



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Instituto Politécnico

Alexandre Borges Pessanha

**Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas
plásticas de linhas flexíveis**

Nova Friburgo
2009

Alexandre Borges Pessanha

**Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas
plásticas de linhas flexíveis**



Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre, ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, do Instituto Politécnico, da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof.^a Marisa Cristina Guimarães Rocha

**Nova Friburgo
2009**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

P475

Pessanha, Alexandre Borges.

Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis / Alexandre Borges Pessanha. – 2009.
119 f.: il.

Orientadora: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polietileno – Teses. 2. Processo de extrusão - Teses. 3. Hidrocarbonetos – Transporte - Teses. 4. Petróleo – Tubulações – Teses. 5. Engenharia do petróleo – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Alexandre Borges Pessanha

Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em: 26 de agosto de 2009.

Banca examinadora:

Prof.^a Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc. (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof. Norberto Cella, D.Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof.^a Maria de Fátima Marques, D.Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo
2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais por terem participado, intensamente, de todo o meu processo de aprendizagem fornecendo sempre o auxílio necessário e a compreensão em momentos tórridos nos quais a obrigação do mundo contemporâneo nos priva do conforto e do leito familiar.

AGRADECIMENTOS

Sinceros e profundos agradecimentos à minha orientadora, Marisa Cristina Guimarães Rocha, que com os dotes de mestre e conselheiro, soube tão bem orientar a presente dissertação, e pela confiança depositada permitindo que alcançasse meus objetivos.

Agradecimentos também ao Professor Norberto Cella pelo incentivo e pelas sugestões, e críticas durante a jornada do curso de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. E pelo conhecimento tão bem transmitido, nas disciplinas por ele ministradas.

Aos funcionários do IPRJ e do Tecpol, os meus sinceros agradecimentos.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro e ao IPRJ pela oportunidade que nos ofereceu para a realização do curso.

A todos que, anonimamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

E, por último, mas não menos importante, aos meus pais, pelo incentivo e patrocínio em minha vida profissional. E em especial, a minha noiva, Tatiana, pelo companheirismo, incentivo e compreensão.

“As tempestades, o nevoeiro, a neve, são coisas que por vezes te atrapalharão. Nessa altura, pensa em todos os que as conheceram antes de ti, e diz simplesmente: o que os outros conseguiram também eu hei-de conseguir”.

Saint-Exupéry

RESUMO

PESSANHA, Alexandre Borges. Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

As linhas flexíveis, estruturas compostas por um determinado número de camadas plásticas e de aço, possibilitam o escoamento de fluidos em operações de exploração e produção de hidrocarbonetos entre plataformas marítimas de petróleo e o leito marinho e/ou a costa. E, atualmente, têm sido utilizadas na exploração de hidrocarbonetos em lâminas d'água cada vez maiores. O presente estudo visa modificar quimicamente o LLDPE através de processos de extrusão reativa envolvendo a graftização de VTMS na presença de peróxidos orgânicos, e posterior formação de ligações cruzadas promovida pela água. Visa analisar também o efeito da introdução de ligações cruzadas nas propriedades térmicas e mecânicas do LLDPE. De forma a atingir os objetivos propostos, um planejamento experimental foi realizado para analisar o efeito de variáveis como velocidade de rotação do parafuso da extrusora, tipo e teor de peróxido nos índices de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com peróxido de dicumila (DCP) e 2,5-dimetil-peróxi-hexano (Trigonox 101). Essa metodologia também foi utilizada para avaliar o efeito da concentração de silano, da velocidade de rotação do parafuso da extrusora e do procedimento de imersão nos índices de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com 0,02% p/p de DCP e concentrações variáveis de silano. As amostras foram caracterizadas através dos ensaios para determinação de índice de fluidez (MFI) e teor de gel, ensaios convencionais de tração e técnicas de análise térmica, TGA e DSC. A técnica de FTIR foi utilizada para verificar a ocorrência das reações de graftização e formação de ligações cruzadas no LLDPE. As amostras reagidas com teores de 0,07% de DCP e 1,0 e 1,5% de silano, respectivamente, apresentaram valores significativos para os teores de gel em ambas as velocidades de rotação (10 e 50rpm). A amostra reagida com 0,07% de DCP e 1,5% de silano, a 10rpm, apresentou um teor de gel de 74,77%. A análise termogravimétrica (TGA) realizada evidenciou que houve um aumento da estabilidade térmica do polímero devido à formação de ligações cruzadas. Não se observou um aumento significativo para o limite de resistência para o LLDPE modificado devido à heterogeneidade dos corpos de prova. As análises de FTIR mostraram que houve a graftização e a formação de ligações cruzadas no LLDPE.

Palavras-chave: Linhas Flexíveis; LLDPE; Peróxido; Silano; Ligações Cruzadas; Graftização.

ABSTRACT

The flexible lines are flexible structures manufactured through plastic and steel layers that allows its use in order to permit fluid flow in exploration and production of hydrocarbon between offshore oil units and sea bed and/or coast. Nowadays these pipes are one of the main ways to permit the exploration of hydrocarbon in deepwater. The present study aims to analyze the LLDPE (Low Density Polyethylene) chemical changing through a reactive extrusion process involving VTMS grafting in presence of organic peroxides. After a crosslinking due to water, an analysis will be carried out in order to assess the PEX (crosslinked polyethylene) application in flexible pipe structures. The crosslinking effect at thermal and mechanical properties will also be studied. An experimental planning was carried out in order to evaluate the effect of variable variations such as the rotational velocity of the single-screw extruder, type and concentration of peroxides at melt flow index of the products originated from the LLDPE-peroxides (DCP and Trigonox 101) reaction, and in order to analyze the silane concentration effect, rotational velocity and immersion procedure at melt flow index in products with LLDPE and contents with DCP variable concentrations of silane. The samples were characterized through tests such as MFI (Melt Flow Index), gel content determination, tensile testing and thermal analyses, DSC (Differential Scanning Calorimetry) and TGA (Thermal Gravimetric Analysis). The Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) was also used to characterize the samples. The samples content 0,07% of DCP and 1,0 and 1,5% of silane, respectively, showed considerable value for gel contents in both rotational velocities (10 and 50rpm). The sample with 0,07% of DCP and 1,5% of silane, at 10rpm, a value of 74,77% of gel content could be noticed. The thermal analyses carried out showed that an increase of thermal stability for the polymer due to crosslinking generation happened. After tensile testing, a considerable changing in mechanical proprieties of the changed LLDPE was not seen due to the specimens heterogeneity. However through FTIR, silane linking was noticed demonstrating the LLDPE reticulation.

Keywords: Flexible Lines; LLDPE; Peroxide; Silane; Crosslinking; Grafting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Revestimento térmico.....	16
Figura 1.2 - Formação de hidratos	16
Figura 1.3 - Revestimento de concreto.....	17
Figura 1.4 - Risers flexível (a) e rígido (b)	18
Figura 1.5 - (a) Bobina para armazenamento de linhas flexíveis – Sem linha flexível	19
Figura 1.5 - (b) Bobina para armazenamento de linhas flexíveis – Com linha flexível	20
Figura 1.6 - Raio de curvatura	20
Figura 1.7 - Sistema de produção antecipada (Completação seca).....	21
Figura 1.8 - Sistema de produção definitiva (Completação submarina).....	22
Figura 1.9 - Arranjo submarino.....	23
Figura 1.10 - Estrutura típica para linha flexível	24
Figura 1.11 - Estrutura típica para umbilical	24
Figura 1.12 - Risers e Flowlines	25
Figura 1.13 - Esforços dinâmicos	26
Figura 1.14 - Smooth Bore.....	27
Figura 1.15 - Rough Bore	27
Figura 1.16 - Linha não colada “Unbounded Pipe”	28
Figura 1.17 - Linha colada “Bounded Pipe”	28
Figura 1.18 - Estrutura típica de uma linha flexível	29
Figura 1.19 - Formato da carcaça intertravada	30
Figura 1.20 - Tipos de perfis para armadura de pressão: (a) perfil Z, (b) perfil C, (c) perfil T (grampo ligando os perfis) e (d) perfil T (API RP 17B, 1998).....	33
Figura 1.21 - Gaiola de passarinho ou “birdcaging”	35
Figura 1.22 - Fita anti-flambagem	36
Figura 1.23 – Flambagem.....	37
Figura 1.24 - (a) Soluções para isolamento térmico - Aumento de espessura da camada externa.....	38
Figura 1.24 - (b) Soluções para isolamento térmico - Instalação de material isolante na camada externa.....	39
Figura 1.25 - Camada antiabrasiva	40
Figura 1.26 - Abrasão da camada plástica externa.....	41
Figura 1.27 - Colar de poliuretano	41
Figura 2.1 - Processo de reticulação do polietileno	52
Figura 2.2 - Peróxido de dicumila (DCP)	53
Figura 2.3 - Mecanismos que induzem a formação de ligações cruzadas a partir da reação do polietileno graftizado com silanos com a água, resultando na formação de uma ponte entre as cadeias poliméricas	57
Figura 2.4 – Monosil.....	59
Figura 2.5 – Sioplas.....	60
Figura 3.1 - Peróxido de dicumila.....	66
Figura 3.2 - 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox 101).....	67
Figura 3.3 - Extrusora monorosca - Modelo WEX 30.....	69
Figura 3.4 - Extrator de soxhlet	75
Figura 4.1 - MFI x Concentração de peróxido – rotação de 10rpm	82
Figura 4.2 - MFI x Concentração de peróxido – rotação de 50rpm	83
Figura 4.3 - Superfície de resposta estimada	85
Figura 4.4 - Histograma de resíduos	86

Figura 4.5 - Gráfico de pareto.....	91
Figura 4.6 - Superfície de resposta estimada - Velocidade de rosca x Teor de silano	92
Figura 4.7 - Superfície de resposta estimada - Imersão x Teor de silano	92
Figura 4.8 - Histograma de resíduos	93
Figura 4.9 - Análise térmica do produto da reação do LLDPE com 0,05% de VTMS efetuada na presença de 0,07 p/p % de DCP	101
Figura 4.10 - Curva de TGA do produto da reação do LLDPE com 1,5% de VTMS realizada a 10 rpm na presença de 0,07 % de DCP	102
Figura 4.11 - Espectro do LLDPE	107
Figura 4.12 - Espectro do LLDPE e LLDPE com teores de DCP e VTMS	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades de polímeros utilizados na camada plástica interna	32
Tabela 2.1 - Exemplos de melhorias nas propriedades do polietileno	48
Tabela 2.2 - Propriedades do PEX, POLIDAN® T/A-HF	49
Tabela 3.1 - Características do LLDPE	65
Tabela 3.2 - Características do peróxido de dicumila (PERKADOX BC-FF)	66
Tabela 3.3 - Características do Trigonox 101	67
Tabela 3.4 - Características do VTMS	68
Tabela 4.1 - Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da reação do LLDPE com peróxidos	80
Tabela 4.2 - Valores de MFI obtidos para o polímero virgem e os produtos das reações do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101)	81
Tabela 4.3 - Análise defeito do teor de peróxido, tipo de peróxido e velocidade da rosca no MFI	84
Tabela 4.4 - Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da reação do LLDPE com o peróxido e silano	87
Tabela 4.5 - Valores de MFI obtidos para os produtos das reações do LLDPE com o DCP e silano	88
Tabela 4.6 - Análise do efeito do teor de silano, da velocidade da rosca e ausência ou não da imersão das amostras no MFI	89
Tabela 4.7 - Teor de gel e MFI para LLDPE com DCP e Trigonox 101 – 10 e 50rpm	95
Tabela 4.8 - Teor de gel e MFI para LLDPE com DCP e silano (VTMS) – 10 e 50rpm	98
Tabela 4.9 - Propriedades Térmicas do LLDPE	100
Tabela 4.10 - Propriedades térmicas dos produtos da reação do LLDPE com DCP na presença de VTMS	100
Tabela 4.11 - Temperatura na qual ocorre a máxima degradação (Tmax) e o início da perda de massa do LLDPE e dos produtos da reação do polímero com VTMS (1,0 e 1,5%) na presença de 0,07 % de DCP (Tonset) para rotações de 10 e 50rpm	103
Tabela 4.12 - Propriedades mecânicas	104
Tabela 4.13 - Bandas e tipos de vibrações para grupamentos funcionais distintos	106

LISTA DE ABREVIATURAS

ANM: Árvore de Natal Molhada
API: American Petroleum Institute
ASTM: American Society for Testing and Materials
ATR: Refletância total atenuada
CENPES: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
DCP: Dicumyl peroxide
DSC: Differential scanning calorimetry
DTG: Velocidade de variação de massa em função da temperatura
EVS: Ethylene Vinyl Silane
FCR: Fibra de Carbono Reforçada
FTIR: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
HDPE: Polietileno de alta densidade
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
IMA: Instituto de Macromoléculas
IV: Infravermelho
LDA: Lamina d'água
LDPE: Polietileno de baixa densidade
LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade
MFI: Melt Flow Index
MWD: Molecular Weight Distribution
PA 11: Poliamida 11
PA 12: Poliamida 12
PE: Polietileno
PEAD: Polietileno de alta densidade
PEX: Polietileno Reticulado
PP: Polipropileno
PU: Poliuretano
PVC: Poli cloreto de vinila
PVDF: Polyvinylidene difluoride
ROV: Remote Operated Vehicle
SDPs: Sistemas Definitivos de Produção
SPAs: Sistemas de Produção Antecipada
TGA: Análise termogravimétrica
UEP's: Unidades de Exploração e Produção
UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro
UHDPE: Polietileno de ultra alta densidade
ULDPE: polietileno de ultra baixa densidade
VTES: Vinyltriethoxysilane
VTMS: Vinyltrimethoxysilane
XLPE: Cross Linked Polyethylene

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
2.1 O polietileno	45
2.2 Relevâncias do processo de reticulação para o PE	47
2.3 Um breve histórico do processo de reticulação do polietileno utilizando silanos Vinílicos.....	49
2.4 Métodos para reticulação do polietileno	50
2.4.1 <u>Reticulação de polietileno promovida por peróxidos orgânicos</u>	51
2.4.2 <u>Reticulação de polietileno promovida por irradiação</u>	55
2.4.3 <u>Reticulação de polietileno através de processos de graftização de silanos vinílicos na cadeia do polímero</u>	56
2.5 Modificação de polietilenos através de extrusão reativa	61
3 METODOLOGIA	64
3.1 Materiais	64
3.1.1 <u>Polietileno</u>	64
3.1.2 <u>Peróxidos orgânicos</u>	65
3.1.2.1 <u>Peróxido de dicumila – DCP</u>	65
3.1.2.2 <u>2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano - Trigonox 101</u>	67
3.1.3 <u>Agente de graftização</u>	68
3.2 Reação do LLDPE com os peróxidos orgânicos	68
3.3 Reações de graftização do VTMS na cadeia do polietileno	69
3.4 Reação de formação de ligações cruzadas (reticulação) no LLDPE	70
3.5 Análise estatística	70
3.6 Caracterização do polímero virgem e dos produtos obtidos	73

