendência à incrustação e perdas de carga baixa, também é leve, flexível e fácil de transportar e instalar visto que pode ser entregue em bobinas. A flexibilidade permite curvar os tubos sem uso de conexões. De acordo com a empresa Trisul, o sistema flexível usa 70% menos conexões - como cotovelos de 90° e 45° - que a tubulação rígida. Com menos conexões minimiza-se também o risco de vazamentos.

O sistema PEX também possui uma peculiaridade no que se refere a sua instalação, pois pode ser feita de maneira convencional, onde a instalação hidráulica utiliza-se de ramais, sub-ramais e conexões variadas, ou ponto a ponto por intermédio de um quadro de distribuição, que

ligam os tubos até os pontos de utilização, sem conexões intermediárias. A distribuição ponto a ponto segue o princípio da uma instalação elétrica, e os tubos podem ser levados individualmente através de conduítes, como ilustrado na Figura 13, onde em azul está representada a condução de água fria e vermelho a condução de água quente.



Figura 13: Exemplo de instalação de tubos PEX monocamada com quadro de distribuição^[38].

Ao todo, o sistema PEX com uso de quadros pré-montados permite redução de 50% no número de operários envolvidos no serviço e economia de 23,37% no custo total das instalações hidráulicas de um apartamento padrão de dois quartos.

Destaca-se também por sua leveza, facilitando o transporte, a estocagem e a instalação. Outro fator de destaque é o fornecimento em bobinas de 50 m e 100 m, agilizando a instalação de grandes trechos e possibilitando o corte em qualquer tamanho necessário, gerando menos perda de material durante a instalação. A baixa condutividade térmica do PEX permite manter a temperatura da água por um longo tempo.

A análise de mercado realizada no final de 2015 pela empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos para este trabalho, indica que aproximadamente 190 toneladas de tubos PEX monocamada são comercializados mensalmente no Brasil, por meio das principais empresas do ramo como: Tigre, Amanco, Emmeti Group, Grupo Astra, Hydro-Z Unikap e outros.

3.4 Requisitos do PEX monocamada no setor de Tubos

O sistema PEX monocamada deve estar em conformidade com a NBR 15939 “Sistemas de tubulações plásticas para instalações prediais de água quente e fria - Polietileno reticulado (PEX)”. Essa norma está dividida em três partes e, de acordo com a ABNT, a primeira parte especifica os aspectos gerais dos produtos que compõem os sistemas de tubulação de polietileno reticulado (PEX), destinados a utilização em instalações de água quente e fria, para a condução de água destinada ou não ao consumo humano, e em instalações de calefação a pressões e temperaturas de projeto de acordo com a classe de aplicação. A segunda parte da norma especifica os requisitos mínimos de procedimentos para projeto de tubulações de polietileno reticulado (PEX) empregados para condução de água quente e fria em instalações prediais destinadas ou não ao consumo humano. E por último, a terceira parte da norma estabelece os requisitos mínimos de procedimentos de transporte, armazenamento, manuseio, montagem e instalação de tubulações em polietileno reticulado (PEX) empregadas para condução de água quente e fria em instalações prediais destinadas ou não ao consumo humano. ^[39]

Para tubos que serão aplicados em distribuição de água quente, a temperatura de trabalho estabelecida é de 70°C, podendo chegar a uma temperatura máxima de 80°C, com vida útil de 50 anos em serviço. Em relação à opacidade, os tubos de PEX declarados opacos, não podem transmitir mais de 0,2% de luz visível ^[39]. Todos os materiais utilizados na produção dos tubos PEX não podem interferir na potabilidade da água, também não é permitido o uso de materiais plásticos reciclados.

As conexões para as ligações hidráulicas podem ser produzidas com material plástico diferente do PEX, de material metálico ou também do próprio PEX. Essas conexões são submetidas a ensaios de resistência à pressão interna, onde devem resistir ao esforço hidrostático sem apresentar ruptura nem vazamento durante o ensaio. Os ângulos nominais recomendados para as conexões são de 45° e 90°.

Em relação às características físicas e químicas dos tubos, são analisadas a retração longitudinal, que deve ser $\leq 3\%$. O tubo de um dado comprimento é submerso em um líquido inerte mantido a uma temperatura e tempo determinados. A retração é calculada como a porcentagem da variação de comprimento com relação ao comprimento inicial.

Análises de grau de reticulação por extração com solventes são necessárias. A norma especifica que o solvente a ser utilizado deve ser o xileno. De acordo com o método empregado para reticulação os valores padronizados para reticulação são: se via peróxido, a reticulação deve ser $\geq 70\%$, se via silano, deve apresentar reticulação $\geq 65\%$.

Avalia-se a estabilidade térmica dos tubos mediante pressão hidrostática (tangencial) e o tubo não deve apresentar ruptura durante o ensaio. Essa curva de referência deve ser produzida por um laboratório de qualidade certificado pelo INMETRO para que tenha validade^[39].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais empregados neste trabalho para a produção de PEX-A foram:

- PEAD *grade* 1878 produzido pela Borealis;
- Peróxido Trigonox produzido pela Akzo Nobel;
- Antioxidante Irganox 1076 do fabricante Ciba.

Para a produção de PEX-B foram utilizados os seguintes materiais:

- PEAD *grade* 4400 produzido pela Braskem;
- Viniltrimetoxissilano (VTMS) produzido pela Newport Industries.
- Catalisador *grade* 4/4 produzido pela Karina Ind. e Com. de Plásticos.
- Antioxidantes: Ciba 1076 e Ciba 1010.

Todos esses materiais foram gentilmente fornecidos pela empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda e foram utilizados como recebidos.

4.2 Preparação das Amostras

As cinco amostras de cada método de reticulação utilizadas neste trabalho foram preparadas em conjunto com os laboratórios da REDEMAT e da empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. Foram produzidas fitas a partir da mistura dos *pellets* e demais componentes da formulação (Tabela 03), em uma extrusora de bancada, mono-rosca, com quatro zonas de aquecimento, de marca IMACON (Figura 14).



Figura 14: Extrusora de bancada.

Foram aplicadas as condições de processo para extrusão das fitas na extrusora de bancada (Figura 14) de acordo com o recomendado pelo fabricante dos polietilenos, sendo as temperaturas: 210°C (Zona 1), 220°C (Zona 2), 230°C (Zona 3) e 240°C (Zona 4), sendo que para esta extrusora a Zona 4 é a mais próxima à saída do material pelo cabeçote. Foi utilizada uma tela de 80 *mesh* para melhorar a homogeneização da mistura. O material produzido e utilizado como amostra para este trabalho foi processado em 80 rpm.

Conforme recomendações dos fornecedores das matérias-primas, para cada tipo de reticulação, foram utilizados em proporções definidas na Tabela 03.

(I): Produção de PEX-A	
Materiais	Percentual (%)
PEAD <i>grade</i> 1878	99,40
Peróxido Trigonox	0,30
Antioxidante Irganox 1076	0,30
TOTAL	100

(II): Produção de PEX-B	
Materiais	Percentual (%)
PEAD <i>grade</i> 4400	93,45
VTMS	1,25
Catalisador <i>grade</i> 4/4	5,00
Antioxidante Ciba 1076	0,15
Antioxidante Ciba 1010	0,15
TOTAL	100

Tabela 03: Formulação utilizada para produção de amostras de PEX-A (I) e PEX-B (II).

Para a produção das fitas (Figura 15), foram utilizados no total cerca de 300 g de mistura para garantir a estabilidade da extrusora e evitar interferências relacionadas ao processo de partida da máquina na amostra. Após estabilização, amostras da fita com aproximadamente 5 g, com comprimento de 8,0 cm e largura de 2,0 cm foram cortadas e devidamente selecionadas para serem ensaiadas de acordo com cada corpo de prova necessário.



Figura 15: Produção de fitas em extrusora de bancada.

4.2.1 Processo de reticulação

Para acelerar a reticulação do PE via silano, a amostra foi acondicionada em um béquer e imersa em água aquecida a 100°C. O conjunto foi depositado em uma estufa da marca Fanem, modelo 320/3 MP por um período de três horas, conforme NBR NM IEC 60811-2-1:2003.

Nas amostras obtidas a partir de reticulação via peróxido, PEX-A não foi necessário nenhum tipo de aceleração, uma vez que o processo ocorre de maneira imediata após a passagem da mistura pela extrusora.

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de análise vastamente utilizada por fornecer evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura química. A técnica é baseada na interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular, fornecendo espectros de infravermelho de maneira rápida.

As análises de infravermelho foram realizadas no modo de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , instalado no laboratório da Karina Ind. e Com. de Plásticos (Figura 16).



Figura 16: Espectrômetro Spectrum One do fabricante PerkinElmer.

4.3.2 Grau de Reticulação

A determinação do grau de reticulação (teor de gel) foi realizada por extração com solventes conforme NBR 15939, anexo F. Os corpos de prova coletados foram dispostos em um cesto com tampa, fabricado com tela metálica, com uma malha de $125 \pm 25 \mu\text{m}$. Foram submersos em xileno puro, ao qual se adicionou 1% de antioxidante CIBA 1010, e mantido em ebulição por 8 horas, em uma estufa a vácuo da marca Fanem, modelo 320/3 MP a $140 \pm 2^\circ\text{C}$.