3.6.1 <u>Índice de fluidez (MFI)</u>	73
3.6.2 <u>Determinação do teor de gel</u>	74
3.6.3 <u>Determinação das propriedades mecânicas</u>	75
3.6.4 <u>Determinação das propriedades térmicas</u>	75
3.6.4.1 Calorimetria diferencial de varredura – DSC	76
3.6.4.2 Análise termogravimétrica – TGA.....	77
3.6.5 <u>Caracterização dos produtos de reação através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	78
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	80
4.1 Planejamento experimental	80
4.1.1 <u>Efeito da variação da velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do tipo e teor de peróxido no índice de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e trigonox 101)</u>	80
4.1.2 <u>Efeito da variação da velocidade da rosca do parafuso, da concentração de silano e do procedimento de imersão no índice de fluidez dos produtos obtidos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e trigonox 101) e o silano</u>	87
4.2 Análise dos resultados da determinação do teor de gel dos produtos das reações: LLDPE com DCP e trigonox 101 e LLDPE com DCP e teores variáveis de VTMS realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm	94
4.2.1 <u>LLDPE com DCP e trigonox 101 - 10 e 50 rpm</u>	94
4.2.2 <u>LLDPE com DCP e silano (VTMS) - 10 e 50rpm</u>	97
4.3 Análise das propriedades térmicas do LLDPE e dos produtos da reação do LLDPE com DCP (0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (0,5, 1,0 e 1,5% p/p) realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm	99
4.4 Análise da estabilidade térmica do LLDPE e dos produtos da reação do LLDPE com DCP (0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (1,0 e 1,5% p/p) realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm	102
4.5 Propriedades mecânicas	103
4.6 Análise por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do LLDPE e produtos da reação do LLDPE com 0,07%p/p de DCP e VTMS (0,5 e 1,5%p/p) para velocidade de rotação de 50rpm e LLDPE com 0,07%p/p de DCP e VTMS (1,5%p/p) para velocidade de rotação de 10rpm	106

5 CONCLUSÕES	109
6 SUGESTÕES	111
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

Os dutos empregados na indústria “offshore” visam conduzir fluidos entre poços de hidrocarbonetos e plataformas de petróleo ou entre unidades marítimas de produção e instalações em terra (“onshore”) onde estes hidrocarbonetos possam ser tratados e preparados comercialmente. Os dutos podem ser classificados em oleodutos (transporte de óleo cru), gasodutos (transporte de gás), aquedutos (transporte de água), multifásicos (transporte de fluidos em diferentes estados de agregação) e em dutos para transporte de produtos químicos.

Na etapa de desenvolvimento de projeto para um duto submarino é importante considerar os esforços que estarão interagindo com o duto durante o tempo de operação do mesmo. Dentre os esforços a considerar, deve-se projetar o duto em função das cargas de instalação, das cargas hidrostáticas, das pressões atuantes no sistema, das cargas térmicas quando aplicável, e finalmente, das cargas geradas devido às vibrações quando o duto se encontrar suspenso ao longo de um trecho para transporte do fluido entre o leito marinho e a unidade flutuante.

Os dutos submarinos podem ser classificados quanto ao material que os constituem como dutos rígidos ou dutos flexíveis. Os dutos rígidos são constituídos por um aço ligado que possui suas características determinadas conforme as propriedades do fluido contido. O duto rígido submarino apresenta um revestimento externo a fim de protegê-lo contra a corrosão e também apresenta proteção catódica em toda a sua extensão. Dois tipos de revestimentos, normalmente, podem ser aplicados em dutos rígidos, o revestimento térmico e o revestimento de concreto (ALMEIDA, 2005).

O revestimento térmico (figura 1.1) aplica-se em situações onde as condições de operação do duto envolvam perda de temperatura do fluido escoado para a vizinhança gerando complicações para o escoamento neste duto como, por exemplo, a formação de hidratos (figura 1.2).



Figura 1.1: Revestimento Térmico
Fonte: ALMEIDA, 2005



Figura 1.2: Formação de hidratos
Fonte: ALMEIDA, 2005

O revestimento de concreto (figura 1.3) aplica-se em situações onde há necessidade de lastro para que a tubulação seja instalada de forma adequada no solo submarino.



Figura 1.3: Revestimento de Concreto
Fonte: ALMEIDA, 2005

Os dutos flexíveis geralmente são compostos por camadas constituídas de materiais poliméricos e armaduras helicoidais de aço que deslizam entre si. Um duto flexível apresenta uma baixa resistência à flexão combinada a uma alta resistência axial que confere ao duto flexível a possibilidade de raios de curvatura significativamente menores que os raios de curvaturas apresentados nos dutos rígidos de aço numa mesma pressão de operação.

A partir deste ponto, torna-se necessário ressaltar que neste trabalho, a terminologia dutos será utilizada para designar toda e qualquer estrutura tubular capaz de propiciar o escoamento de fluidos. Visando uma maior compreensão do objeto de estudo dessa dissertação, é conveniente introduzir o conceito de “riser”.

O riser é um elemento tubular (duto) que interliga os equipamentos submarinos no leito marinho à plataforma de petróleo. Pode ser flexível apresentando camadas de plásticos e aços em suas estruturas, ou rígido sendo composto unicamente de aço (figura 1.4 a e b).



Figura 1.4 (a): Riser flexível
Fonte: ALMEIDA, 2005



Figura 1.4 (b): Risers rígidos
Fonte: ALMEIDA, 2005

O duto objeto do presente estudo será referenciado como linha flexível. Dependendo das aplicações a que se destinam, serão denominados de “risers” (quando estiverem instalados verticalmente ligando equipamentos submarinos a unidades marítimas) ou “flowlines” (instalados horizontalmente e estaticamente sobre o leito marinho).

As linhas flexíveis são estruturas compostas por um determinado número de camadas cuja finalidade é propiciar certas características essenciais para aplicação destas estruturas como a resistência em relação à pressão interna e externa, pressões de lançamento,

deslocamentos de Unidades de Exploração e Produção (UEP's) e à tração. Essas linhas apresentam uma série de vantagens e benefícios técnico-operacionais consideráveis quando comparadas aos “risers” rígidos, dentre as quais: facilidade de transporte e instalação uma vez que essas são pré-fabricadas e armazenadas em carretéis (figura 1.5 a e b), possibilidade de reinstalação, já que podem ser removidas de um determinado campo de produção e, posteriormente, instaladas num outro completamente distinto, e capacidade de absorver deslocamentos gerados pelas UEP's, e por último, apresentam raios mínimos de curvatura (figura 1.6) que facilitam as operações de lançamento e, conseqüentemente, a modelagem nos arranjos submarinos. As linhas flexíveis também apresentam uma flexibilidade intrínseca, ou seja, essas estruturas permitem que haja uma readaptação do arranjo submarino à medida que surgem novos desafios e estratégias econômicas em decorrência do progresso do desenvolvimento de campos petrolíferos.



Figura 1.5 (a): Bobina para armazenamento de linhas flexíveis – Sem linha flexível.
Fonte: Visita técnica, 2008



Figura 1.5 (b): Bobina para armazenamento de linhas flexíveis – Com linha flexível.
Fonte: Visita técnica, 2008

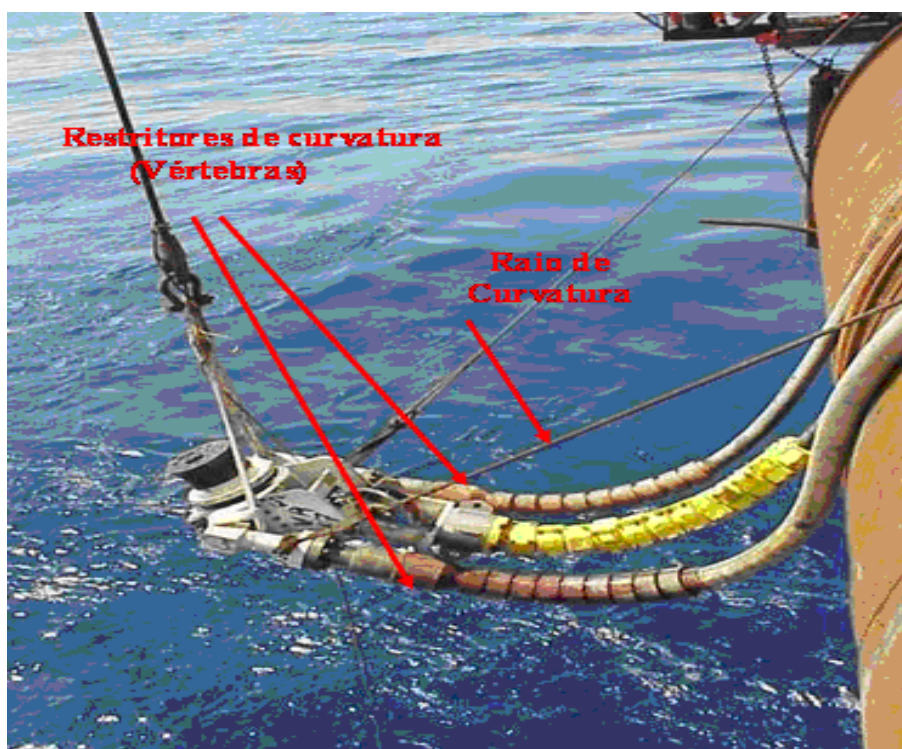


Figura 1.6: Raio de curvatura
Fonte: Visita técnica, 2008

As vantagens citadas anteriormente constituíram um fator pré-determinante na opção por linhas flexíveis pela principal operadora de exploração e produção de hidrocarbonetos no Brasil, a Petrobras. Quando se deu início o desenvolvimento da exploração de hidrocarbonetos na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, a Petrobras preferiu utilizar dutos flexíveis ao invés de dutos rígidos a fim de tornar comercial o desenvolvimento da descoberta dos campos de hidrocarbonetos no início da década de 1970 (MARQUES, 2000).

Durante o desenvolvimento dos primeiros campos de produção de hidrocarbonetos optou-se por Sistemas de Produção Antecipada (SPAs) (figura 1.7) com completação seca (quando a árvore de natal é instalada acima da superfície do mar, e possibilitando uma intervenção através de uma sonda de superfície, na própria plataforma marítima). A conexão da árvore de natal ao poço era realizada através de risers flexíveis ancorados nos equipamentos submarinos instalados no leito marinho. Em geral, as unidades de perfuração marítimas (plataformas de petróleo) eram convertidas operacionalmente em unidades marítimas de produção e utilizavam risers flexíveis para transportar o hidrocarboneto do poço no fundo do mar para a superfície.

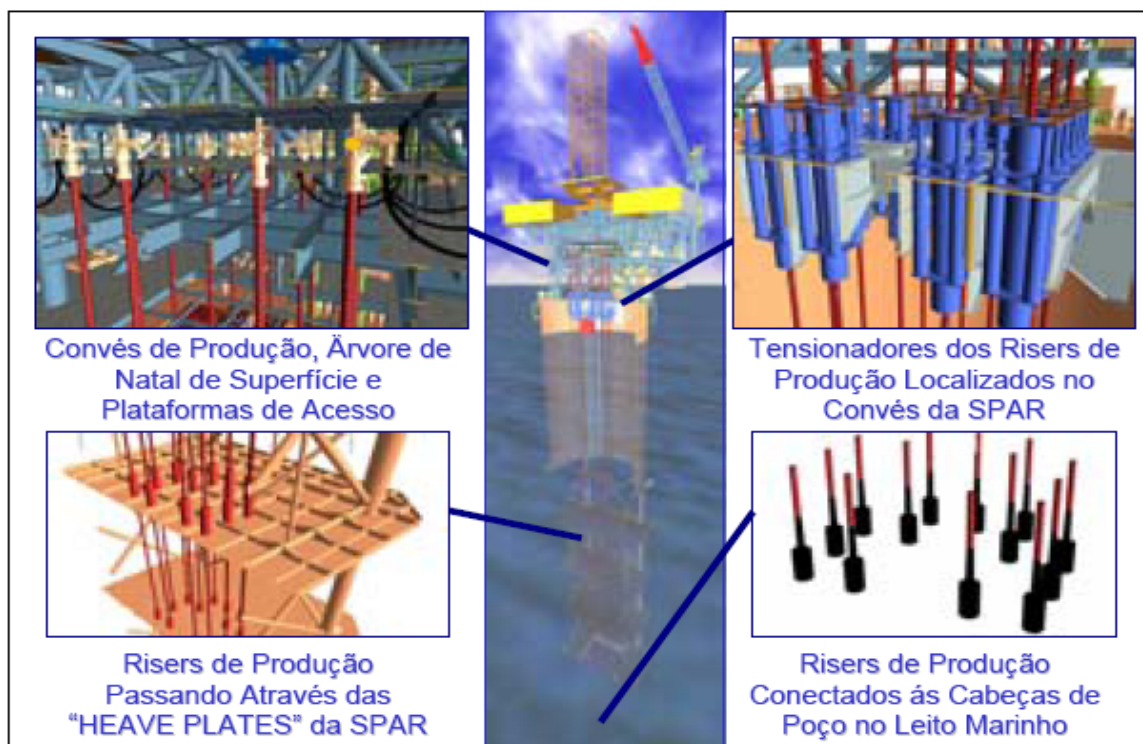


Figura 1.7: Sistema de produção antecipada (Completção seca)
Fonte: ALMEIDA, 2005

Com a descoberta de novos campos de hidrocarbonetos em laminais d'água (LDA) cada vez maiores, esse sistema com SPAs tornou-se não operacional, pois o mesmo inviabilizava o arranjo de plataforma fixa com completação seca, e assim desenvolveu-se Sistemas Definitivos de Produção (SDPs) (figura 1.8) com completação molhada ou submarina, que é constituída pela cabeça de poço e a árvore molhada - ANM - localizados no leito marinho (SOUSA, 2005).