O teor de gel foi determinado segundo a equação:

$$G = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

onde G é o grau de reticulação dos corpos de prova individuais, expresso em porcentagem (%), m_1 é a massa do cesto com tampa, m_2 é a massa combinada do corpo de prova original, com cesto e tampa e m_3 é a massa combinada do resíduo, com cesto e a tampa, todas expressas em miligramas.

A determinação do teor de gel foi realizada nos laboratório de análises da empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos, utilizando-se um sistema para extração com solventes conforme mostrado na Figura 17.

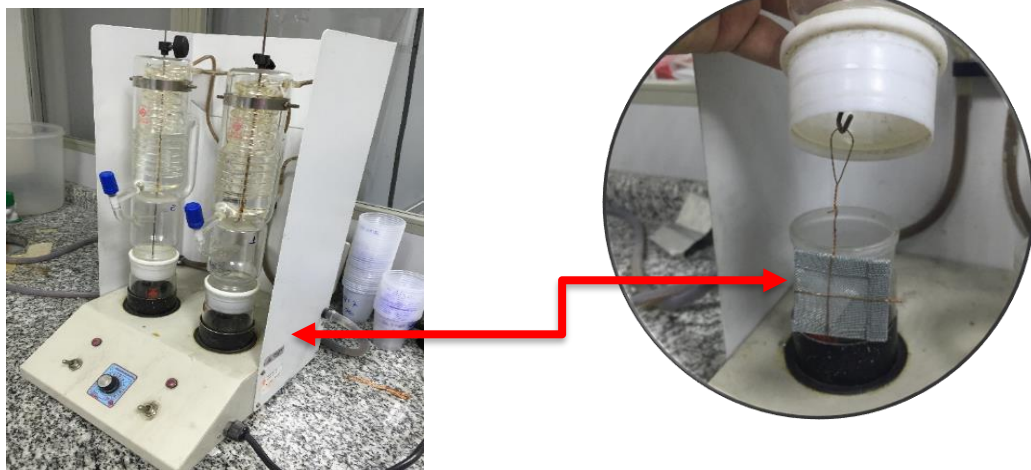


Figura 17: Sistema de extração para determinação do teor de gel.

Para este trabalho, essa análise é de grande importância, pois é necessário confirmar a presença dos percentuais de reticulação conforme estabelecidos pela norma.

4.3.3 Análise Termogravimétrica – TGA

A TGA é uma técnica destrutiva destinada ao monitoramento da variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas^[40]. Neste trabalho, as análises termogravimétricas foram utilizadas para avaliar e comparar possíveis mudanças na estabilidade térmica do PEX. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio e em uma faixa de temperatura de 30 a 600°C, utilizando-se um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA Q 500, do laboratório de análises da empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos (Figura 18).



Figura 18: TGA Q 500 da marca TA Instruments.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Os ensaios foram feitos em um equipamento de análise térmica da TA Instruments, modelo DSC Q 2000, do laboratório de análises da empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos (Figura 19).



Figura 19: DSC modelo Q 2000, da marca TA Instruments.

A DSC pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica^[41].

Neste trabalho, as análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o objetivo de avaliar o PE antes e depois da reticulação, aplicando taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e uma faixa de temperatura compreendida entre -30 e 200°C.

4.3.5 Ensaio mecânico de tração

Esses ensaios foram realizados com o propósito de avaliar o comportamento mecânico do PEX reticulado via silano e peróxido, para fins comparativos com cada PEAD utilizado sem reticulação. A partir das fitas extrudadas e após a comprovação de que o percentual de reticulação está de acordo com a NBR 15939, os corpos de prova tipo borboleta foram retirados com auxílio de um molde metálico, que pode ser observado na Figura 20:



Figura 20: Molde para corpos de prova borboleta.

A máquina de tração e alongamento (Figura 21) utilizada no trabalho é da marca EMIC, modelo DL500 e os ensaios estão de acordo com a norma IEC 60811-1-1, situado no laboratório de análises da empresa Karina Ind. e Com. de Plásticos. Os ensaios foram realizados a velocidade de 50 mm/min, utilizando uma célula com carga máxima de 20 kN.



Figura 21: Máquina de ensaio de tração.

4.3.6 Ensaio de Dureza Shore D

Nos ensaios para a verificação da dureza Shore D, utilizou-se um durômetro do fabricante Barreis, modelo BS 61 II, com resolução de um dígito (Figura 22).



Figura 22: Máquina de ensaio de dureza Shore D.

4.3.7 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida em um equipamento Ceast, modelo HDT 3 Vicat (Figura 23), disponível no laboratório da Karina Ind. e Com. de Plásticos. O ensaio foi realizado com uma tensão de 1,85 MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de 3 amostras de cada material foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica medida.



Figura 23: Máquina de ensaio de HDT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica largamente utilizada para caracterização de substâncias através da identificação de grupos funcionais presentes em suas moléculas. Essa técnica permite comprovar a presença de determinadas substâncias em uma amostra, auxiliando na determinação de sua pureza e quantificação de substâncias, bem como identificar possíveis mudanças estruturais ocasionadas por reações químicas, uma vez que as frequências de vibrações de cada ligação já são conhecidas, o que contribui para a caracterização do material.

As duas resinas de PEAD e os respectivos polímeros reticulados gerados, PEX-A e PEX-B foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros do PEAD 1878 antes e após a reticulação com peróxido (Figura 24) são bem semelhantes e mostraram as bandas típicas esperadas para esse polímero, quais sejam, as três bandas intensas em torno de 2900, 1460 e 730/720 cm^{-1} . Essas bandas podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos de vibração de estiramento, deformação e dobramento das ligações C-H.

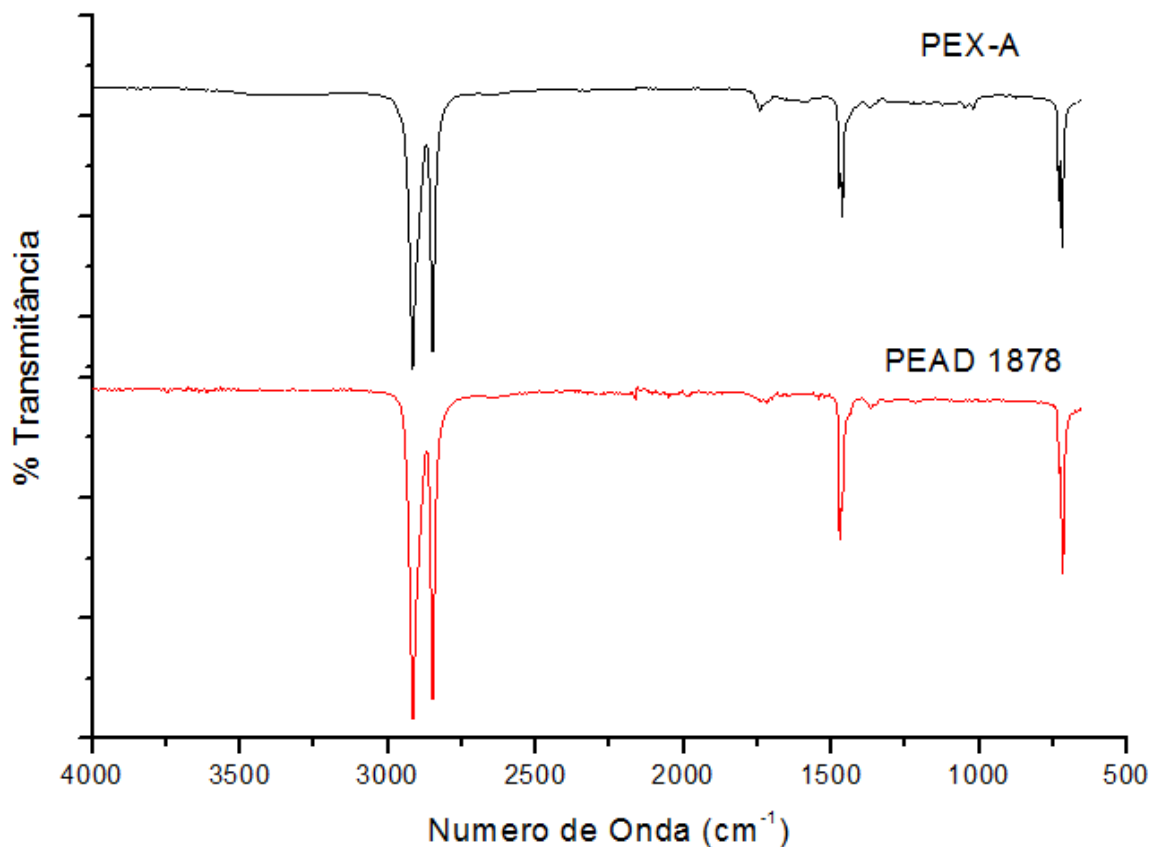


Figura 24: Espectros de FTIR das amostras de PEX-A e PEAD 1878

A Figura 25 mostra os espectros do PEAD 4400 antes e após a reticulação com siloxano. Neste caso é possível observar algumas diferenças, sendo a principal delas o aparecimento de uma pequena banda em 1018 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Si–O–Si. Ainda nessa região, embora apareçam várias outras bandas de pequena intensidade, é possível destacar as bandas em 1369 e 1095 cm^{-1} , comumente atribuídas a deformações da ligação Si–CH₂^[42,43]. Esses resultados comprovam a presença do grupo siloxano na estrutura reticulada do polímero.