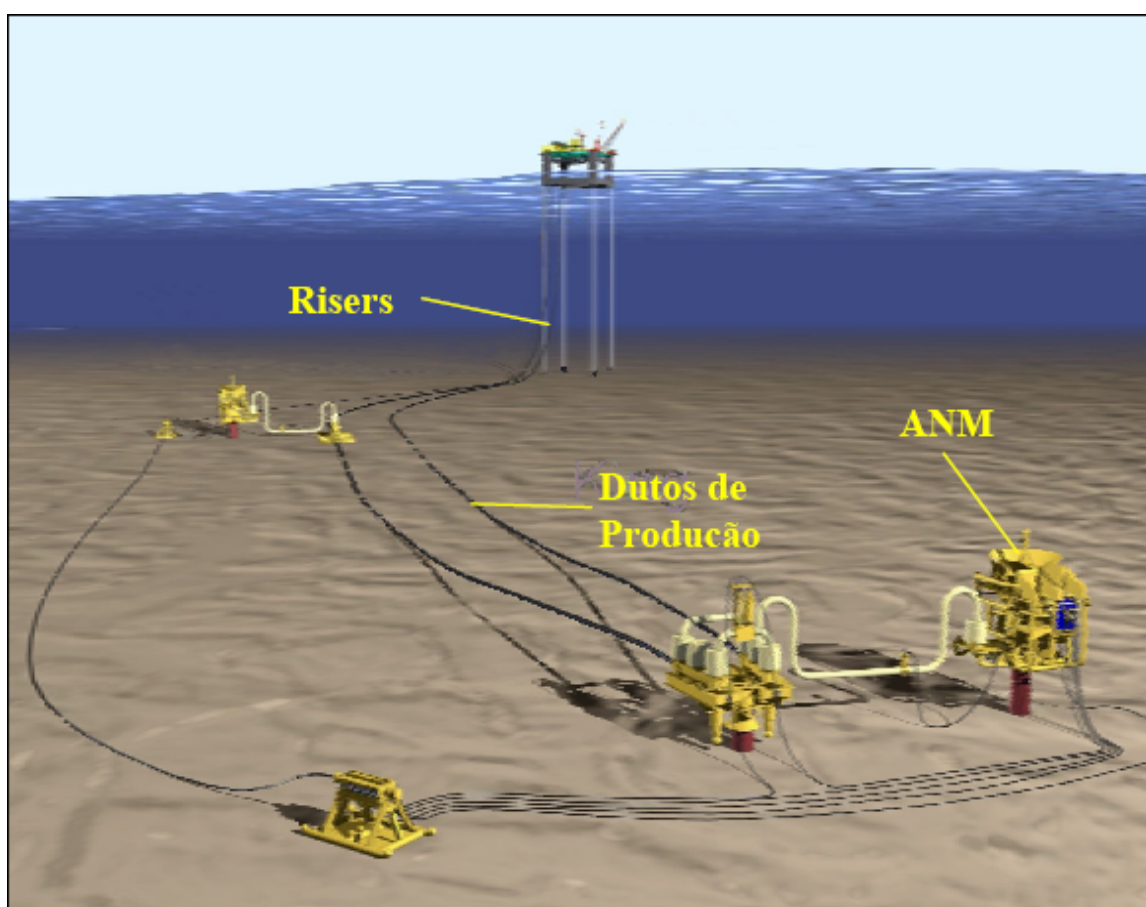


Figura 1.8: Sistema de produção definitiva (Completção submarina)
Fonte: ALMEIDA, 2005

Nos SDPs, equipamentos como cabeça de poço e árvore natal molhada são instalados com auxílio de um robô, o ROV ("Remote Operated Vehicle"), uma vez que se torna inviável a intervenção humana na operação de instalação.

Com o desenvolvimento dos SDPs envolvendo unidades marítimas de produção propriamente ditas e completação submarina, as linhas flexíveis tornaram-se os principais meios para escoamento de hidrocarbonetos em campos de petróleo no Brasil. A figura 1.9 apresenta uma configuração típica para um arranjo submarino em campos de petróleo envolvendo unidades marítimas de perfuração, unidades marítimas de produção, equipamentos submarinos e linhas flexíveis.

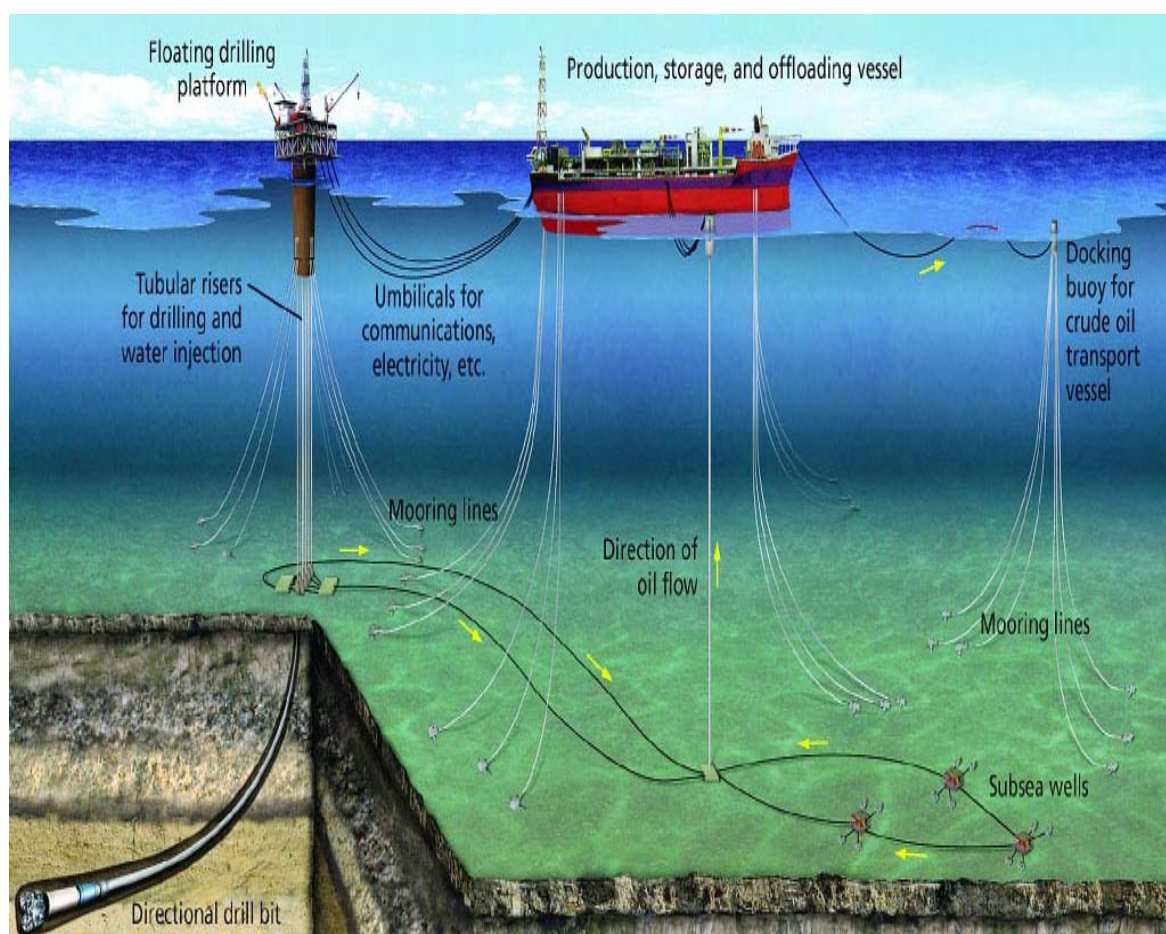


Figura 1.9: Arranjo submarino
Fonte: HERDEIRO, 2007

Quando se fala em dutos flexíveis há dois tipos de estruturas para considerar: as linhas flexíveis e os umbilicais. As linhas flexíveis (figura 1.10) podem ser definidas como estruturas tubulares para condução de fluidos. Essas estruturas são constituídas por camadas de aço e polímeros sobrepostas.

Os umbilicais submarinos (figura 1.11) são estruturas constituídas por um conjunto de mangueiras e cabos elétricos com a finalidade de controlar e operar, remotamente, equipamentos submarinos, e ao mesmo tempo, propiciar a injeção de produtos químicos em poços de hidrocarbonetos, por exemplo.



Figura 1.10: Estrutura típica para linha flexível
Fonte: HERDEIRO, 2007



Figura 1.11: Estrutura típica para umbilical
Fonte: RIBEIRO, 2005

As linhas flexíveis são utilizadas para desempenhar as seguintes funções: interligar poços produtores à plataforma, denominados risers de coleta; interligar poços injetores submarinos à plataforma, risers de injeção (de água ou gás) e interligar plantas de processo das UEPs (Unidades de Exploração e Produção) aos terminais de exportação (risers de exportação).

Os umbilicais são basicamente utilizados para: possibilitar o controle hidráulico de válvulas submarinas (teste e controle); permitir o monitoramento de variáveis como pressão e temperatura, presentes no poço e na cabeça do poço; injetar produtos químicos no poço e permitir o funcionamento de equipamentos elétricos instalados no leito marinho por meio da transmissão de energia elétrica.

As linhas flexíveis são classificadas de acordo com a função estrutural em “flowlines” e “risers”. Os “flowlines” (figura 1.12) são linhas flexíveis cujas estruturas não estão sujeitas

a cargas dinâmicas e, portanto, devem apresentar somente resistência aos esforços consequentes das operações de lançamento. Já os “risers” (figura 1.12) são linhas flexíveis cujas estruturas devem ser projetadas para resistir aos esforços consequentes das ações das ondas e passeio da plataforma.

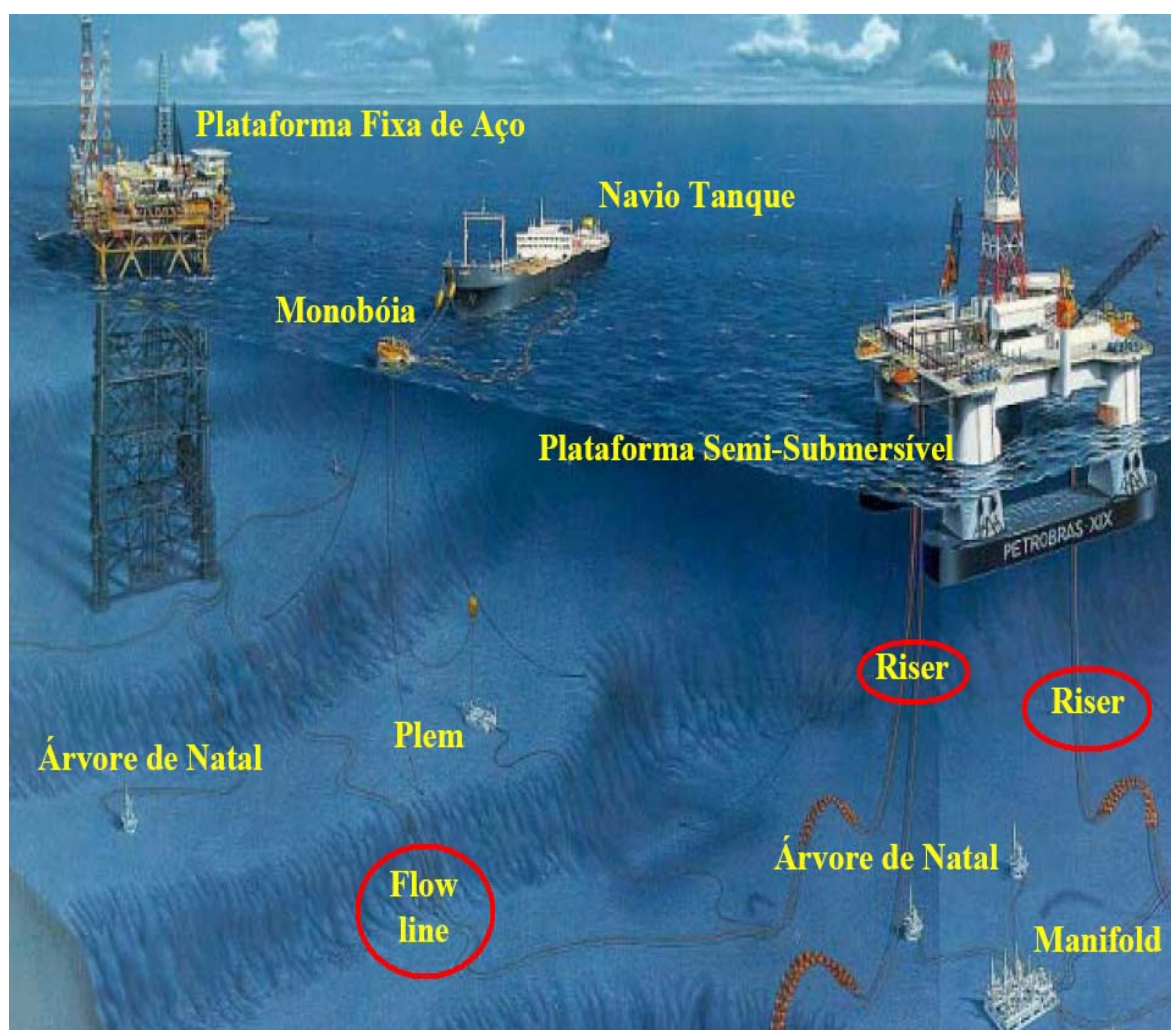


Figura 1.12: Risers e Flowlines
Fonte: HERDEIRO, 2007

Os “flowlines” são posicionados no leito marinho, ou seja, estão em contato com o fundo do mar. Esses são conectados aos “risers” que estão suspensos e, portanto, em uma condição dinâmica. Os “risers” possibilitam a conexão entre o leito marinho, através dos “flowlines”, e a unidade marítima de produção.

Os “risers” estão sujeitos a deflexões e cargas cíclicas constantes ao longo de suas vidas úteis gerados pelas ações das ondas do mar e balanço (passeio da plataforma - figura 1.13). Sendo assim, devem ser projetados a fim de resistir ciclos de torções, tensões e dobramentos.

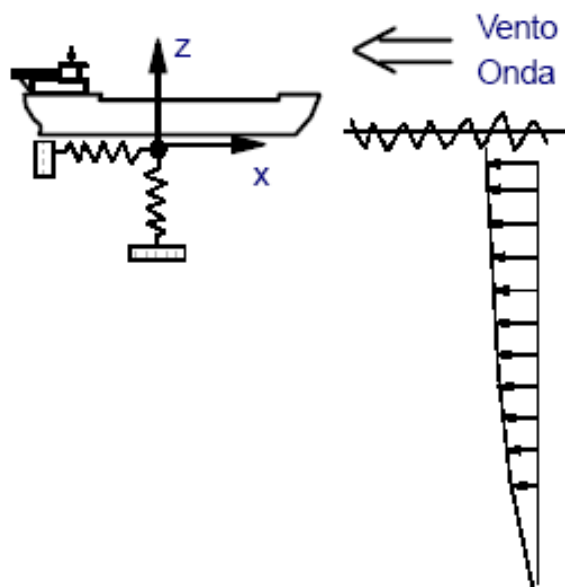


Figura 1.13: Esforços dinâmicos
Fonte: RIBEIRO, 2005

Em relação à camada plástica interna, as linhas flexíveis são classificadas em “smooth bore” (figura 1.14) e em “rough bore” (figura 1.15) (RIBEIRO, 2005). A denominação “smooth bore” é utilizada para designar linhas flexíveis cujas estruturas apresentam a camada de barreira de pressão como a primeira camada, mais interna, em contato com o fluido. Essas linhas flexíveis podem ser aplicadas somente em situações em que não haja presença de partículas de gases, ou seja, em poços injetores de água.

Já nas linhas flexíveis “rough bore” a primeira camada, mais interna, e em contato com o fluido, é a carcaça, constituída de aço. Esse tipo de linha flexível pode ser empregado em poços injetores de água, produtores de óleo, oleodutos, injetores de gases e gasodutos. Sendo assim, podem ser utilizadas em casos onde há gases envolvidos no sistema (SANTOS, 2005).



Figura 1.14: Smooth Bore
Fonte: RIBEIRO, 2005

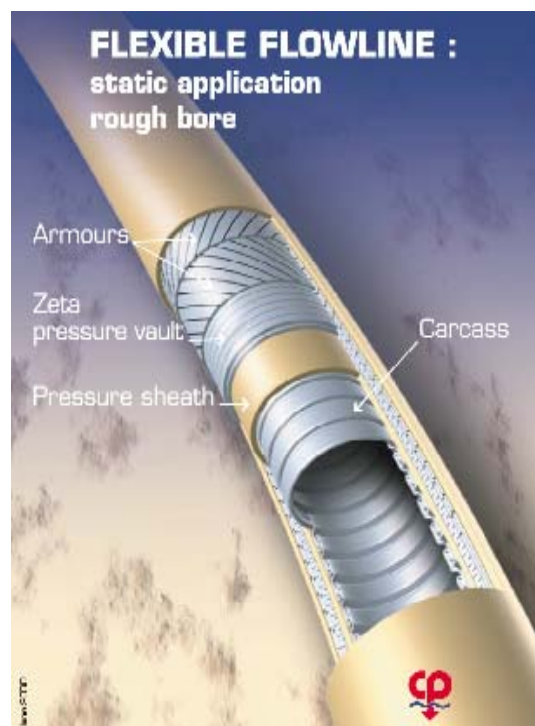


Figura 1.15: Rough Bore
Fonte: RIBEIRO, 2005

A respeito do efeito da corrosão em consequência do fluido, as linhas flexíveis são classificadas em “sweet service” e “sour service”. As primeiras podem ser empregadas em casos com baixos teores de corrosão, enquanto as outras são utilizadas em escoamentos onde os fluidos apresentam altos teores de corrosão e acidez como, por exemplo, elevadas concentrações de CO_2 e H_2S .

As linhas flexíveis são compostas por camadas concêntricas de metal e polímeros termoplásticos, podendo ou não ser coladas uma as outras. Nas linhas não coladas, “unbonded pipe” (figura 1.16), como a própria terminologia indica, as camadas não são coladas umas as outras, permitindo o deslizamento entre as mesmas (CASTELLO, 2005).

As linhas flexíveis do tipo “bounded pipe” (camadas aderentes ou linhas coladas) (figura 1.17) possuem camadas coladas uma nas outras como em um processo de vulcanização. Isto faz com que as camadas atuem de maneira uniforme, ou seja, como uma única camada. Há ainda o acréscimo de material têxtil compondo a estrutura da linha a fim de gerar um reforço estrutural integrado.



Figura 1.16: Linha não colada “Unbounded Pipe”
Fonte: RIBEIRO, 2005



Figura 1.17: Linha colada “Bounded Pipe”
Fonte: RIBEIRO, 2005

A estrutura convencional de uma linha flexível composta de camadas não aderentes, ou não coladas, é apresentada na figura 1.18.



Figura 1.18: Estrutura típica de uma linha flexível
Fonte: RIBEIRO, 2005

Conforme mostrado na figura 1.18, as camadas constituintes de uma estrutura para uma linha flexível podem ser descritas como seguem:

(i) A carcaça interna de aço intertravada ou camada anticlapso (“interlocked carcass”), se caracteriza por ser a camada mais interna, ou melhor, a mais próxima ao fluido contido pelo duto e, portanto se encontra em contato diretamente com o fluido. Esta camada

apresenta elevada flexibilidade devido ao fato de possuir uma ou duas fitas de aço intertravadas (figura 1.19).

Num projeto para a camada interna intertravada deve-se considerar os seguintes aspectos quanto a sua funcionalidade: a possibilidade de colapso da estrutura devido às cargas radiais distribuídas e concentradas, ou pressão externa; o colapso consequente de uma queda de pressão interna de forma acentuada, no caso de linhas flexíveis que conduzem gases; a sustentação (suporte) da barreira de pressão; e o aumento da resistência à abrasão gerada pelas partículas existentes em suspensão no fluido contido pela linha flexível ou devido ao uso (passagem) de ferramentas de manutenção como o “pig” geométrico, no interior dos dutos (CASTELLO, 2005).

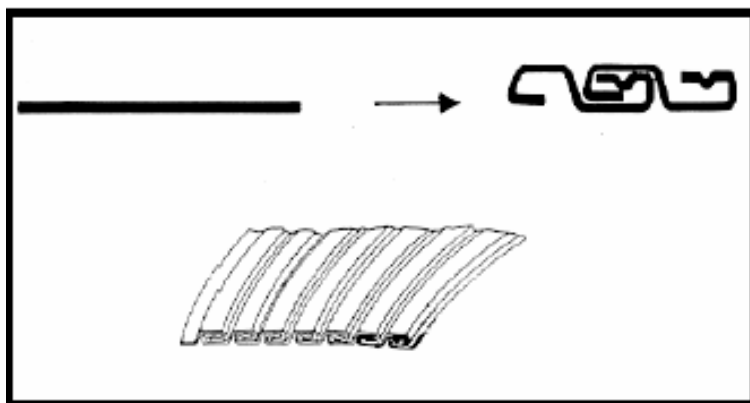


Figura 1.19: Formato da carcaça intertravada
Fonte: RIBEIRO, 2005

A considerável resistência às cargas radiais distribuídas ou concentradas apresentada pelas linhas flexíveis se deve ao fato da geometria da carcaça intertravada. Essa, entretanto apresenta baixa rigidez axial o que impossibilita uma resistência adequada aos carregamentos longitudinais (axiais), todavia possui uma razoável precisão para o diâmetro interno, e consequentemente apresenta uma ovalização menor.

A respeito da ovalização da carcaça intertravada não há muita informação sobre o tópico disponível. Ainda referente ao tema, o “American Institute Petroleum” por meio da norma API RP 17B (1998) e SOUZA (2002) citam ovalizações em torno de 0,2%, diferentemente de BERGE et al. (1992) que relatam algo em torno de 0,8%. Já Sousa (1999) citou ovalizações que variam de 0,0% a 0,8% para amostras de linhas flexíveis de 4 polegadas (SOUSA, 2005).

A seleção do aço para a confecção da carcaça intertravada dependerá do tipo de fluido contido no duto, de sua composição (agentes corrosivos, gases, sólidos em suspensão, etc) e dos carregamentos aos quais a carcaça intertravada será submetida. Geralmente, empregam-se aços austeníticos como o 304L e o 316L que possibilitam uma otimização de suas respectivas resistências à corrosão. Pode-se dizer que à medida que há uma maior agressividade do fluido interno, o aço selecionado varia do aço carbono (meio pouco agressivo) a um aço-liga com elevado teor de níquel (meio extremamente agressivo) (RIBEIRO, 2005).

(ii) A primeira camada plástica encontrada em dutos submarinos flexíveis, a camada plástica interna, geralmente é extrusada sobre a carcaça intertravada a fim de garantir que o fluido contido pela linha flexível não se dissemine entre as camadas que compõe uma linha flexível promovendo assim a estanqueidade interna do duto. Além de assegurar a estanqueidade, a camada plástica interna distribui uniformemente os esforços para as camadas de aço adjacentes e possibilita que a linha flexível atue como uma estrutura integrada. Também há uma relação entre os pequenos espaços existentes nas camadas de aço, ou melhor, as folgas que permitem a flexibilidade da estrutura, e a espessura da camada plástica interna. Logo à medida que esta relação aumenta, a pressão de colapso da camada plástica interna diminui segundo WITZ, BURKE, 1995. A pressão de colapso também pode sofrer um decréscimo em função da temperatura de operação da linha (SOUSA, 2005).

Apesar da carcaça intertravada ser a camada mais próxima e em contato com o fluido contido pelo duto flexível, essa possui espaços que permitem que o fluido entre em contato com a camada plástica interna, e que por esse motivo deve apresentar boa resistência à corrosão, à abrasão e ao ataque químico (SANTOS, 2005). Logo é primordial o emprego de termoplásticos que sejam estáveis ao calor e que apresentem uma considerável resistência ao desgaste e ao impacto. Empresas fabricantes de dutos submarinos flexíveis de âmbito mundial, normalmente, empregam a poliamida 11 (PA 11) ou nylon 11 a fim de suprir esses requisitos. Para casos, entretanto onde as linhas flexíveis são submetidas a condições de operações pouco agressivas, a poliamida 11 pode ser substituída pelo polietileno linear de alta densidade (HDPE), polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietileno reticulado (PEX) ou

pela poliamida 12 (PA 12), conforme tratado na norma API RP 17B (1998). A tabela 1.1 apresenta algumas propriedades para os materiais empregados na camada plástica interna.

Tabela 1.1: Propriedades de polímeros utilizados na camada plástica interna

Polímero	Propriedades (20°C)			
	Massa Específica [g/cm ³]	Tensão de Ruptura [Mpa]	Módulo de Young [Mpa]	Temperatura de Operação [°C]
PA11	1,06	28	380	60
HDPE	0,95	16	585	100
PVDF	1,77	23	785	130

Fonte: BERGE *et al.*, 1992, NORMA API RP 17B, 1998.

O material comumente especificado para constituir a barreira de pressão na estrutura de uma linha flexível é o Nylon - 11, que comercialmente é denominado Rilsan P40TL™ e produzido por uma indústria francesa (Atochemie).

(iii) A armadura de pressão, ou camada zeta (figura 1.18), caracteriza-se como uma camada formada por um ou dois arames enrolados em espiral. A camada zeta tem a finalidade de propiciar uma resistência aos carregamentos radiais provenientes da pressão interna e da pressão externa que agem sobre o duto, e dos esforços mecânicos radiais. Assim, a camada zeta diminui os esforços na carcaça intertravada. Essa camada apresenta baixa rigidez axial e pouca resistência à flexão. A camada zeta pode ser projetada em tipos distintos de perfis, entretanto o perfil amplamente empregado é em “Z” originando a nomenclatura camada “zeta”. A figura 1.20 mostra os tipos de perfis existentes para a armadura de pressão ou camada zeta (SANTOS, 2005).

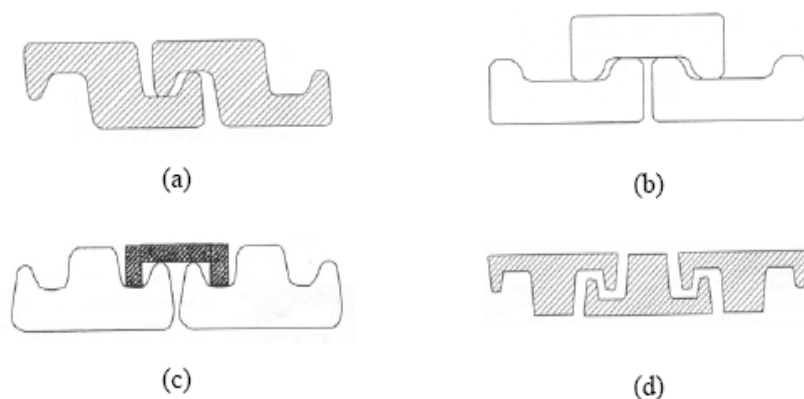


Figura 1.20: Tipos de Perfis para armadura de pressão: (a) perfil Z, (b) perfil C, (c) perfil T (grampo ligando os perfis) e (d) perfil T (API RP 17B, 1998).
Fonte: RIBEIRO, 2005.

Normalmente, a camada zeta torna-se parte estrutural de uma linha flexível quando deseja-se o emprego da mesma em águas profundas e ultraprofundas, exigindo assim maior resistência às pressões internas e externas.

O material geralmente empregado na fabricação da camada zeta é o aço carbono (limite de escoamento de 900 MPa) que terá seu teor de carbono (baixo, médio, alto) especificado conforme as condições de operação do duto. Sabe-se que quanto maior o percentual de carbono na composição do aço, mais resistente será este aço e consequentemente menor será a sua resistência à corrosão. Logo, para ambientes altamente corrosivos utilizam-se aços com baixo ou médio teor de carbono. Fatores como a composição química do aço (teores de carbono, manganês, fósforo, cobre, enxofre e silício) e a soldabilidade também devem ser observados a fim de selecionar o tipo de aço para a camada zeta.

(iv) A camada de reforço à pressão como o próprio nome já diz, é uma camada opcional constituída por um ou mais arames enrolados em espiral que fornece maior resistência ao duto flexível diminuindo os esforços atuantes na armadura de pressão e na carcaça intertravada. Geralmente é empregada quando a linha flexível for projetada para operar em grandes profundidades e/ou quando esta linha for submetida a uma condição de operação que demande elevada pressão interna (SANTOS, 2005).

(v) A camada plástica antidesgaste ou camada antiatrito somente é aplicada no caso de risers, isto é, em aplicações onde haja esforços dinâmicos.

Um duto submarino flexível não deve apresentar uma elevada resistência à flexão uma vez que é extremamente importante que este tipo de duto não ofereça resistência aos movimentos proporcionados pelas unidades marítimas de produção e/ou plataformas de petróleo acompanhando assim os deslocamentos gerados por essas unidades marítimas. A baixa resistência à flexão, uma das principais propriedades de uma linha flexível, se torna possível devido aos deslizamentos permissíveis entre as camadas metálicas que constituem uma linha flexível. Todavia, este deslizamento entre as camadas metálicas causa um desgaste em função da fricção gerada. A fim de minimizar este desgaste por fricção, há a camada anti-desgaste ou camada antiatrito (figura 1.18).

A camada anti-desgaste normalmente é extrusada entre as armaduras de tração e entre a armadura de pressão e a carcaça intertravada. Esta camada além de minimizar o efeito do desgaste por fricção, também evita a permeação do fluido contido pela mesma promovendo assim a estanqueidade destas linhas (SANTOS, 2005).

Assim como a camada plástica interna, a camada antidesgaste apresenta uma espessura característica que permite que os esforços sobre a linha flexível sejam transmitidos para as camadas metálicas.

O material amplamente empregado na confecção desta camada é o polietileno. Todavia outros polímeros que podem ser utilizados na camada antidesgaste são referenciados na norma API RP 17B (1998). Entre eles, destacam-se o PVDF, o PEX, a PA 12 e a PA 11.

(vi) As armaduras de tração caracterizam-se normalmente como duas camadas constituídas por um conjunto de arames de aço carbono (limite de escoamento de 1260 MPa) enroladas umas nas outras. Essas camadas compõem-se de um conjunto de arames de seções transversais retangulares que estão sobrepostos a uma camada superficial que suporta este conjunto de arames de seções retangulares. A camada armadura de tração pode ser classificada como armadura interna de tração – camada mais interna do diâmetro da linha flexível – e armadura externa de tração – camada mais externa do diâmetro da linha flexível (SOUSA, 2005).