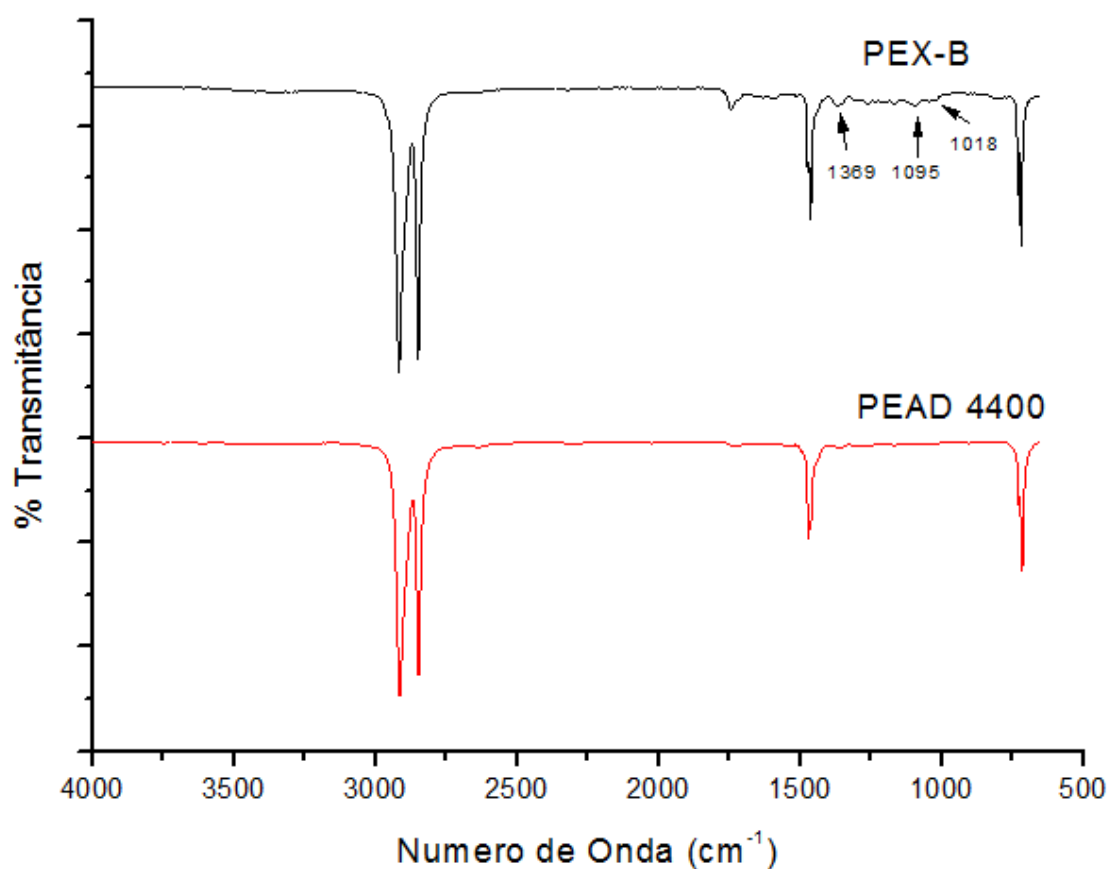


Figura 25: Espectros de FTIR das amostras de PEX-B e PEAD 4400

Os valores obtidos nos ensaios de teor de gel (Tabela 04) foram de 73,3%, para o polietileno reticulado com peróxido e de 64,0% para o reticulado via silano. Estes resultados são indicam uma proximidade dos teores encontrados com o requisito normativo (NBR 15939), segundo o qual o teor de gel para a reticulação via peróxido deve ser $\geq 70\%$ e pela via silano, deve apresentar reticulação $\geq 65\%$.

O percentual de teor de gel de PEX-A foi ligeiramente superior ao PEX-B. A princípio esse fato poderia ser relacionado somente aos mecanismos de formações de ligações químicas, o que sugestivamente nos levaria à conclusão de que o método via peróxido é mais eficiente na

formação de ligações inter cruzadas do que o método via silano, porém demais análises realizadas nesses materiais que serão apresentados neste trabalho mostram que somente o teor de gel não deve ser um indicativo para comparação de desempenho dos métodos de reticulação. Para polietilenos reticulados deve-se avaliar a eficiência da reticulação considerando também a dependência do *grade* de polietileno utilizado, da sua formulação e as condições de processamento utilizadas.

Material	Teor Gel (%)
PEX-A	73,3
PEX-B	64,0

Tabela 04: Resultados de Ensaio de Teor de Gel

Os valores de teor de gel encontrados neste trabalho são similares aos obtidos em estudos de reticulação elaborados por Celine e George que também observaram valores maiores desse parâmetro para a reticulação via peróxido quando comparados com aquela via silano, o que foi associado às diferenças entre as ligações cruzadas via peróxido (C–C) que são menos volumosas que as do grupo siloxano (Si–O–Si), permitindo melhor distribuição nas cadeias poliméricas e assim, a reticulação por adição de peróxido exibe uma rede relativamente homogênea, porém mais frágil; enquanto que a reticulação por adição de silano resulta em uma rede menos homogênea, já que esse grupo é mais volumoso e a reticulação ocorre apenas na fase amorfa, sendo, porém, mais resistente^[29]. A maior resistência advém da energia de ligação das ligações Si–O–Si (452 kJ/mol) que é superior à das ligações C–C (347 kJ/mol) ^[44].

Vale ressaltar novamente a correlação das frações de silano e peróxidos utilizadas, pois com o aumento ou diminuição dos percentuais de cada componente na mistura, diferentes valores de teor de gel podem ser encontrados, como demonstrado por Kampouris e Andreopoulos em trabalho sobre o efeito do teor de gel nas propriedades físicas do polietileno^[45].

Portanto pode-se concluir que o método de processamento aplicado neste trabalho foi adequado para garantir a formação de uma quantidade de ligações cruzadas suficiente para que o percentual de teor de gel estivesse de acordo com o estabelecido na norma do produto e também valores encontrados na literatura, porém para fins de comparação entre os métodos de reticulação, esse parâmetro não deve ser analisado isoladamente.

Embora não sejam úteis como métodos de identificação de polímeros, as análises térmicas têm sido cada vez mais utilizadas para caracterizar polímeros, medir a dependência de

algumas propriedades mecânicas ou físicas com a temperatura e correlacionar essa dependência com a estrutura do polímero. Para isso existem diversas técnicas, cada uma apresentando uma grande variedade de aplicações. Neste trabalho, a caracterização térmica dos polietilenos antes e após as reações de reticulação foram feitas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 26 apresenta as curvas TG dos dois diferentes tipos de polietileno de alta densidade (PEAD) usados neste trabalho e dos respectivos materiais resultantes após a reação de reticulação. Para o PEAD 1878 foi utilizado o método de reticulação baseado em peróxido, enquanto que para o PEAD 4400, foi utilizado o método silano. Apesar das curvas TG apresentarem perfis bastante similares, é possível identificar algumas diferenças sutis para cada amostra. A degradação de todos os polímeros analisados se iniciou acima de 400°C; tanto para o PEAD 1878 como para PEAD 4400 a temperatura de degradação máxima (T_{onset}) ocorreu em torno de 455°C. Observa-se uma pequena diferença que pode ser atribuída às diferentes fontes desses polímeros, embora ambos sejam referidos como polietileno de alta densidade. O PEAD 1878 foi reticulado utilizando-se o método peróxido e o PEAD 4400, o método silano originando, respectivamente as amostras PEX-A e PEX-B.

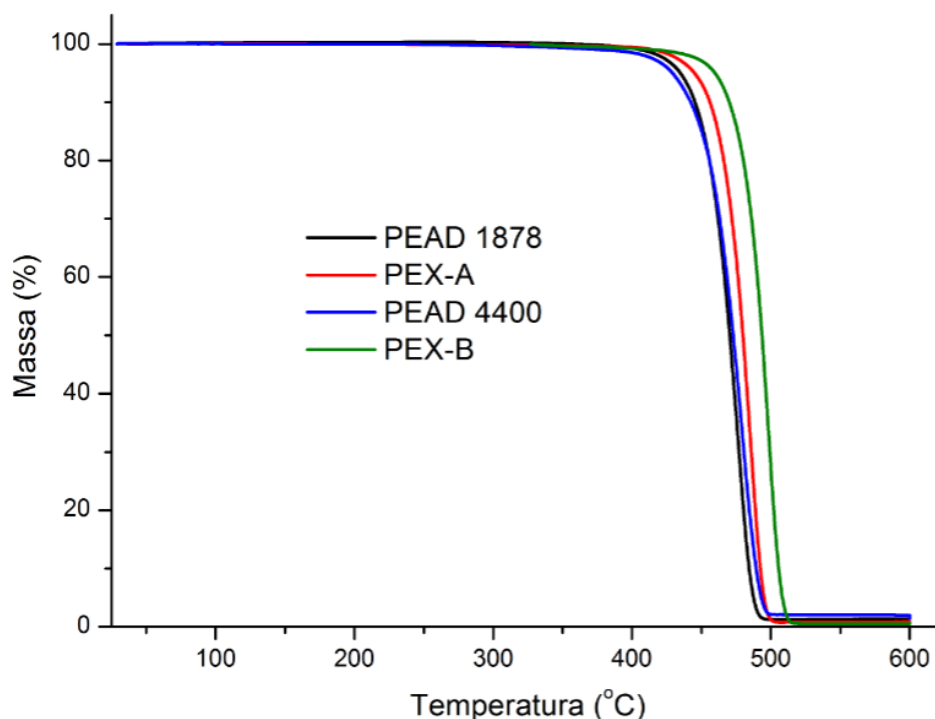


Figura 26: Curvas TG das amostras de polietilenos antes e após a reticulação.

O processo de reticulação contribuiu para uma ligeira melhoria na estabilidade térmica dos polietilenos. Para o PEAD 1878 a temperatura de degradação sofreu um pequeno aumento de 454 para 461°C, enquanto para o PEAD 4400 ela passou de 457 para 466°C, após a reticulação. Esses resultados sugerem também que o método silano foi mais eficiente em produzir uma estrutura reticulada com maior interação entre as cadeias, devido à presença de ligações Si–O, que são mais fortes que as ligações C–C. Essa possibilidade foi confirmada pelas análises de espectroscopia por infravermelho, que mostrou a presença de ligações Si–O nos espectros de FTIR da amostra PEX-B.

A Figura 27 apresenta as curvas DSC das amostras de polietileno antes e após a reticulação.

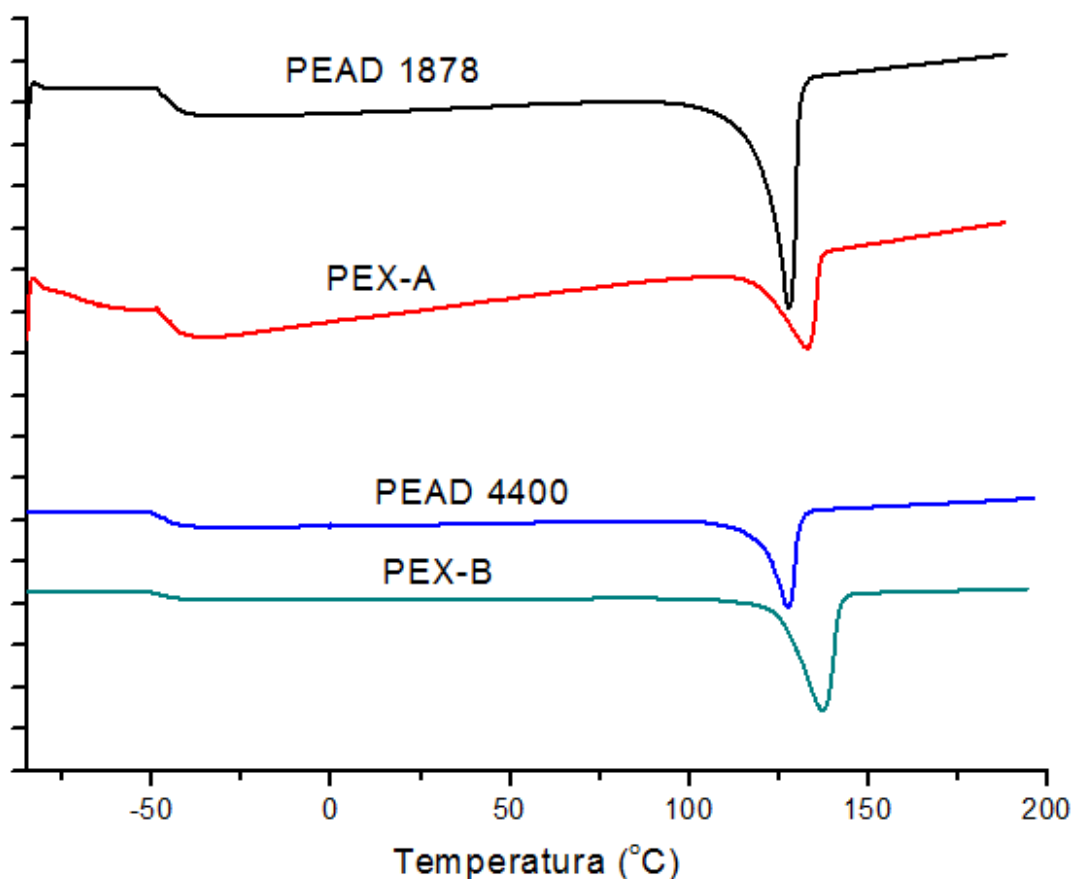


Figura 27: Curvas DSC das amostras de polietilenos antes e após a reticulação

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras de PEAD antes da reticulação ficaram entre -44 e -43°C, que são valores típicos para esse polímero. Embora o processo de reticulação tenha sido comprovado pelos outros métodos descritos anteriormente, não se

observou um aumento significativo da T_g para nenhuma das amostras após o processo de reticulação.

A tabela 05 apresenta os resultados de T_g e T_m para os polietilenos antes e após a reticulação.

Amostra	T_g	T_m
PEAD 1878	-44,2°C	125,5°C
PEX-A	-42,8°C	134,1°C
PEAD 4400	-43,2°C	128,7°C
PEX-B	-41,8°C	136,0°C

Tabela 05: Valores das temperaturas T_g e T_m .

Para a amostra de PEAD 1878 a T_g variou de -44,2°C para -42,8°C no PEX-A e para o PEAD 4400 o aumento foi de -43,2°C para -41,8°C no PEX-B. Em relação à temperatura de fusão, embora as variações também tenham sido pequenas, os valores observados foram ligeiramente maiores; no caso do PEAD 1878 a temperatura aumentou de 125,5°C para 134,1°C no PEX-A e de 128,7°C no PEAD 4400 para 136,0°C no PEX-B.

É importante considerar que o polietileno de alta densidade já possui temperaturas de transição vítrea e de fusão um pouco mais elevadas que outros tipos de polietileno como o PELBD e o PEBD; sendo assim, mesmo que as variações daquelas temperaturas não tenham sido significativas, os aumentos observados comprovam que a mobilidade das cadeias ficou mais restrita após a reticulação, como seria de se esperar.

A fim de avaliar a influência dos diferentes métodos de reticulação sobre as propriedades mecânicas dos polietilenos estudados, foram realizados ensaios de alongamento na ruptura, resistência à tração, dureza e temperatura de deflexão térmica para as amostras antes e após os processos de reticulação (Tabela 06). Os resultados indicaram que o processo de reticulação implicou em uma melhora das propriedades do material original em ambos os casos. Por se tratar de um material termoplástico, o PEAD possui maior mobilidade das cadeias sendo esperado um percentual de alongamento maior quando comparado aos materiais reticulados ^[46].

Com efeito, tanto o PEX-A como o PEX-B apresentam melhor estabilidade dimensional que os respectivos polímeros não reticulados, como se pode inferir pelos menores percentuais de alongamento na ruptura de acordo com a Tabela 06.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Dureza Shore D	HDT (Vicat)
PEAD 1878	593,8	22,16	63,1	57,4
PEX-A	432,6	49,70	69,3	92,6
PEAD 4400	639,5	24,18	63,7	69,6
PEX-B	532,2	41,89	71,8	95,8

Tabela 06: Resultados dos Ensaio Mecânicos.

Novamente a diferença relativa entre as duas amostras originais está relacionada aos *grades* de cada uma. Do mesmo modo, os ensaios de resistência à tração comprovam que a reticulação conferiu melhores propriedades mecânicas aos polímeros após a reticulação. Os resultados mostram que o PEX-A e o PEX-B apresentam maiores resistências à tração que os respectivos polímeros não reticulados dos quais são provenientes.

É interessante observar que os resultados dos ensaios de resistência à tração dos polímeros reticulados são consistentes com os valores obtidos para o alongamento na ruptura, já que o PEX-B, que apresentou maior percentagem de alongamento na ruptura ofereceu menor resistência à tração que o PEX-A. A mesma consistência não é observada para as amostras de polietileno originais, o que provavelmente pode estar relacionado aos *grades* ou aditivos que cada amostra contém. Os valores de alongamento na ruptura e resistência à tração para os dois tipos de PEAD utilizados são comparáveis àqueles relatados por Bomtempo ^[08]. O maior percentual de alongamento na ruptura e, conseqüentemente a menor resistência à tração apresentados pelo PEX-B em comparação ao PEX-A, pode ser atribuído à natureza das ligações químicas geradas no processo de entrecruzamento^[47]. A reticulação via silano confere maior flexibilidade ao polímero, devido à presença de ligações O-Si-O; entretanto, como essas ligações são mais fortes que as ligações resultantes da reticulação via peróxido, o PEX-B apresenta maior percentual de alongamento na ruptura.

Os resultados indicaram que a reticulação não alterou significativamente os índices de dureza Shore D dos polietilenos utilizados, tendo-se obtido valores entre 60-72, que estão de

acordo com a literatura^[20,41], sendo que PEX-A e PEX-B apresentaram valores ligeiramente maiores que os polietilenos não reticulados.

O ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) é de fundamental importância para se determinar uma faixa aceitável de temperatura de trabalho, acima da qual o polímero possivelmente não conseguirá desempenhar suas funções conforme projetado^[48]. Os resultados obtidos nesse ensaio (Tabela 06) apontaram um aumento no valor de HDT dos polietilenos após o processo de reticulação. Para o PEAD 1878 esse aumento foi de 57,4°C para 92,6°C no polímero reticulado e para o PEAD 4400, de 69,6°C para 95,8°C. Esses aumentos provocados pelo processo de reticulação são bastante encorajadores e abrem novas perspectivas do ponto de vista tecnológico para as aplicações desses polímeros em tubos.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados dois métodos de reticulação para o polietileno, um envolvendo a reação com peróxido e o outro com silano. O primeiro resulta em um material denominado PEX-A e, o segundo, em outro material designado como PEX-B. Tanto os polímeros originais como os reticulados foram caracterizados por métodos clássicos de análise.

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu identificar a presença dos grupos funcionais característicos do polietileno, bem como os resultantes da incorporação de grupos siloxano. Os polímeros reticulados apresentaram teores de gel acima de 60%, o que permite concluir que os métodos utilizados foram eficientes no sentido de obter uma quantidade adequada de ligações cruzadas entre as moléculas dos polímeros. A reticulação influenciou o comportamento dos polímeros em termos da temperatura, conforme indicado pelas curvas de termogravimetria, que mostraram uma ligeira melhoria da estabilidade térmica dos polímeros após o processo de reticulação. Através da análise termogravimétrica foi possível observar que o método silano produziu uma estrutura com interação mais forte entre as cadeias devido à presença de grupos siloxano. As temperaturas de transição vítrea e de fusão dos materiais reticulados foram moderadamente superiores em comparação aos polímeros originais, conforme observado pelas curvas obtidas pelo DSC.

As propriedades mecânicas dos materiais também foram avaliadas e observou-se uma boa melhoria dessas propriedades após efetuada a reticulação. Essas melhorias no desempenho dos materiais foi justificada em termos da maior interação entre as cadeias provocada pela reticulação.

O ganho de qualidade nas propriedades do polietileno abre novas perspectivas para ampliar o leque de aplicações desse polímero *commodity*, incluindo a produção de tubos para transportar líquidos a altas temperaturas.

De modo geral, o método via silano forneceu resultados mais satisfatórios em termos de promover uma melhoria das propriedades do polietileno através da reticulação. Essa observação, aliada ao fato de que o processo via silano envolve procedimentos mais simples, justifica a constatação de que esse é o método mais utilizado pelas empresas brasileiras que produzem polietileno reticulado.

As conclusões obtidas a partir deste trabalho deverão auxiliar as diversas discussões existentes no mercado de tubos no que diz respeito ao desempenho do PEX-A em comparação ao PEX-B, pois atualmente as empresas produtoras via um determinado método defendem a qualidade de seu produto levando em conta somente aspectos comerciais, e a partir do que foi

apresentado, as vantagens e desvantagens de cada método, poderão ser debatidas também por meio de resultados provenientes de estudos científicos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Recomenda-se para trabalhos futuros analisar os diferentes tipos de peróxido e silano e avaliar a composição desses materiais e sua interferência quantitativa no processo de reticulação.
- Realizar ensaios com diferentes percentuais de peróxido e silano para identificar onde esses materiais apresentam maior desempenho em relação ao mínimo inserido no processo.
- Avaliar a influência do tempo e temperatura de envelhecimento nas propriedades do polietileno reticulado.
- Caracterizar os polietilenos reticulados por meio de Difração de Raios-X, Análise Termomecânica (TMA) e MEV.
- Testar o desempenho de tubos de polietileno reticulados em situações que exigem pressão.

REFERÊNCIAS

- [01] ABIPLAST, Associação Brasileira de Plásticos. Relatório anual. Perfil da Indústria Brasileira de Transformados Plásticos 2014. Disponível em <http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf> Acesso em: 15 de fevereiro de 2016.
- [02] MORAWETZ, Herbert. Polymers: The Origins and Growth of a Science. Nova York. 2ª Edição. Editora Dover. 1995
- [03] HAGE Jr, Elias. “Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros”. Revista Polímeros, Vol.8, nº2, pp 6-9. 1998.
- [04] NAVARRO, R.F. “A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna”. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 1, nº1, pp 01-11. 2006.
- [02] BEAN, Robert. “The History and Influence of PEX Pipe on Indoor Environmental Quality.” 2007. Disponível em: <http://www.healthyheating.com/History_of_Pex.htm> Acesso em 02 de março de 2016.
- [05] ACKELRUD, Leni. Fundamentos das Ciências dos Polímeros. Barueri, SP. Editora Manole. 2007.
- [06] SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva, DE PAOLI, Marco Aurelio. “A Tecnologia Da Reciclagem De Polímeros”. Química Nova, Vol. 28, nº 1, pp 65-72. 2005.
- [07] MANO, Eloisa Biassoto. Introdução a Polímeros. 2ª Edição. São Paulo, Editora Edgar Blücher. 2004.
- [08] BOMTEMPO, J.V. “Innovation et organisation: le cas de l’industrie des polymeres.” Tese de Doutorado, L’ École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris (1994).

- [09] HEMAIS, A. Polímeros e a Indústria Automobilística. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, nº 2, pp. 107-114. 2003
- [10] PITT, Fernando Darci, BOING, Denis, BARROS, António André Chivanga. “Desenvolvimento Histórico, Científico E Tecnológico De Polímeros Sintéticos E De Fontes Renováveis. ” Revista da UNIFEFE, Vol. 1, nº 9. 2011
- [11] ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química e Derivados). Anuário da Indústria Química Brasileira, 42ª edição, São Paulo. 2015
- [12] FELDMAN, D., BARBALATA, A.; Synthetic Polymers – Technology, Properties, Applications. Londres. 1ª Edição, Editora Chapman & Hall. 1996
- [13] OLIVEIRA G.L., COSTA M.F. “Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high- density polyethylene”. Materials Science and Engineering. Vol. 527, pp. 4593–4599. 2010.
- [14] PEACOK, J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. Nova York. Editora Marcel Dekker. 2000.
- [15] HARPER, A. Modern Plastics Handbook. Nova York. Editora McGraw-Hill. 2000.
- [16] COUTINHO, M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, Luiz C. de. “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, nº 1, pp. 1-13. 2003.
- [17] MARCILLA, A. RUIZ-FEMENIA, R., HERNÁNDEZ J. “Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene.” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol 76, nº 1, pp 254 -259. 2006.
- [18] CARRAHER Jr C. E. Polymer Chemistry – An Introduction. Nova York. 4ª Edição. Editora Marcel Dekke. 1996

- [19] CANEVAROLO Jr., V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo. Editora Artliber, 2002.
- [20] CHONG, T. S. “Design and process for producing silane crosslinked polyolefin compound.” Dissertação (Mestrado em Engenharia de Polímeros) – University Teknologi Malaysia, Malásia, 2005.
- [21] E. ROUMELI, K., M. PARASKEVOPOULOS, D. BIKIARI, K. CHRISAFIS. “Effect of high energy ball milling on the structure and mechanical properties of cross-linked high density polyethylene”. J Master Science. Vol. 48, pp. 6753–6761. 2013.
- [22] BRASKEM. Polímero de ultra-alto peso molecular. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=94>>. Acesso em 10 de março de 2016.
- [23] MORSHEDIAN P., HOSEINPOUR, P. “Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review”. Iranian Polymer Journal, Vol. 18, nº 02, pp 103-128. 2009.
- [24] DADBIN, M. FROUNCHI, M. “Studies on the properties and structure of electron-beam crosslinked low-density polyethylene/poly[ethylene-co-(vinil acetate)] blends.” Revista Polymer International. Vol. 54, nº 4, pp 686-691. 2005
- [25] MORSHEDIAN, P. “Investigation of the effect of electron beam on polyethylene alloys”. Iranian Polymer Journal, Vol. 16, pp 95-101. 2003.
- [26] J. Cirasa; P. Cirasa, Patent WO n. A1 009395, 2008.
- [27] HIDEO, AKINORI, KAZUSHI, HIROYUKI, KAZUHISA, HIDEKAZU. “Study on the Structure of Peroxide Cross-Linked Polyethylene Pipes with Several Stabilizers”. Scientific Research. Materials Sciences and Applications, Vol 4, pp.497-503. 2013.
- [28] LAZAR, M., RADO, R., RYCHLY, J., “In Advances in Polymer Science”, Berlin Springer Verlag, Vol. 95, pp.149. 1990.