A aplicação das armaduras de tração promove uma resistência às cargas axiais e à pressão interna de operação da linha flexível, e possibilita as linhas flexíveis uma considerável rigidez à torção. Deve-se ressaltar que as armaduras de tração não comprometem a considerável flexibilidade apresentada pelos dutos flexíveis uma vez que há um deslocamento dos arames quando a linha é flexionada.

As camadas constituídas por materiais metálicos – carcaça intertravada, armadura de pressão ou espiral zeta e as armaduras de tração – possuem o espaçamento entre os arames que as compõem projetado e dimensionado a fim de não permitir um contato lateral entre esses arames.

Em função da descoberta de novos poços de hidrocarbonetos “offshore” cada vez mais distantes da costa e com a camada pré-sal, conseqüentemente a lâmina d água (LDA) vem aumentando, impondo assim um considerável efeito compressivo axial nas linhas flexíveis.

Esta força de compressão se torna cada vez mais significativa conforme o aumento da LDA, e gerando assim uma expansão radial nos arames das armaduras de tração que causa um problema conhecido como gaiola de passarinho ou “birdcaging” (figura 1.21).



Figura 1.21: Gaiola de passarinho ou “birdcaging”
Fonte: Visita técnica, 2008

Logo, a fim de proporcionar um aumento da resistência à compressão na linha flexível, e evitar assim a gaiola de passarinho, os principais fornecedores de dutos flexíveis adotaram como forma de prevenção, a inclusão de uma camada composta por fibra de aramida (kevlar49® ou kevlar29®) sobreposta à armadura de tração externa (NOVITSKY; SERTÃ, 2002). Essa fita de tecido polimérico (figura 1.22) confere a estrutura da linha flexível, uma resistência mínima à compressão evitando assim a flambagem (figura 1.23) dos arames que constituem a estrutura da linha e o desarranjo das armaduras (“birdcaging”) como consequência, principalmente, do efeito de fundo negativo e de descompressão súbita.



Figura 1.22: Fita anti-flambagem
Fonte: Visita técnica, 2008



Figura 1.23: Flambagem
Fonte: Visita técnica, 2008

A fim de proporcionar a exploração de hidrocarbonetos em águas profundas e ultraprofundas, caso da grande maioria do petróleo existente no país, o escoamento se torna uma variável extremamente importante em um projeto para o desenvolvimento de dutos submarinos flexíveis para campos de exploração de petróleo com LDA (lâmina d'água) profunda.

Assim de forma a garantir o perfeito escoamento do fluido contido pelo duto deve haver um isolamento térmico da linha. O isolamento térmico da linha flexível visa evitar uma possível redução na viscosidade do fluido contido pelo duto a fim de poupar energia de bombeio, e principalmente, evitar a formação de hidratos, parafinas e emulsões que podem causar um bloqueio no diâmetro interno da linha impedindo a passagem do fluido contido pela linha flexível (ver figura 1.2).

A norma API SP 17J (1997) relata que os clientes dos fornecedores de linhas flexíveis devem registrar qualquer obstáculo em cumprimento à performance da linha flexível em relação à perda de calor. A norma ainda descreve que a temperatura de perfil ao longo do tempo de vida das linhas flexíveis e as temperaturas mínima e máxima de projeto sejam também especificadas pelo cliente que está adquirindo os dutos flexíveis.

A norma API RP 17B (1998) indica os materiais que podem ser utilizados nas camadas isolantes e recomenda que o fabricante de dutos submarinos especifique as propriedades térmicas características do material empregado. Os materiais descritos são o poliuretano (PU), o polipropileno (PP) e o poli (cloreto de vinila) (PVC).

Atualmente, fabricantes de linhas flexíveis empregam soluções para o melhor isolamento térmico da linha, como o aumento da camada plástica externa e instalação de material isolante sobre a camada plástica externa conforme apresentado na figura 1.24 a e b.



Figura 1.24 (a): Soluções para isolamento térmico - Aumento de espessura da camada externa
Fonte: Visita técnica, 2008



Figura 1.24 (b): Soluções para isolamento térmico - Instalação de material isolante na camada externa
Fonte: Visita técnica, 2008

As principais finalidades da camada plástica externa (figura 1.18) extrusada sobre as armaduras de tração, mantendo-as posicionadas em perfeito estado, são: proteger o duto submarino flexível contra possíveis danos externos em consequência de impactos gerados por ferramentas durante operação de instalação destas linhas; proteger a estrutura da linha flexível contra a abrasão e contra a corrosão; e também contribuir para o bom isolamento térmico da linha.

A camada plástica externa deve apresentar uma espessura tal que seja suficiente para atender as finalidades descritas anteriormente. A norma API RP 17B (1998) recomenda o uso dos seguintes polímeros para a camada plástica externa: PA 11, PA 12 ou HDPE.

A camada externa antiabrasiva, “outerwrap” (figura 1.25), apesar de não pertencer mais contexto atual da constituição de uma estrutura de linha flexível, é citada no presente trabalho uma vez que esta camada metálica costumava ser empregada em situações

particulares, sobre camada plástica externa e também em regiões da linha sujeitas à abrasão (figura 1.26).



Figura 1.25: Camada antiabrasiva
Fonte: RIBEIRO, 2005

Todavia a fim de proteger a linha flexível em casos de abrasão, isto é, quando se deseja proteger a camada plástica externa da linha contra abrasão (figura 1.26), geralmente, emprega-se colares de poliuretano instalados sobre a camada plástica externa (figura 1.27).



Figura 1.26: Abrasão da camada plástica externa
Fonte: Visita técnica, 2008



Figura 1.27: Colar de poliuretano
Fonte: Visita técnica, 2008

O advento de dutos flexíveis capazes de operar em profundidades de dois mil até três mil metros é essencial para o desdobramento e o sucesso na exploração de campos em águas ultraprofundas (CASTELLO, 2005).

Uma das possibilidades vislumbradas pela indústria do setor é uma composição híbrida de dutos com utilização de materiais compósitos e materiais metálicos, mesmo nas camadas sujeitas a esforços. Essa combinação permite a elaboração de dutos com altíssima resistência ao colapso. O conceito propõe a implementação de fibra de carbono reforçada

(FCR) nos dutos promovendo sua utilização em profundidades inatingíveis por dutos flexíveis de estrutura convencional. A composição com FCR apresenta essencialmente três camadas estruturais que são: camada interna de aço resistente à compressão, carcaça polimérica que garante a impermeabilidade e camada formada pelas armaduras de tração reforçadas com fibras de carbono (CASTELLO, 2005).

O “fiber spar composite tubing” é um exemplo de duto constituído de materiais compósitos, que é capaz de ser bobinado e está disponível para aplicações com até 100 mm de diâmetro interno. Esse produto consiste de um termoplástico linear, matriz de epóxi/fibra e fibra exterior ou camada plástica protetora. Outra possibilidade é a utilização de dutos com polietileno de alta densidade ou polietileno reticulado que estão disponíveis em diâmetros de 102 mm e pressão de 17,2 MPa na temperatura máxima de 82⁰ C (CASTELLO, 2005).

De uma forma geral, os principais polímeros aplicados em dutos para escoamento na área “offshore” são o nylon 11, a poliamida 11, o polipropileno e o polietileno. Esse último apesar da possibilidade de ser encontrado em estruturas de dutos flexíveis apresenta certa limitação quando aplicado nas estruturas dos dutos submetidos às condições de operação que exijam elevadas resistências à temperatura, à pressão e à corrosão.

O polietileno ou polieteno (IUPAC) pode ser considerado um dos polímeros que apresenta uma estrutura química bastante simplificada o que facilita a sua significativa produção em escala mundial e a sua comercialização acessível. O PE, abreviatura geralmente usada para os polietilenos, apresenta uma cadeia linear sem ramificações, todavia as mesmas podem ser encontradas na forma comercial desse polímero.

Os polietilenos podem ser classificados em: resinas de polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE), de baixa densidade (LDPE), linear de baixa densidade (LLDPE), de alta densidade (HDPE) e de ultra-alta densidade (UHDPE) conforme a norma ASTM D 1248.

O polietileno basicamente apresenta propriedades físicas, intrinsecamente, relacionadas com seus pesos moleculares e com suas ramificações que são determinadas, basicamente, pelo processo de síntese. O tipo de catalisador empregado, a técnica de polimerização, o tipo e teor de comonômero definem a estrutura do material e suas propriedades (BARLOW, 1991). As ramificações encontradas na estrutura molecular dos polietilenos, ou melhor, as ramificações laterais, estão diretamente relacionadas com

propriedades como a flexibilidade, a densidade e a viscosidade no estado fundido apresentada pelos polietilenos (BARLOW, 1991).

Os polímeros como materiais de engenharia podem apresentar preços elevados tornando inviável o emprego destes em projetos de engenharia. Todavia pode-se promover uma modificação química e morfológica dos principais polímeros comercializados tornando os mesmos viáveis economicamente e, principalmente, introduzindo propriedades otimizadas e direcionadas para aplicações específicas. Assim, por meio da seleção de aditivos, cargas e reagentes, e também através de processos de formação de misturas poliméricas e compósitos consegue-se obter novos materiais com propriedades satisfatórias e custos acessíveis.

A fim de possibilitar o uso do polietileno em aplicações nas quais a resistência química e a temperaturas elevadas sejam parâmetros de desempenho importantes torna-se necessário utilizar processos de modificação desse polímero. Como mencionado anteriormente, a introdução de ligações cruzadas neste polímero tem sido utilizada com essa finalidade. A introdução de ligações cruzadas na cadeia polimérica proporciona aos polímeros maior resistência à temperatura, à propagação de trincas e à deformação. O polímero com ligações cruzadas apresenta uma considerável resistência ao escoamento uma vez que a reticulação restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Além de aumentar a resistência térmica, a reticulação do polietileno proporciona uma maior capacidade ao polímero de ser processado com elevada carga de aditivos sem que haja perda de propriedades significativa. As altas concentrações de cargas quando adicionadas à matriz polimérica podem causar uma redução de algumas propriedades físicas do polímero como, por exemplo, a resistência à ruptura e a resistência à tração. Assim, as ligações cruzadas encontradas nos polietilenos reticulados (“*crosslinked polyethylene*”) facilitam a interação entre a carga e a matriz polimérica e diminuem o efeito negativo gerado devido à aditivação da resina nas propriedades físicas do produto final (BARLOW, 1991).

O polietileno reticulado é utilizado na fabricação de cabos elétricos para isolamento e nos processos de produção de dutos para escoamento de gás. No setor de petróleo e gás, mais especificamente na fabricação de linhas flexíveis, o polietileno é utilizado na composição de estruturas das linhas flexíveis. Todavia em LDAs cada vez maiores, e conseqüentemente, a elevadas pressões e temperaturas, a aplicação de polietilenos fica restrita. Há estudos abordando processos de reticulação do polietileno, mas não há

praticamente informações sobre o comportamento deste polímero quando exposto a condições caracterizadas por pressão e temperatura elevadas, e a sua interação com fluidos provenientes de poços de petróleo num período de tempo significativamente longo.

A técnica mais utilizada nos processos de formação de ligações cruzadas em poliolefinas envolve a formação de radicais livres iniciada por peróxidos ou por irradiação. Outro método de introdução de ligações cruzadas em polietilenos envolve a graftização de silanos vinílicos na cadeia principal do polímero. O polímero graftizado é reticulado através da hidrólise dos grupos trimetóxi-silil promovida pela água, e posterior condensação dos grupos silanol formados. Este método tem atraído muita atenção nos últimos anos devido às vantagens que apresenta, dentre as quais; o baixo custo e obtenção de propriedades de desempenho superiores as do polímero virgem (SHIEH, CHUANG, LIU, 2001).

Processos de extrusão reativa têm sido utilizados para introdução de ligações cruzadas no polietileno através de graftização de silanos vinílicos seguida por reticulação promovida pela água. Estes processos, entretanto, devem ser ajustados em função da extrusora utilizada, da configuração do parafuso, dos parâmetros operacionais e das propriedades de desempenho desejadas.

No presente trabalho pretende-se estudar o processo de formação de ligações cruzadas do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) através de graftização do vinil trimetóxi-silano (VTMS) na cadeia do polímero e subsequente reticulação promovida pela água através de processo de extrusão reativa. Pretende-se também avaliar a influência de variáveis como, tipo e concentração de peróxido utilizado, concentração de VTMS assim como a rotação do parafuso no processo. Este estudo servirá de base para a aplicação de polietilenos em linhas flexíveis quando submetidas à LDAs profundas e ultraprofundas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O polietileno

Polietileno é um dos polímeros mais amplamente utilizados em nível mundial devido ao conjunto de propriedades que apresenta, assim como ao seu baixo custo de fabricação. Atualmente, há um grande número de “grades” de PE no mercado cobrindo uma faixa extensa de densidades e de propriedades de fluxo. Os três tipos mais comuns de PE são: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE). Cada um desses polímeros é obtido através de um processo diferente e consequentemente apresentam microestruturas diferentes. O teor de ramificações e de insaturações terminais os diferencia (GALLI; VECCELLIO, 2003 & CLARK, et al., 2001).

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é um homopolímero produzido em reatores tubulares ou em autoclaves que operam continuamente a pressões entre 150000 e 300000 KPa. Estes processos envolvem a formação de radicais livres sendo, portanto, de difícil controle. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. O LLDPE apresenta ramificações longas oriundas de reações laterais que ocorrem durante a polimerização do eteno. A polidispersão se situa entre 5 e 9. As resinas produzidas em autoclave apresentam distribuição de peso molecular mais larga que as produzidas em reatores tubulares. As resinas com distribuição de peso molecular mais larga, especialmente nas frações de peso molecular mais alto, oferecem melhores propriedades de fluxo durante a extrusão, maior resistência ao craqueamento sob tensão e à fluência (“creep”), e por último, uma maior resistência química. Todavia essas resinas apresentam uma maior recuperação elástica e uma fratura, no estado fundido, ocorrendo a taxas de cisalhamento críticas mais baixas (NIELD, BUDMAN, TZOGANAKIS, 2000).

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) apesar de estar compreendido na mesma faixa de densidade do polietileno de baixa densidade, é um copolímero de uma ou mais alfa-olefinas como: 1-butenos, 1-hexenos, 1-octenos ou 4-metil -1- pentenos, que são introduzidas em um teor de 8 a 10 % através de processos em baixas pressões, envolvendo em geral, catalisadores Ziegler-Natta. O processo de polimerização dá origem a ramificações

curtas no polímero (ROSEN, 1993). O LLDPE é mais rígido e mais resistente do que o LDPE. O LLDPE apresenta estrutura cristalina mais regular, ponto de fusão mais elevado e maior resistência a fratura do que o LDPE. Conquanto, a viscosidade em cisalhamento é maior do que a do LDPE gerando dificuldades no seu processamento, e principalmente, na formação de filmes (ISAC; GEORGE, 2001A). Recentemente, uma nova geração de LLDPE's tem sido desenvolvida baseada em polimerizações envolvendo catalisadores metalocênicos. O uso destes catalisadores origina polímeros com distribuição da sequência de ramificações ao longo da cadeia relativamente estreita (SAJKIEWICZ; PHILLIPS, 1995).