- [29] CELINA, M., GEORGE, G.A., “Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 48, pp. 297-312. 1995.
- [30] SOURKI F, MORSHEDIAN J. “On the improvement of physical and mechanical properties of PE by crosslinking”. *Iran J Polym Science Technology*. Vol. 14, pp. 95- 100, 2001.
- [31] MELO, P., MARQUES F.V. “PEX Synthesized via Peroxide for Oil Pipes, Starting from Different Commercial Polyethylenes: Influence of Comonomer and Catalyst Type”. WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. Kga. Vol 299/300, pp. 246–253. 2011.
- [32] PESSANHA, B., ROCHA, C. B. “Introdução de Ligações Cruzadas no LLDPE Através de Processo de Extrusão Reativa de Graftização do Vinil-TriMetóxi-Silano (VTMS) na Cadeia Polimérica: Efeito das Condições de Processamento e do Sistema Reacional”. *Revista Polímeros*, vol. 21, nº 1, pp. 53-58. 2011.
- [33] CAMERON, R., LIEN, K., LORIGAN, P., “Advances in Silane: Crosslinkable Polyethylene”, *Wire Journal International*, pp. 56-58. 1990.
- [34] BENGTTSSON M.; OKSMAN K. “The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites.” *Journal Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, nº 5, pp. 752-765. 2006
- [35] CRAN, M. J., BIGGER, S.W., SCHIERS, J. “Characterizing Blends of Linear Low-Density and Low-Density Polyethylene by DSC.” *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, Vol. 81, pp. 321-327. 2005
- [36] ZEFERINO, R. “Avaliação da modificação de PEAD com vinil-trimetóxi-silano (VTMS) por extrusão reativa. ” *Dissertação (Mestrado)*. UFRGS, Porto Alegre. 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/70460>>
- [37] GRUPO ASTRA, Comunicação do Grupo Astra, Disponível em <<http://www.astra-sa.com.br/destaques/index.php/pex-multitemperatura>. > Acesso em: 04 de janeiro de 2016.

[38] AMANCO. Manual Técnico Linha Amanco. Disponível em <<http://amanco.com.br/downloads#technical-manuals>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016.

[39] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Norma NBR ISO 15939. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/pesquisas/?searchword=15939&x=0&y=0>>. Acesso em 01 de abril de 2016.

[40] MOTHÉ, C. G., Análise térmica de materiais. São Paulo. Editora Artliber. 2009.

[41] SILVA, F., ARAÚJO, M. “Análise Do Comportamento Termomecânico, Térmico E Mecânico De Blendas De Pa6/Resíduos De Borracha”. Revista de Engenharia e Tecnologia, Vol. 6, n°. 1, pp. 160-169. 2014

[42] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5 ed, New York, John Wiley & Sons, 1991.

[43] KALYANEE S., SIRINYA C. “Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials.” Polymer Testing. Vol 25, pp. 518–526. 2006

[44]- ZUMDAHL, S. S., Introduction Chemistry. 5ª Edição. Editora Houghton-Mifflin, 2003.

[45] KAMPOURIS, E. M.; ANDREOPOULOS, A. G. “The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties”. European Polymer Journal. Vol. 25, n° 3, pp. 321-324. 1989

[46] J. E. RITUMS, A. MATTOZZI, U. W. GEDDE, M. S. HEDENQVIST, G. BERGMAN, M. PALMLO. “Mechanical Properties of High-Density Polyethylene and Crosslinked High-Density Polyethylene in Crude Oil and Its Components.” Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, pp. 641–648 2006.

[47] MOELA, C., CARLOMAGNO, Giovanni Maria, NELE, L. Chemical and irradiation crosslinking of polyethylene. Technological performance over costs. Revista Polymer-Plastic Technology and Engineering. Vol. 43, n° 3, pp 629-646. 2004

[48] WU, T. "Silane crosslinkable polyethylene compounds: applications and manufacturing methods." *Plastics additives & compounding*. Vol. 9, n° 6, pp 40-43. 2007

ANEXO 1: Proposta de Artigo

Estudo da influência dos métodos de reticulação sobre as propriedades do polietileno.

Study of the influence of the crosslinking methods on the properties of polyethylene.

Mariana Babilone de Souza Ferreira ¹, Cláudio Gouvêa dos Santos ².

1 Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT - UFOP CEP – 35400-000, Ouro Preto, MG.

e-mail: marianababilone@hotmail.com

2 Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Química - ICEB/UFOP CEP – 35400-000, Ouro Preto, MG.

e-mail: claudio@iceb.ufop.br

RESUMO

Neste trabalho, foram analisados métodos que utilizam peróxido (PEX-A) e silano (PEX-B) como agentes de modificação química para a reticulação da cadeia do PE, conferindo ao polímero uma rede tridimensional termofixa, visando a aplicação do PE em tubos de condução de água quente e fria. Para se alcançar esses objetivos, os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), teor de gel e análises térmicas (TGA e DSC). Também foram avaliadas algumas propriedades mecânicas tais como dureza e resistência à tração, bem como a determinação da temperatura de deflexão (HDT). Os espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho demonstraram a presença dos grupos funcionais característicos do PE e a incorporação de grupos siloxano no PEX-B. O teor de gel obtido acima de 60% demonstrou a formação de cadeias intrecruzadas entre as moléculas dos polímeros. As análises térmicas associadas aos demais dados da literatura indicam, de maneira geral, maior eficiência na formação de cadeias cruzadas pelo processo de reticulação via silano do que a reticulação via peróxido. Quanto aos ensaios mecânicos, os mesmos também demonstram melhoria nas propriedades mecânicas do polímero reticulado quando comparado ao respectivo PE original. Desta forma, de modo geral, o método via silano forneceu resultados suficientes para a conclusão de que as propriedades avaliadas são superiores quando comparado ao método de reticulação via peróxido.

Palavras-chave: polietileno, polietileno reticulado, peróxido, silano.

ABSTRACT

In this work, methods based on peroxide (PEX-A) and silane (PEX-B) as chemical modification agents for PE chain crosslinking were analyzed, giving the polymer a thermophilic three-dimensional network, aiming the application of PE in pipes in pipes for conduction of hot and cold water. In order to achieve these objectives, the materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), gel content and thermal analysis (TGA and DSC). Also, some mechanical properties such as tensile strength and hardness, as well as the determination of the heat deflection temperature (HDT) were evaluated. Spectra obtained by spectroscopy in the infrared region demonstrated the presence of the functional groups characteristic of PE and the incorporation of siloxane groups in PEX-B. Gel content values obtained were above 60% and indicated the formation of crosslinked chains between the molecules of the polymers. The thermal analysis associated to other data in the literature suggest, in a general way, a greater efficiency in the formation of a chain network by the silane crosslinking process in comparison with the peroxide process. As for the mechanical tests, they also showed improvement in the mechanical properties of the crosslinked polymer when compared to the respective original PE. Thus, in general, the silane method provided sufficient results for the conclusion that the properties evaluated are superior when compared to the peroxide crosslinking method.

Keywords: polyethylene, crosslinked polyethylene, peroxide, silane.

1. INTRODUÇÃO

Para garantir a sobrevivência da humanidade frente às dificuldades impostas pelo planeta desde as épocas mais remotas da sociedade, o ser humano tem desenvolvido a capacidade de transformar os recursos disponíveis, em busca de novas soluções para os problemas cotidianos. Dentre estes recursos, o plástico faz parte da história da evolução humana e vem sendo utilizado em substituição a ligas metálicas e materiais cerâmicos, entre outros, tendo em vista a baixa complexidade de seu processamento, a redução de consumo de energia elétrica e a possibilidade de economia de matéria-prima, visto que a reciclagem, em muitos casos, é uma alternativa plausível. Podemos quantificar a importância desse produto no mundo ao considerarmos uma produção mundial de aproximadamente 250 milhões de toneladas de resinas termoplásticas em 2013, segundo a Abiplast, para a qual o Brasil contribuiu com 6,5 milhões de toneladas, o que representa 2,7% da produção mundial, a mais significativa da América Latina [01].

Dentre os materiais termoplásticos, destaca-se o polietileno, proveniente da transformação molecular do etileno e estudado desde 1935 na Inglaterra. Entretanto, o PE apresenta limitações quando aplicado em produtos que são submetidos a elevadas temperaturas, pois apresenta baixa temperatura de fusão. Em busca de solucionar essa deficiência do polímero, surgiu o polietileno reticulado (PEX), que apresenta uma rede polimérica mais resistente, ampliando suas possibilidades de uso. O primeiro polietileno reticulado (PEX) foi preparado em 1930, irradiando-se um tubo extrusado, com um feixe de elétrons. Em 1960, Thomas Engel reticulou o PE misturando peróxido com um polietileno de alta densidade (PEAD) antes da extrusão, e as ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido através de uma longa matriz aquecida. Em 1968, o processo Sioplás (realizado em duas etapas), usando silano, foi patenteado, seguido por outro processo baseado em silano, o Monosil (realizado em uma etapa), em 1974 [02].

O processo de reticulação confere ao polímero uma rede tridimensional termofixa, que não pode ser processada ou dissolvida sem que ocorra a degradação do mesmo, o que torna este material mais estável às variações de temperatura, permite a incorporação de um maior volume de carga, melhora a resistência à formação e propagação de trincas e resulta em um material com maior resistência à tração [03].

Nesse contexto, este trabalho visa estudar e comparar a influência do método de reticulação via peróxido (PEX-A) e via silano (PEX-B) sobre as propriedades do polietileno, considerando sua aplicação em tubos para condução de água quente, buscando contribuir para o melhor entendimento dessa tecnologia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais empregados neste trabalho para a produção de PEX-A foram:

- PEAD grade 1878 produzido pela Borealis;
- Peróxido Trigonox produzido pela Akzo Nobel;
- Antioxidante Irganox 1076 do fabricante Ciba.