O polietileno de alta densidade (HDPE) é produzido em baixas pressões geralmente na presença de catalisadores Ziegler – Natta. Há processos que empregam outros catalisadores: O processo Phillips que utiliza catalisador a base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da “Standard Oil of Indiana” que utiliza óxido de níquel. Esse polímero é altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações (COUTINHO, et al., 2003).

De uma forma geral, o polietileno apresenta uma elevada resistência ao ataque químico e à umidade, propriedades mecânicas razoáveis e inteiramente dependentes das condições de processamento – como tipo de catalisador, pressão e temperatura. Podem apresentar cadeia linear com diferentes pesos e distribuição de pesos moleculares, cadeia ramificada com ramificações longas ou curtas, distribuição de ramificações larga ou estreita, e reticulações. As estruturas geradas originam diversas propriedades.

Uma vez que a cristalinidade influi diretamente nas propriedades desse polímero, o grau de cristalinidade deve ser cuidadosamente analisado. Em geral, quanto maior for o grau de cristalinidade do polietileno, maior será seu ponto de fusão, o módulo de Young e sua resistência mecânica. Entretanto a ductilidade diminuirá (MANO; MENDES, 1999 & MANO; MENDES, 2000 & MANO, 2000).

Embora seja um dos mais importantes termoplásticos, o uso do polietileno é restrito a certas aplicações devido ao seu baixo ponto de fusão e a sua solubilidade ou inchamento em hidrocarbonetos. E também devido à possibilidade de sofrer ruptura quando submetido à tensão (KHONAKDAR, et al., 2003).

2.2 Relevâncias do processo de reticulação para o PE

A reticulação do polietileno possibilita a sua utilização em aplicações que demandem elevadas temperaturas assim como possibilita uma otimização das propriedades físico-mecânicas (JIAO, WANG, LIANG, 2005). Comparado com o polímero não modificado, o polietileno reticulado (PEX) apresenta maior resistência ao impacto, maior resistência química e melhores propriedades térmicas e propriedades elétricas. Outras vantagens incluem maior resistência ao “creep” (fluência), à abrasão e ao envelhecimento (RIZZO, 2001).

De uma forma geral, o peso molecular dos polímeros aumenta durante o processo de reticulação. Esta mudança no tamanho molecular está diretamente inter-relacionada com a variação das propriedades do polímero e com a deformabilidade da amostra. O processo de reticulação pode gerar um aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, da resistência a tração, da otimização das propriedades de “creep” (fluência) e da resistência ao craqueamento como consequência de intempéries (KRUPA; LUYT, 2001).

Krupa e Luyt (2001) num estudo das propriedades mecânicas de misturas de LLDPE e LLDPE reticulado através do peróxido de dicumila (DCP) com graxas verificaram que houve um decréscimo do grau de cristalinidade do polímero com o aumento do teor do peróxido (DCP). Tal fato foi atribuído a introdução de “defeitos” que impedem as cadeias moleculares de dobrarem decrescendo, portanto, o tamanho dos cristais lamelares. Houve também um ligeiro decréscimo da tensão no ponto de escoamento com o aumento da concentração de DCP. Este fato, observado em outros processos de reticulação de polietileno foi atribuído ao decréscimo da cristalinidade do polímero.

Estudos da reação de formação de ligações cruzadas em LDPE iniciada por DCP demonstraram que com o aumento do grau de formação de ligações cruzadas há um aumento da temperatura e da entalpia de fusão do polímero. A densidade e o grau de cristalinidade do LDPE diminuíram com o aumento da concentração do peróxido e este fato foi atribuído a introdução de defeitos na rede cristalina. O alongamento na ruptura e a tensão na ruptura foram afetados por um efeito combinado do aumento da densidade de ligações cruzadas e do decréscimo da cristalinidade (KIM, KIM, 1984). O alongamento na ruptura atingiu um valor máximo a uma concentração de 1,0 phr de DCP e diminuiu conforme a concentração de ligações cruzadas aumentou. A tensão máxima na ruptura também atingiu um valor máximo

para concentração de 1,0 phr de DCP e diminuiu, conforme o polímero foi se tornando quebradiço. O módulo de Young do LDPE decresceu com a adição de teores crescentes de peróxido devido à diminuição do grau de cristalinidade do polímero (KIM, KIM, 1984).

A graftização de silanos vinílicos no LDPE origina esferulitos menores e mais imperfeitos do que os apresentados pelo polímero virgem. Este fato foi atribuído por Shieh e colaboradores (SHIEH, CHUANG, LIU, 2001) à ação nucleante dos “grafts” que além de causar uma redução no tamanho dos esferulitos, introduzem também uma irregularidade estrutural nas moléculas do LDPE. Todavia o tamanho dos esferulitos aumenta com a intensidade do grau de formação de ligações cruzadas (TARNG, 2001).

Segundo Hashim, Rahman e Chong, (2006) as vantagens do processo de reticulação do polietileno não se restringem somente ao aumento da resistência térmica da poliolefina. Há também outros ganhos envolvidos nesse processo que encontram-se apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Exemplos de melhorias nas propriedades do polietileno

Propriedades	Resultados Após Reticulação
Densidade	Não sofre alteração ou diminui
Alongamento	Diminui
Elasticidade	Melhora Consideravelmente
Peso Molecular	Aumenta consideravelmente
Resistência à Tração	Não sofre alteração ou aumenta suavemente
Resistência à Temperatura	Aumenta consideravelmente
Resistência Química	Aumenta consideravelmente

Fonte: HASHIM; RAHMAN; CHONG, 2006.

A Padanaplast fornece o PEX registrado como POLIDAN® T/A-HF. O processo de reticulação envolve a graftização de silanos vinílicos no HDPE e as propriedades desse PEX estão apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades do PEX, POLIDAN® T/A-HF

Propriedades	Valores Típicos	Método Utilizado
Densidade (23°C, g/cm ³)	0.942	ASTM D-792
Tensão Máxima (MPa)	20	ASTM D-638
Elongação (%)	400	ASTM D-638
Teor de Gel (%)	>72	DIN 16892

Fonte: POLIDAN, 2007.

2.3 Um breve histórico do processo de reticulação do polietileno utilizando silanos vinílicos

O processo de reticulação do polietileno foi estudado em 1930, através do bombardeamento de feixes de elétrons altamente energéticos na superfície deste polímero. O feixe de elétrons promovia a formação de radicais livres que originavam um processo de formação de ligações cruzadas no polímero. Todavia devido ao custo elevado, esse processo somente tornou-se viável anos mais tarde (STEVENSON, 1999 & BEPPU, ARRUDA, SANTANA, 1999 & ÉVORA, et al., 2002).

Posteriormente, em torno de 1960, o polietileno de alta densidade foi reticulado por meio da adição de um peróxido orgânico, introduzido antes da realização da extrusão do polímero. O PEAD apresentou ligações cruzadas após o processo de extrusão realizado acima da temperatura de fusão dos cristais. A extrusão do HDPE acima da temperatura de fusão dos cristais possibilita a formação de uma rede tridimensional significativamente uniforme. O material resultante é designado como PEX-A, PE-XA ou PEXa (STEVENSON, 1999 & BEPPU, ARRUDA, SANTANA, 1999 & ÉVORA, et al., 2002).

A técnica inicial para o processo de reticulação do polietileno utilizando silanos vinílicos foi desenvolvida e comercializada pela Dow Corning, no final da década de 60. Este processo foi denominado “Sioplas E” ou “Two Step Process” (CAMERON; LIEN; LORIGAN, 1990).

O processo - “Sioplas E” -, basicamente, consiste de duas etapas. Na primeira etapa, o polietileno é extrusado na presença de um silano vinílico e de uma quantidade catalítica de um peróxido orgânico. Em condições experimentais adequadas de temperatura e de tempo de residência, o silano torna-se quimicamente ligado ao polietileno. Essa reação é denominada

graftização. O produto graftizado pode ser armazenado durante um determinado período antes de ser reticulado pela ação da água. Na indústria de cabos, o polímero graftizado é extrusado recobrando o fio na presença de um catalisador. O cabo é então exposto à água ou ao vapor d água gerando uma estrutura reticulada em que as cadeias do polímero são conectadas por pontes Si-O-Si (CAMERON; LIEN; LORIGAN, 1990).

Conquanto esse processo apresenta algumas desvantagens, dentre as quais; o polímero graftizado tem um tempo de vida finito e pode sofrer reações prematuras de formação de ligações cruzadas, e o processo em duas etapas pode possibilitar a introdução de impurezas que restringe a aplicação do processo para aplicações em cabos de baixa voltagem. Assim, um processo alternativo denominado “Monosil R” foi desenvolvido e patenteado por BICC e Maillefer (CAMERON; LIEN; LORIGAN, 1990).

O processo “Monosil R” combina em uma única etapa a reação de graftização e a adição do catalisador da reação de condensação. O custo e a complexidade deste processo são maiores do que os do processo Sioplas, entretanto a chance de introdução de contaminantes no polímero é bastante reduzida. Sendo assim, este processo é utilizado para fabricação de cabos de baixa e de média voltagem” (CAMERON; LIEN; LORIGAN, 1990).

Nos anos 80, uma terceira técnica para a reticulação do polietileno através de silanos foi introduzida no mercado. Este processo utiliza copolímeros de etileno e silanos vinílicos (EVS), ou seja, o silano é incorporado na cadeia do polímero durante o processo de polimerização. Este processo engloba as vantagens do processo “Sioplas E” e “Monosil R.” (CAMERON; LIEN; LORIGAN, 1990 & PALMLÖF; HJERTBERG, 1999).

2.4 Métodos para reticulação do polietileno

Comercialmente, há três processos empregados a fim de introduzir ligações cruzadas no polietileno; a reticulação promovida pela ação de peróxidos orgânicos, pela ação de irradiação e pela graftização ou copolimerização de silanos vinílicos na cadeia polimérica. Nesses processos, os produtos são reticulados na presença de água.

Os métodos que envolvem a reticulação do peróxido através da formação de radicais livres gerados pela decomposição do peróxido ou pela irradiação apresentam algumas desvantagens como: alto custo de investimento, limitação da espessura no caso de irradiação,

possibilidade de cura prematura e alto custo de produção no caso de reticulação promovida por peróxidos. Segundo Liu e colaboradores (LIU; YAO; HUANG, 2000) a técnica de reticulação que emprega silanos oferece vantagens tecnológicas e gera materiais com propriedades superiores aos obtidos pelos outros dois processos (ANDERSSON; GUSTAFSSON; HJERTBERG, 2004 & HUANG, LU, LIU, 2000). Os três tipos de processo encontram-se descritos a seguir.

2.4.1 Reticulação de polietileno promovida por peróxidos orgânicos

A modificação de polietilenos envolvendo peróxidos orgânicos é amplamente utilizada do ponto de vista comercial. Os peróxidos quando aquecidos acima da temperatura de decomposição dão origem a radicais livres. Estes radicais livres podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia do polietileno gerando macro-radicaís poliméricos. Esses podem se conectar com outros formando ligações cruzadas, que somente cessam quando a temperatura responsável pelo seu desencadeamento atinge um valor menor que a temperatura de decomposição do peróxido, ou quando todo o peróxido empregado é consumido pela reação (SILANE, 2002 & GUSTAFSSON; BOSTRÖM; DAMMERT, 1998 & BREMNER; RUDIN, 1995 & KIM; YANG, 1999).

A figura 2.1 apresenta as reações básicas envolvidas no processo de reticulação de polietileno.

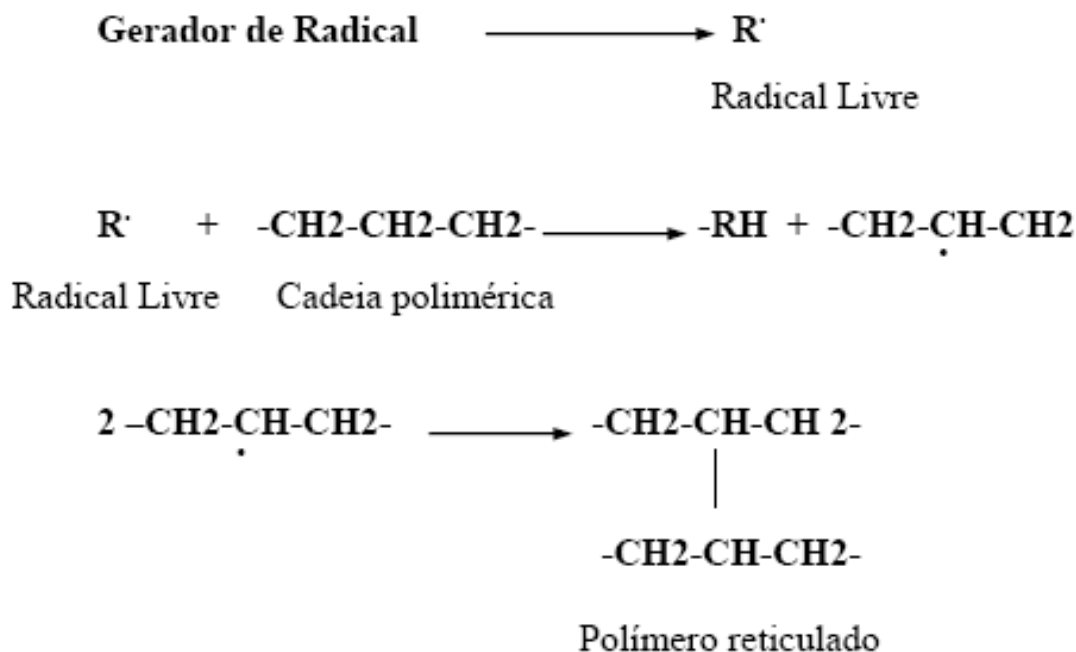


Figura 2.1: Processo de reticulação do polietileno
 Fonte: CELINA; GEORGE, 1995.

Há estudos publicados relatando o emprego de diversos tipos peróxidos em processos de modificação de poliolefinas, nos quais o desempenho relativo destes iniciadores é comparado. A velocidade de decomposição em temperaturas específicas é o fator básico utilizado para a escolha de um peróxido para uma dada aplicação. A decomposição de peróxidos bifuncionais ocorre em um processo de duas etapas envolvendo a formação de radicais alcóxi intermediários. O tempo de vida destas espécies que apresenta alta capacidade de abstrair hidrogênio influi na eficiência dos peróxidos (RAMOS, 2006).