Para a produção de PEX-B foram utilizados os seguintes materiais:

- PEAD grade 4400 produzido pela Braskem;
- Viniltrimetoxissilano (VTMS) produzido pela Newport Industries.
- Catalisador grade 4/4 produzido pela Karina Ind. e Com. de Plásticos.
- Antioxidantes: Ciba 1076 e Ciba 1010.

2.1.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas em conjunto com os laboratórios da REDEMAT e da empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. Foram produzidas fitas a partir da mistura dos pellets e demais componentes da formulação (Tabela 03), em uma extrusora de bancada, mono-rosca, com quatro zonas de aquecimento, de marca IMACON. Foram aplicadas as condições de processo para extrusão das fitas na extrusora de bancada (Figura 14) de acordo com o recomendado pelo fabricante dos polietilenos, sendo as temperaturas: 210°C (Zona 1), 220°C (Zona 2), 230°C (Zona 3) e 240°C (Zona 4), sendo que para esta extrusora a Zona 4 é a mais próxima à saída do material pelo cabeçote. Foi utilizada uma tela de 80 mesh para melhorar a homogeneização da mistura. O material produzido e utilizado como amostra para este trabalho foi processado em 80 rpm.

2.1.2 Processo de Reticulação

Para acelerar a reticulação do PE via silano, a amostra foi acondicionada em um béquer e imersa em água aquecida a 100°C. O conjunto foi depositado em uma estufa da marca Fanem, modelo 320/3 MP por um período de três horas, conforme NBR NM IEC 60811-2-1:2003. Nas amostras obtidas a partir de reticulação via peróxido, PEX-A não foi necessário nenhum tipo de aceleração, uma vez que o processo ocorre de maneira imediata após a passagem da mistura pela extrusora.

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas no modo de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.2.2 Teor de Gel

A determinação do grau de reticulação (teor de gel) foi realizada por extração com solventes conforme NBR 15939. Os corpos de prova coletados foram dispostos em um cesto com tampa, fabricado com tela metálica, com uma malha de $125 \pm 25 \mu\text{m}$. Foram submersos em xileno puro, ao qual se adicionou 1% de antioxidante CIBA 1010, e mantido em ebulição por 8 horas, em uma estufa a vácuo da marca Fanem, modelo 320/3 MP a $140 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2.3 Análise Termogravimétrica – TGA

As amostras foram aquecidas a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA Q 500 e em uma faixa de temperatura de 30 a 600°C .

2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o objetivo de avaliar o PE antes e depois da reticulação, aplicando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio e uma faixa de temperatura compreendida entre -30 e 200°C . Os ensaios foram feitos em um equipamento de análise térmica da TA Instruments, modelo DSC Q 2000.

2.2.5 Ensaio Mecânico de Tração

A máquina de tração e alongamento utilizada no trabalho é da marca EMIC, modelo DL500 e os ensaios estão de acordo com a norma IEC 60811-1-1, realizados a velocidade de $50\text{mm}/\text{min}$, utilizando uma célula com carga máxima de 20 kN.

2.2.6 Ensaio Mecânico de Dureza Shore D

Nos ensaios para a verificação da dureza Shore D, utilizou-se um durômetro do fabricante Barreis, modelo BS 61 II, com resolução de um dígito.

2.2.7 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida em um equipamento Ceast, modelo HDT 3 Vicat. O ensaio foi realizado com uma tensão de 1,85Mpa, taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. Uma série de 3 amostras de cada material foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica medida.

3. RESULTADOS

As duas resinas de PEAD e os respectivos polímeros reticulados gerados, PEX-A e PEX-B foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros do PEAD 1878 antes e após a reticulação com peróxido (Figura 1) são bem semelhantes e mostraram as bandas típicas esperadas para esse polímero. A Figura 2 mostra os espectros do PEAD 4400 antes e após a reticulação com siloxano.

Figura 1: Espectros de FTIR das amostras de PEX-A e PEAD 1878.

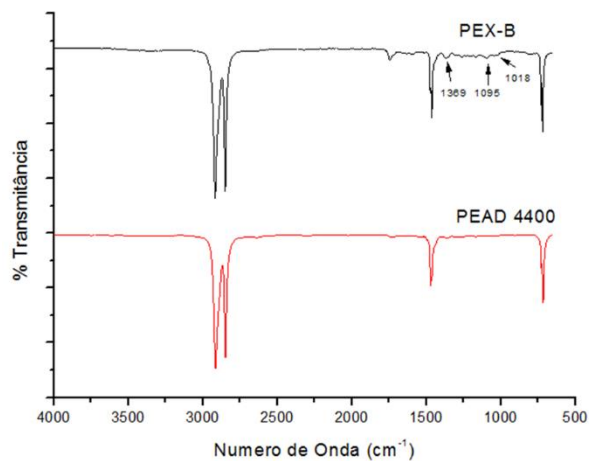
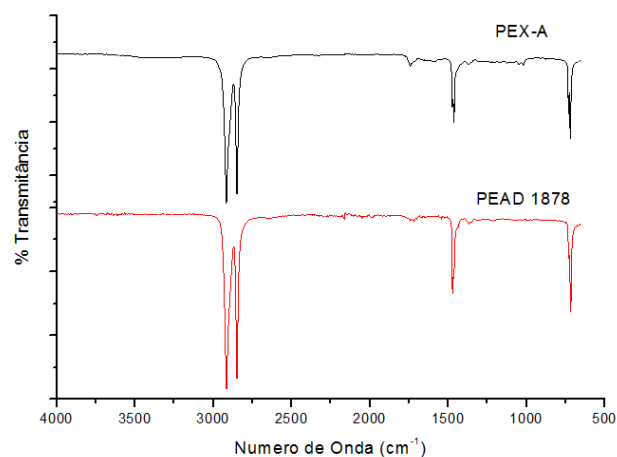


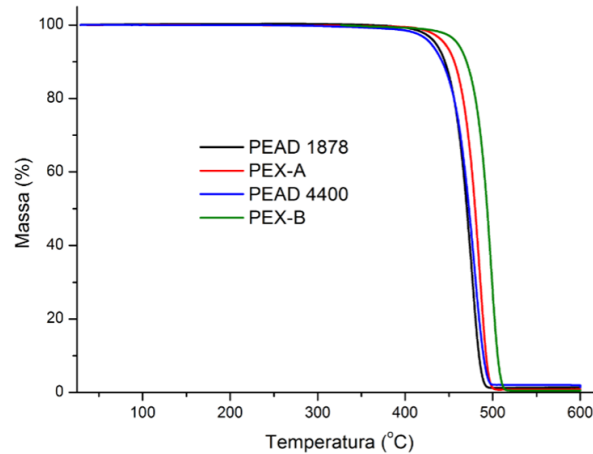
Figura 2: Espectros de FTIR das amostras de PEX-B e PEAD 4400.



Os valores obtidos nos ensaios de teor de gel foram de 73,3%, para o polietileno reticulado com peróxido e de 64,0% para o reticulado via silano.

A caracterização térmica dos polietilenos antes e após as reações de reticulação foram feitas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Figura 3 apresenta as curvas TG dos dois diferentes tipos de polietileno de alta densidade (PEAD) usados neste trabalho e dos respectivos materiais resultantes após a reação de reticulação.

Figura 3: Curvas TG das amostras de polietilenos antes e após a reticulação.



A Figura 4 apresenta as curvas DSC das amostras de polietileno antes e após a reticulação.

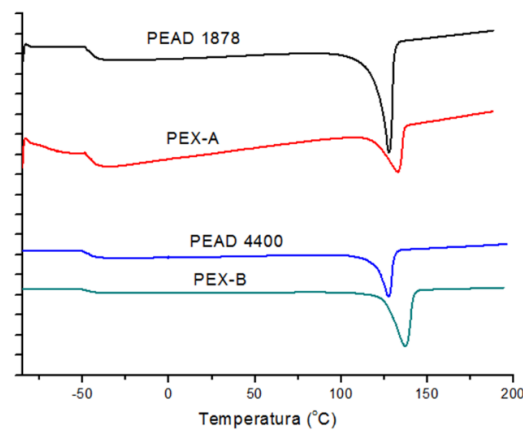


Figura 4: Curvas DSC das amostras de polietilenos antes e após a reticulação.

A fim de avaliar a influência dos diferentes métodos de reticulação sobre as propriedades mecânicas dos polietilenos estudados, foram realizados ensaios de alongamento na ruptura, resistência à tração, dureza e temperatura de deflexão térmica para as amostras antes e após os processos de reticulação (Tabela 1).

Tabela 1: Resultados dos Ensaios Mecânicos.

AMOSTRA	ALONGAMENTO	RESISTÊNCIA	DUREZA SHORE D	HDT (VICAT)
	NA RUPTURA (%)	À TRAÇÃO (MPA)		
PEAD 1878	593,80	22,16	63,1	57,4
PEX-A	432,60	49,70	69,3	92,6
PEAD 4400	639,50	24,18	63,7	69,6
PEX-B	532,20	41,89	71,8	95,8

4. DISCUSSÃO

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica largamente utilizada para caracterização de substâncias através da identificação de grupos funcionais presentes em suas moléculas. Os espectros do PEAD 1878 antes e após a reticulação com peróxido (Figura 1) são bem semelhantes e mostraram as bandas típicas esperadas para esse polímero, quais sejam, as três bandas intensas em torno de 2900, 1460 e 730/720 cm^{-1} . Essas bandas podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos de vibração de estiramento, deformação e dobramento das ligações C-H. No caso da Figura 2, onde são apresentados os espectros do PEAD 4400 antes e após a reticulação com silano, é possível observar algumas diferenças, sendo a principal delas o aparecimento de uma pequena banda em 1018 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Si-O-Si. Ainda nessa região, embora apareçam várias outras bandas de pequena intensidade, é possível destacar as bandas em 1369 e 1095 cm^{-1} , comumente atribuídas a deformações da ligação Si-CH₂[04,05]. Esses resultados comprovam a presença do grupo siloxano na estrutura reticulada do polímero.

Os valores obtidos nos ensaios de teor de gel foram de 73,3%, para o polietileno reticulado com peróxido e de 64,0% para o reticulado via silano. O percentual de teor de gel de PEX-A foi ligeiramente superior ao PEX-B. Os valores de teor de gel encontrados neste trabalho são similares aos obtidos em estudos de reticulação elaborados por Celine e George que também observaram valores maiores desse parâmetro para a reticulação via peróxido quando comparados com aquela via silano, o que foi associado às diferenças entre as ligações cruzadas via peróxido (C-C) que são menos volumosas que as do grupo siloxano (Si-O-Si), permitindo melhor distribuição nas cadeias poliméricas e assim, a reticulação por adição de peróxido exibe uma rede relativamente homogênea, porém mais frágil; enquanto que a reticulação por adição de silano resulta em uma rede menos homogênea, já que esse grupo é mais volumoso e a reticulação ocorre apenas na fase amorfa, sendo, porém, mais resistente[06]. A maior resistência advém da energia de ligação das ligações Si-O-Si (452 kJ/mol) que é superior à das ligações C-C (347 kJ/mol) [07]. Vale ressaltar novamente a correlação das frações de silano e peróxidos utilizadas, pois com o aumento ou diminuição dos percentuais de cada componente na mistura, diferentes valores de teor de gel podem ser encontrados, como demonstrado por Kampouris e Andreopoulos em trabalho sobre o efeito do teor de gel nas propriedades físicas do polietileno[08].

Embora não sejam úteis como métodos de identificação de polímeros, as análises térmicas têm sido cada vez mais utilizadas para caracterizar polímeros, medir a dependência de algumas propriedades mecânicas ou físicas com a temperatura e correlacionar essa dependência com a estrutura do polímero[09]. Apesar das curvas TG apresentarem perfis bastante similares, é possível identificar algumas diferenças sutis para cada amostra. A degradação de todos os

polímeros analisados se iniciou acima de 400°C; tanto para o PEAD 1878 como para PEAD 4400 a temperatura de degradação máxima (Tonset) ocorreu em torno de 455 °C. Observa-se uma pequena diferença que pode ser atribuída às diferentes fontes desses polímeros, embora ambos sejam referidos como polietileno de alta densidade. O processo de reticulação contribuiu para uma ligeira melhoria na estabilidade térmica dos polietilenos. Para o PEAD 1878 a temperatura de degradação sofreu um pequeno aumento de 454 para 461 °C, enquanto para o PEAD 4400 ela passou de 457 para 466 °C, após a reticulação.

As curvas de DSC mostram que as temperaturas de transição vítrea das amostras de PEAD antes da reticulação ficaram entre -44 e -43 °C, que são valores típicos para esse polímero. Embora o processo de reticulação tenha sido comprovado pelos outros métodos descritos anteriormente, não se observou um aumento significativo da Tg para nenhuma das amostras após o processo de reticulação. Em relação à temperatura de fusão, embora as variações também tenham sido pequenas, os valores observados foram ligeiramente maiores; no caso do PEAD 1878 a temperatura aumentou de 125,5°C para 134,1°C no PEX-A e de 128,7°C no PEAD 4400 para 136,0°C no PEX-B. É importante considerar que o polietileno de alta densidade já possui temperaturas de transição vítrea e de fusão um pouco mais elevadas que outros tipos de polietileno como o PELBD e o PEBD[10]; sendo assim, mesmo que as variações daquelas temperaturas não tenham sido significativas, os aumentos observados comprovam que a mobilidade das cadeias ficou mais restrita após a reticulação, como seria de se esperar.

Os resultados indicaram que o processo de reticulação implicou em uma melhora das propriedades mecânicas do material original em ambos os casos. Por se tratar de um material termoplástico, o PEAD possui maior mobilidade das cadeias sendo esperado um percentual de alongamento maior quando comparado aos materiais reticulados [11]. Os valores de alongamento na ruptura e resistência à tração para os dois tipos de PEAD utilizados são comparáveis àqueles relatados por Bomtempo [12]. O maior percentual de alongamento na ruptura e, conseqüentemente a menor resistência à tração apresentados pelo PEX-B em comparação ao PEX-A, pode ser atribuído à natureza das ligações químicas geradas no processo de entrecruzamento[13]. A reticulação via silano confere maior flexibilidade ao polímero, devido à presença de ligações O-Si-O; entretanto, como essas ligações são mais fortes que as ligações resultantes da reticulação via peróxido, o PEX-B apresenta maior percentual de alongamento na ruptura. Os resultados indicaram que a reticulação não alterou significativamente os índices de dureza Shore D dos polietilenos utilizados, tendo-se obtido valores entre 60-72, que estão de acordo com a literatura[14,15], sendo que PEX-A e PEX-B apresentaram valores ligeiramente maiores que os polietilenos não reticulados.

Os resultados obtidos apontaram um aumento no valor de HDT dos polietilenos após o processo de reticulação. Para o PEAD 1878 esse aumento foi de 57,4°C para 92,6 °C no polímero reticulado e para o PEAD 4400, de 69,6°C para 95,8°C. Esses aumentos provocados pelo processo de reticulação são bastante encorajadores e abrem novas perspectivas do ponto de vista tecnológico para as aplicações desses polímeros em tubos.

5. CONCLUSÕES

De modo geral, o método via silano forneceu resultados mais satisfatórios em termos de promover uma melhoria das propriedades do polietileno através da reticulação. Essa observação, aliada ao fato de que o processo via silano envolve procedimentos mais simples, justifica a constatação de que esse é o método mais utilizado pelas empresas brasileiras que produzem polietileno reticulado. As conclusões obtidas a partir deste trabalho deverão auxiliar as diversas discussões existentes no mercado de tubos no que diz respeito à performance do PEX-A em comparação ao PEX-B, pois atualmente as empresas produtoras via um determinado método defendem a qualidade de seu produto levando em conta somente aspectos comerciais, e a partir do que foi apresentado, as vantagens e desvantagens de cada método, poderão ser debatidas também por meio de resultados provenientes de estudos científicos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Karina Ind. e Com. de Plásticos pelos polímeros fornecidos e pelos experimentos realizados, à CAPES e à REDEMAT/ UFOP em parceria com Fundação Gorceix, pelo apoio financeiro.

7. BIBLIOGRAFIA

- [01] ABIPLAST, Associação Brasileira de Plásticos. Relatório anual. Perfil da Indústria Brasileira de Transformados Plásticos 2014, www.abiplast.com.br. Acesso em: 15 de fevereiro de 2016.
- [02] MORAWETZ, Herbert. *Polymers: The Origins and Growth of a Science*. 2ª Edição. Nova York. Editora Dover. 1995
- [03] CHONG, T. S. *Design and process for producing silane crosslinked polyolefin compound*. Dissertação M.Sc., – University Teknologi Malaysia, Malásia, 2005.
- [04] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5 ed, New York, John Wiley & Sons, 1991.
- [05] KALYANEE Sirisinha, SIRINYA Chimdist. Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polymer Testing*, v. 25, pp. 518–526. 2006
- [06] CELINA, M., GEORGE, G.A., Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, pp. 297-312. 1995.
- [07]- ZUMDAHL, S. S., *Introduction Chemistry*. 5ª Edição. Editora Houghton-Mifflin, 2003.
- [08] KAMPOURIS, E.M.; ANDREOPOULOS, A. G. The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties. *European Polymer Journal*, v. 25, nº 3, pp. 321-324. 1989
- [09] MANO, Eloisa Biassoto. *Introdução a Polímeros*. 2ª Edição. São Paulo, Editora Edgar Blücher. 2004.
- [10] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. Nova York. Editora Marcel Dekker. 2000.
- [11] J. E. RITUMS, A. MATTOZZI, U. W. GEDDE, M. S. HEDENQVIST, G. BERGMAN, M. PALMLO. Mechanical Properties of High-Density Polyethylene and Crosslinked High-Density Polyethylene in Crude Oil and Its Components. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 44, pp. 641–648 2006.
- [12] Bomtempo, J. V. “*Innovation et organisation: le cas de l’industrie des polymeres*. ” Tese de D.Sc., L’ École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 1994.
- [13] MOELA, Carosena, CARLOMAGNO, Giovanni Maria, NELE, L. Chemical and irradiation crosslinking of polyethylene. Technological performance over costs. *Revista Polymer-Plastic Technology and Engineering*, v. 43, nº 3, pp 629-646. 2004
- [14] G.L. Oliveira, M.F. Costa. Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high- density polyethylene. *Materials Science and Engineering*, v. 527, pp. 4593–4599. 2010.