O peróxido de dicumila (DCP) (figura 2.2) é o iniciador mais utilizado nos processos de modificação de polietilenos. Este peróxido apresenta estabilidade e taxa de decomposição adequada nas temperaturas usuais de processamento deste polímero. A adição de baixas concentrações de DCP em processos de introdução de ramificações de cadeias longas em polietilenos lineares e em outros que visam modificação de distribuição de peso molecular tem se mostrado bastante eficiente. A adição de concentrações mais altas do DCP ao polímero dá origem ao polietileno reticulado (RAMOS, et al., 2004 & NIELD, BUDMAN, TZOGANAKIS, 2000 & BREMNER; RUDIN, 1993).

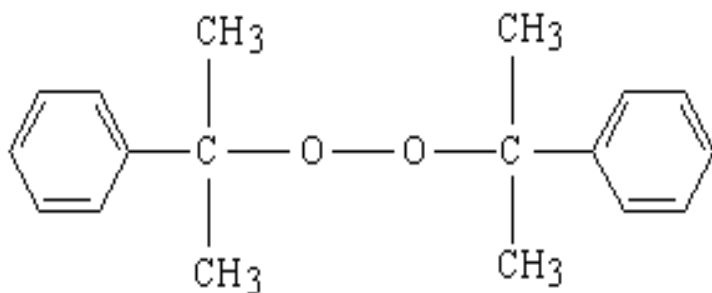


Figura 2.2: Peróxido de dicumila (DCP)
 Fonte: Especificação técnica do fornecedor.

O mecanismo de reticulação do polietileno promovida por DCP envolve as seguintes etapas: Inicialmente, o DCP se decompõe formando radicais cumilóxi ou radicais metila e acetofenona que abstraem preferencialmente átomos de hidrogênio ligados aos carbonos secundários e dando origem à macro radicais alquila que reagem entre si formando ligações cruzadas. Há evidências demonstrando que hidrogênios alílicos são também abstraídos pelos macro-radicaís alquila originando macro-radicaís alílicos que também contribuem para a formação de ligações cruzadas (YAMAZAKI; SEGUCHI, 2000).

Estudos experimentais evidenciam que o aumento da concentração do iniciador, gera um aumento do peso molecular do polietileno até um valor crítico de peróxido ser atingido, e a partir do qual, um gel insolúvel começa a se formar. A adição de teores mais elevados de peróxido ocasiona um aumento no teor de gel até o polímero se tornar totalmente gelificado (RAMOS, 2004).

O efeito básico da modificação de polietilenos induzida por peróxidos parece ser o alargamento da distribuição de peso molecular (MWD), que se dá principalmente no terminal de alto peso molecular da curva de distribuição. A presença de insaturações terminais na cadeia do polímero virgem favorece o aumento do tamanho das cadeias moleculares, enquanto que a presença de ramificações favorece a ocorrência de reações de degradação (RAMOS, 2004).

A eficiência da reação de reticulação através da utilização de peróxido pode ser avaliada pela sua capacidade de produzir gel em uma dada quantidade de peróxido. Entretanto, embora não exclusivamente, a estrutura molecular básica do PE, tais como; peso

molecular, distribuição de peso molecular e presença ou não de ramificações também têm influência direta no teor de gel que pode ser obtido (RAMOS, 2007).

Ramos e colaboradores (2004) avaliaram a eficiência dos peróxidos: 2,5-dimetil-2,5 di-terc-butil-peróxi-hexano (Trigonox-101) e (di-terc-butil-peróxi-isopropil-benzeno) (Perkadox-14-40B-PD) no processo de reticulação do LLDPE. Os peróxidos, apesar de apresentarem tempos de meia vida similares e sob decomposição gerarem a mesma espécie ativa (CH_3), apresentaram comportamentos diferentes. Os resultados demonstraram a maior eficiência do Trigonox-101 nas condições experimentais utilizadas (RAMOS, 2006).

Grande parte dos peróxidos orgânicos utilizados nos processos de modificação do polietileno deve ser processada em temperaturas que estejam dentro do intervalo de 116°C a 127°C . As resinas contendo peróxidos, assim como o material formulado com essas resinas e uma série de aditivos, podem ser processadas em extrusoras convencionais ou modificadas para processos de extrusão reativa.

Na indústria de cabos, o processo de adição de peróxido ao polietileno é realizado através da solubilização prévia do peróxido em um solvente apropriado e em seguida esse solvente é evaporado. Após o processo de extrusão, o material é exposto a uma linha de vapor altamente pressurizada, cerca de 250psi que gera temperaturas na faixa de 205°C . As altas temperaturas promovem a decomposição dos peróxidos em radicais livres originando radicais livres poliméricos que reagem com outros radicais poliméricos tendendo a formação de ligações cruzadas. O uso de pressões elevadas é fundamental a fim de prevenir a formação de vazios no material (BARLOW, 1991).

De acordo com a literatura (BREMNER, RUDIN, HARIDOSS, 1992) outro método de adição de peróxido orgânico envolve a solubilização a quente do polietileno e do peróxido em um solvente adequado, e a posterior evaporação desse solvente. Em seguida, o material sem solvente e com peso constante é levado a uma prensa quente onde é concluída a reação de reticulação (BREMNER, RUDIN, HARIDOSS, 1992).

O peróxido orgânico apresenta bastante influência na eficácia da reação de reticulação do polietileno, todavia fatores como peso molecular, distribuição de peso molecular e presença ou não de ramificações na estrutura do polímero também influenciam na reação. (BREMNER; RUDIN; HARIDOSS, 1992).

O processo de reticulação empregando peróxidos orgânicos apresenta como vantagem principal a possibilidade de obtenção de alto grau de reticulação. Conquanto, há desvantagens envolvidas como o risco de pré-cura e o elevado custo de produção (LIU; YAO; HUANG, 2000).

2.4.2 Reticulação de polietileno promovida por irradiação

Este método de irradiação consiste em bombardear o polietileno por meio de um feixe de elétrons altamente energéticos que proporciona a formação de radicais livres e consequentemente a reticulação do polímero. Esse processo vem sendo empregado em modificações químicas efetuadas em extrusora levando a obtenção de polímeros especiais que apresentam um alto desempenho em função de suas propriedades físico-químicas exclusivas (CELINA; GEORGE, 1995). É geralmente efetuado na ausência de aditivos apesar da possibilidade do emprego de catalisadores a fim de otimizar o processo de reticulação (SILANE, 2002).

De acordo com dados existentes na literatura, a dose de irradiação utilizada no processo de reticulação do polietileno situa-se numa faixa de 2,5-25 Mrad e a temperatura varia entre 40-70⁰C (WIRSEN; ALBERTSSON, 1995).

Tal processo foi utilizado para alterar a estrutura do LLDPE de uma maneira controlada através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, e os resultados foram relatados em estudos realizados por diversos pesquisadores. Esses evidenciaram que o aumento da dose de irradiação causa um decréscimo na temperatura de fusão, no calor de fusão e, portanto, na cristalinidade da amostra para ambas as temperaturas de irradiação (25 e 50⁰C) utilizadas. O ponto de gel, aferido através da fração insolúvel em xileno sob refluxo foi estimado entre 1 e 5 Mrad, e esse valor mostrou-se independente da temperatura de irradiação. Todavia verificou-se que o ponto de gel é atingido em menores doses quando a amostra irradiada encontra-se fundida. Foi verificado também que nesse caso, há absorção de uma menor quantidade de xileno que indica a formação de uma rede tridimensional mais compacta (HALLEY, MACKAY, 1994 & LEE, 1993).

Os processos utilizando irradiação não visam somente a reticulação, mas também irradiar polietilenos com feixe de elétrons em ar ou argônio antes de graftizá-los em solução

de acrilamida contendo sal de Mohr. As quantidades de pré-irradiação utilizadas de acordo com a literatura (WIRSEN, ALBERTSSON, 1995) estão na faixa de 2,5-25 Mrad e 40-70°C.

Resultados de análises reológicas efetuadas por Jones e colaboradores (JONES, GROVES, WARD, 1997) sugerem que o aumento da dose de irradiação pode ocasionar um desenvolvimento contínuo e progressivo na rede tridimensional do polímero e consequentemente promovendo a mudança de um polímero viscoelástico com mobilidade, para um polímero com um grau médio de mobilidade que continua crescendo até atingir uma rede de gel temporária, e sendo ainda capaz de relaxar e, finalmente, alcançando uma rede permanente.

O processo de reticulação de polietileno via irradiação apesar de apresentar uma elevada produção, tem algumas restrições como custo elevado, limitação da espessura (LIU, YAO, HUANG, 2000) e o fato da irradiação alterar somente as propriedades na superfície do material (MARCILLA; RUIZ-FEMENIA; HERNÁNDEZ, 2006).

2.4.3 Reticulação de polietileno através de processos de graftização de silanos vinílicos na cadeia do polímero

Este método alternativo empregado em processos de modificação de polietilenos envolve a reação de graftização com silanos vinílicos, na presença de peróxidos, na cadeia principal do polímero (HUANG, LU, LIU, 2000 & SMEDBERG, HJERTBERG, GUSTAFSSON, 1997 & SHIEH, LIU, 1999). Normalmente, o silano introduzido na cadeia de polietileno é o viniltrimetoxissilano (VTMS) e o processo é geralmente efetuado no estado fundido. O peróxido empregado como iniciador sofre reação de decomposição por ação térmica ou por ação do cisalhamento no processo de extrusão.

O peróxido atua como fonte de radicais livres que abstraem prótons da cadeia principal do polímero gerando sítios reativos, que na etapa posterior reagirão com as moléculas do silano. O polietileno graftizado com silano é reticulado através de reação com água. E os grupos metóxisilano são hidrolisados gerando grupos silanóis que sofrem reação de condensação gerando uma estrutura tridimensional na cadeia polimérica (HUANG, LU, LIU, 2000 & SMEDBERG, HJERTBERG, GUSTAFSSON, 1997 & SEN, et al., 1992 & GROSS, 1988 & TOYNBEE, 1994 & SHIEH, TSAI, 1998). Durante o processo de extrusão, um

catalisador pode ser adicionado. Após o processamento, o material é colocado em um banho de água (80°C). Acredita-se que o mecanismo que conduz a formação de ligações cruzadas envolva a formação de uma ponte CH₂-CH₂-Si-O-Si-CH₂-CH₂ entre as cadeias poliméricas (BARLOW, 1991).

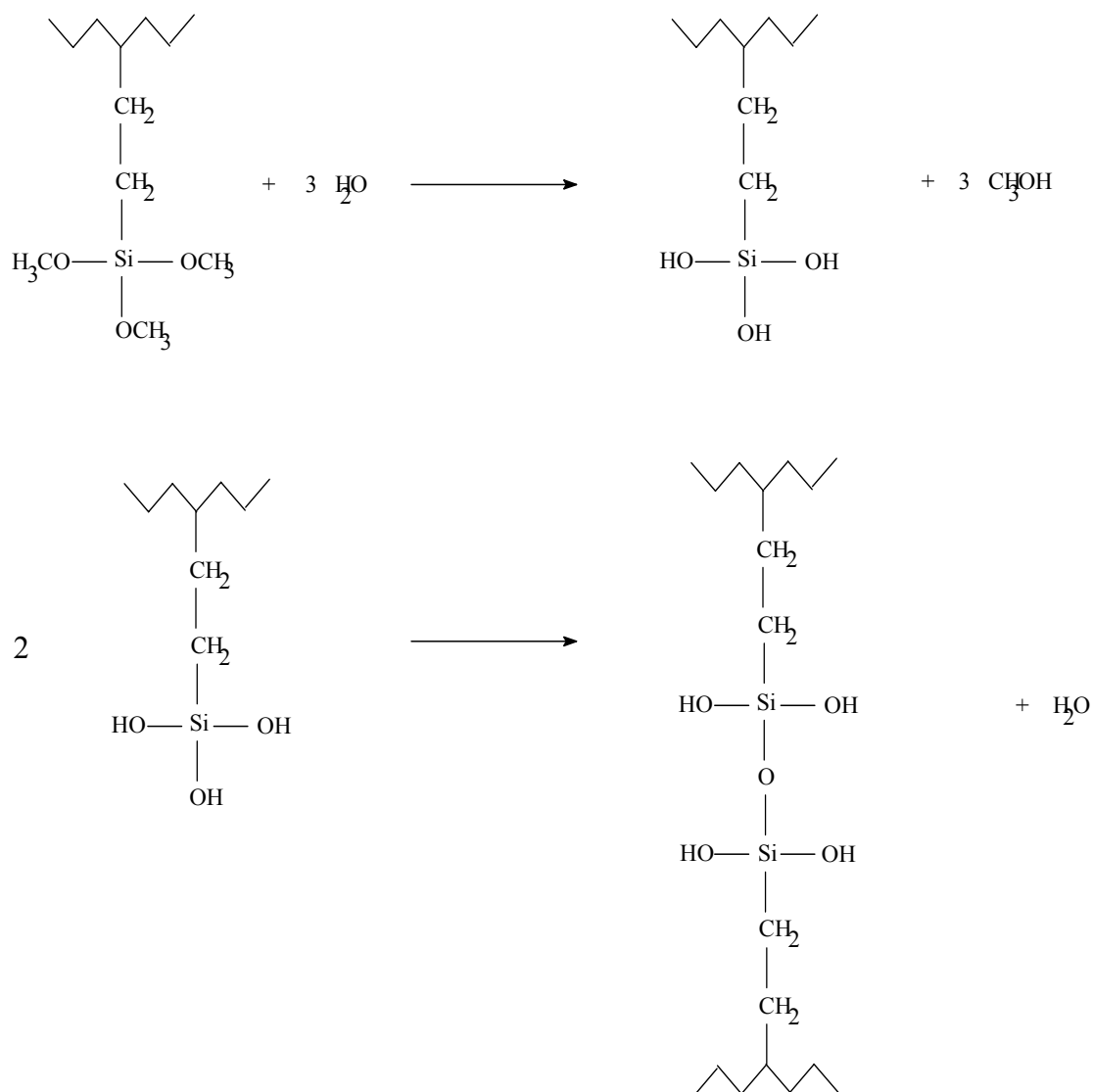


Figura 2.3: Mecanismos que induzem a formação de ligações cruzadas a partir da reação do polietileno graftizado com silanos com a água, resultando na formação de uma ponte entre as cadeias poliméricas.
Fonte: RAMOS, 2007.

A reação de graftização de silanos assim como a reticulação causam modificações significativas nas propriedades físicas e térmicas do polietileno. Shieh e colaboradores

estudaram a graftização do VTMS e do vinil trietóxi-silano (VTES) na cadeia de três tipos de polietileno, LLDPE, LDPE e HDPE, respectivamente. As reações de graftização foram efetuadas na presença de DCP, em prensa aquecida e dinamicamente, em um calorímetro diferencial de varredura (DSC), onde a amostra foi aquecida a uma taxa de 20⁰ C/min da temperatura ambiente até 260⁰ C sob atmosfera de nitrogênio. Os pesquisadores verificaram que a tendência dos polímeros à formação de “grafts” obedeceu a seguinte ordem: LLDPE > LDPE > HDPE. Em relação à extensão da reticulação com peróxido, porem os polietilenos apresentaram a seguinte ordem: LDPE > LLDPE > HDPE. O VTES foi mais eficiente na reação de graftização com o LDPE, conquanto apresentou uma velocidade de reação relativamente baixa na reação de reticulação do polímero graftizado provocada pela água (SHIEH; LIU, 1999).

Segundo Wong e colaboradores, o LLDPE apresenta ramificações curtas aleatoriamente distribuídas na cadeia principal do polímero. E assim, uma maior tendência a reações de extensão de cadeia devido à formação de radicais livres estáveis em carbonos terciários, que podem então se recombinarem aumentando a cadeia. Contudo o LDPE devido à maior proximidade das suas ramificações curtas sofre cisão beta apresentando um grau menor de extensão de cadeia e o HDPE, devido a ausência de carbonos terciários, não apresenta grande propensão a reações de extensão de cadeia (WONG; VARRAL, 1994).

A microestrutura no estado sólido do polímero graftizado afeta a reação de formação de ligações cruzadas de duas formas: controlando a difusão da umidade na resina, que é a etapa determinante da reação, e determinando a distribuição das moléculas graftizadas na resina, o que também afeta a reação de reticulação. O LLDPE graftizado apresenta uma estrutura cristalina no estado sólido com pequenas lamelas cristalinas e altamente dispersas em uma fase amorfa praticamente contínua. O HDPE, por outro lado, apresenta lamelas longas que se empacotam em “stacks”, isto é, empilhadas uma sobre as outras. O LDPE apresenta uma microestrutura intermediária entre as apresentadas pelo LDPE e pelo HDPE. O LLDPE devido à quase contínua região amorfa é, portanto, mais suscetível a umidade do que o HDPE. Deve ser ressaltado que as moléculas graftizadas encontram-se na fase amorfa e, portanto, o LLDPE apresenta uma melhor distribuição destas moléculas. Em consequência desses fatores, o LLDPE graftizado pode ser facilmente reticulado sem requerer altas conversões ou longos tempos de reação. Conquanto o HDPE devido à sua estrutura cristalina

altamente empacotada e a pouca tendência de sofrer reações de extensão na cadeia apresenta dificuldades para reticular rapidamente e gerar uma estrutura altamente gelificada (WONG; VARRAL, 1994).

O processo de reticulação do polietileno empregando organo-silanos pode ocorrer em uma ou duas fases. Como mencionado anteriormente, o processo de graftização de silanos e a posterior reticulação através de reação com a água têm sido efetuados em uma única etapa, Processo Monosil (figura 2.4), ou em duas etapas, Sioplas (figura 2.5). No primeiro, o peróxido orgânico, o catalisador utilizado para o processo de reticulação, o silano e o PE, são alimentados de uma única vez na extrusora, e a reticulação acontece imediatamente após o processo de extrusão (BICC, 1995). Enquanto que no processo em 2 fases, inicialmente, há uma graftização de silano no PE e o polímero graftizado pode então ser armazenado e exposto posteriormente à umidade (CELINA; GEORGE, 1995).

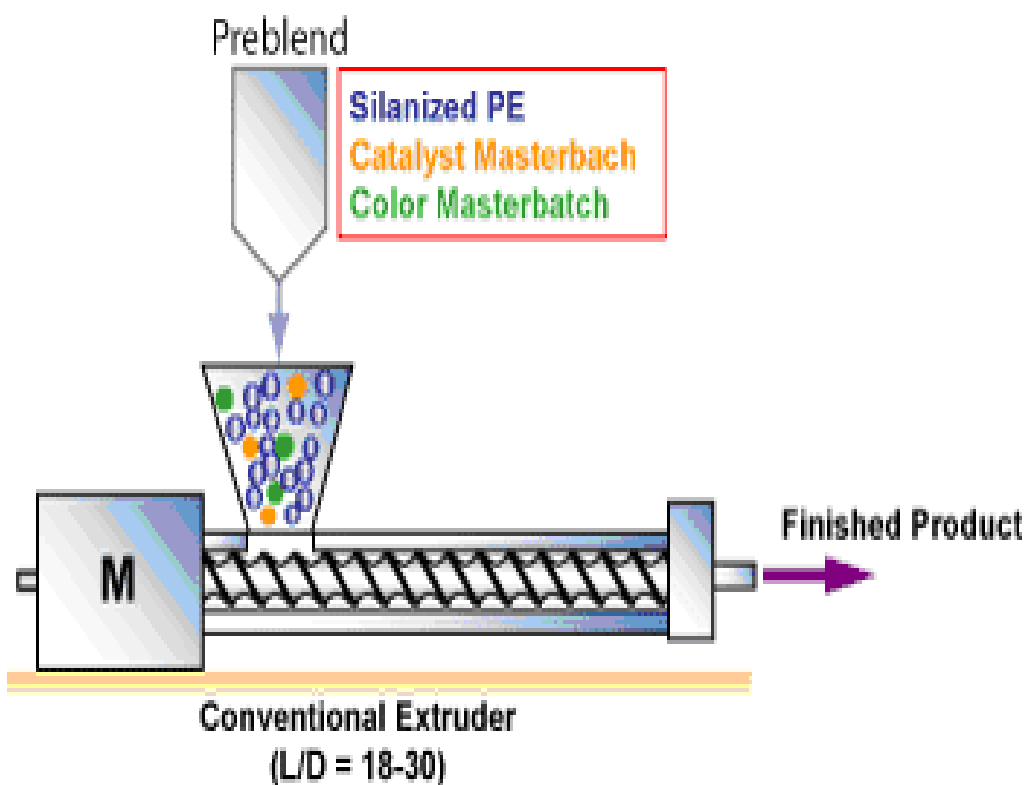


Figura 2.4: Monosil
Fonte: SPECIAL CHEM, 2008.

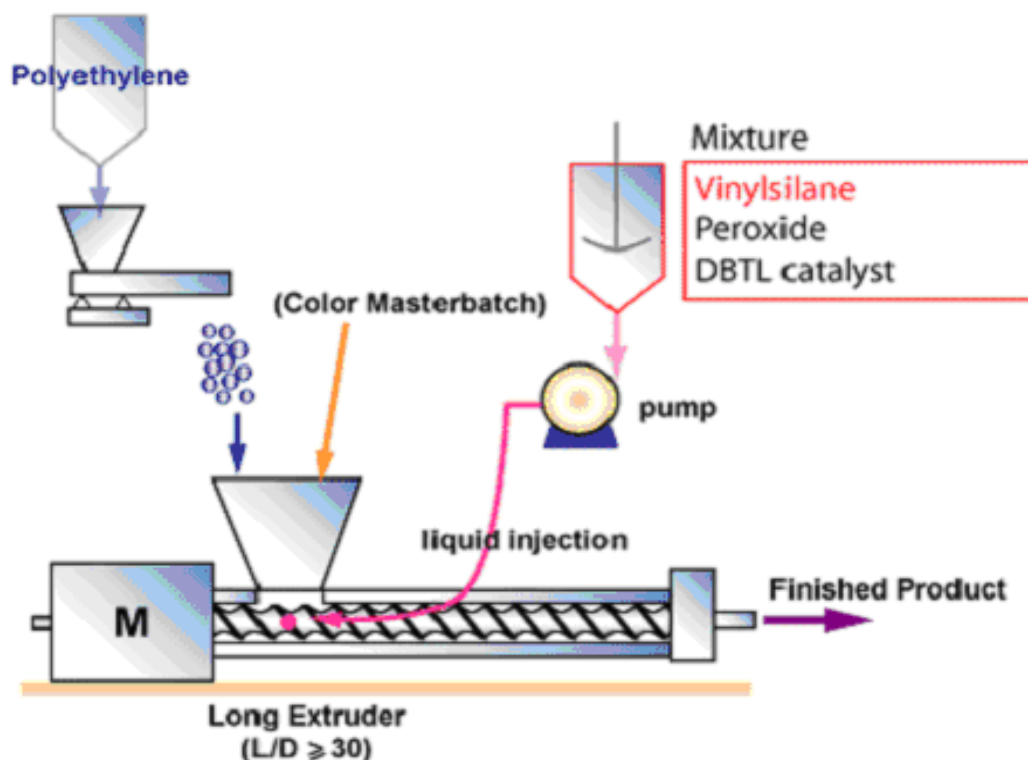


Figura 2.5: Sioplas
 Fonte: SPECIAL CHEM, 2008.

O método empregando silanos apresenta uma série de vantagens como: a possibilidade da utilização de uma tecnologia que apresenta uma razão custo-benefício razoável; a não exigência de equipamentos caros; e a possibilidade da obtenção de uma estrutura tridimensional com propriedades mecânicas relevantes, embora apresente baixa densidade para as ligações cruzadas.

Por outro lado, os polímeros reticulados através de graftização com silanos apresentam cadeias conectadas através de pontes - Si-O-Si -, enquanto que os reticulados por peróxidos orgânicos ou irradiação são conectados através de ligações carbono-carbono. A energia da ligação (Si-O-Si) é 779 KJ/ mol, enquanto que a energia da ligação C-C é de 628 KJ / mol. Além deste fato, na formação de ligações cruzadas através de peróxidos há conversão de carbonos primários e secundários em terciários que são mais vulneráveis a ataque por radicais livres. Sendo assim, os produtos do processo de reticulação envolvendo silanos apresentam maior estabilidade contra degradação termo-oxidativa e envelhecimento.

(ACHINTYA, 1992). É válido ressaltar que as pontes siloxano (Si-O-Si) apresentam um módulo de rigidez baixo fornecendo uma maior flexibilidade ao polietileno

As reações de decomposição do peróxido, graftização dos organo-silanos, hidrólise do polímero graftizado e condensação dos grupos silanís originando o polímero reticulado estão diretamente relacionadas com o processamento adotado. Para que aconteça a formação de pontes siloxano ou de pontes C-C originando polímeros com estrutura reticulada é preciso que haja uma boa dispersão do silano na matriz polimérica, uma vez que a má dispersão deste na matriz polimérica resultará numa baixa interação silano-polímero, e consequentemente, poderá gerar uma estrutura fraca e com dificuldade de transmissão de tensões entre as suas moléculas. A efetividade dessa dispersão está relacionada com a viscosidade característica da matriz polimérica, uma vez que as forças impostas pelo processo de extrusão sob a matriz polimérica são transferidas para as moléculas que interagem com o polímero. As características de processamento e da resina devem favorecer a obtenção de misturas com boa distribuição e dispersão.

2.5 Modificação de polietilenos através de extrusão reativa

A extrusora utilizada para a incorporação do silano e aditivos na matriz polimérica é fundamental para uma boa dispersão e distribuição das cargas utilizadas. O processo de extrusão deve ser controlado a fim de se obter um material altamente homogêneo e consequentemente, com propriedades mecânicas otimizadas.

Uma das grandes dificuldades encontradas no processamento de poliolefinas, e assim durante o processo de reticulação, é obter as condições de processamento adequadas. As condições de processamento devem ser otimizadas de forma que a mistura PE/peróxido não sofra uma prematura reação de reticulação (“*scorch*”), que poderá modificar a estrutura do PE na etapa anterior a reticulação resultando em um material com propriedades diferentes das esperadas (SUYAMA, et al., 1995).

A extrusão reativa empregada no desenvolvimento e estudos de novos materiais apresenta uma série de benefícios como: a possibilidade de realização de um processo contínuo, a utilização de tempos consideravelmente menores para o processo e a execução da extrusão sem a presença de solventes ou com quantidades reduzidas. Conquanto, o processo

de extrusão também apresenta alguns pontos negativos como: a utilização de temperaturas elevadas, a interação entre os reagentes e, principalmente, uma reticulação ou degradação da matriz polimérica prematura (BRAY, et al., 1998 & TANG, et al., 1989).

Apesar da simultaneidade das reações de reticulação e degradação durante o processamento em extrusora reativa, pode-se dizer que a reticulação do polietileno, provavelmente, é a reação predominante. Todavia a fim de minimizar a possibilidade de reações de degradação, condições para o processamento na extrusora devem ser definidas. O perfil de temperatura durante o processamento não pode ultrapassar 260°C.

Em relação à concentração de peróxido empregada foi verificado na literatura que um aumento no teor de peróxido, até um valor crítico adicionado à matriz polimérica, gera os seguintes efeitos: um aumento no teor de gel, na viscosidade do material, na pressão no bico da extrusora, e uma consequente diminuição do MFI. Concentrações com cerca de 1% de peróxido parecem ser suficientes a fim de obter, aproximadamente, 90% de reticulação (TANG, et al., 1989).

A reação de graftização de silanos vinílicos em polietilenos é acompanhada por reações laterais. As principais reações laterais são: a degradação induzida pelos macro-radicais poliméricos e a homo-polimerização do monômero (POLANCE; JAYARAMAN, 1995).

Assim de modo a minimizar reações indesejadas no processo de reticulação do polímero, as condições e variáveis de processamento devem ser cuidadosamente controladas. A otimização de vários parâmetros se faz necessária visando minimizar ou eliminar reações laterais durante a modificação química dos polietilenos através da reação de graftização. Este processo além de aumentar a eficiência da reação de graftização também leva a obtenção de um produto desejado para uma aplicação específica. Dentre as variáveis de processamento envolvidas no processo de extrusão reativa, merecem destaque; (RAMOS, 2007).

- *A eficiência da mistura:* A homogeneização e uniformidade da mistura são determinadas pelo perfil de rosca do parafuso, pela temperatura de processamento, pressão, solubilidade do monômero e do iniciador na poliolefina, e pelas propriedades reológicas da poliolefina empregada;

- *A temperatura de processamento*: Temperaturas maiores favorecem a degradação da poliolefina e influenciam também nas propriedades reológicas e de solubilidade dos produtos obtidos;
- *A pressão*: Pressões altas podem aumentar a solubilidade do monômero e do iniciador na poliolefina;
- *O iniciador*: Parâmetros como tempo de meia-vida, concentração, solubilidade e grau de afinidade dos radicais derivados do iniciador pela poliolefina e/ou monômero, reatividade e especificidade dos radicais derivados do iniciador devem ser considerados;
- *A concentração do monômero*: O processo é influenciado pela solubilidade do monômero na poliolefina. Elevadas concentrações de monômero podem aumentar o grau de graftização. Todavia para uma concentração de monômero muito alta, uma separação de fases e/ou um aumento da reação lateral de homopolimerização poderá ocorrer;
- *Os co-agentes*: São comonômeros, solventes, agentes de transferência de cadeia, inibidores e outros aditivos que podem influenciar no mecanismo e na cinética das reações;
- *A utilização da bomba de vácuo*: Utilizada a fim de remover os monômeros e co-agentes que não reagiram; e
- *O tempo de residência e distribuição de tempo de residência*: Podem ser determinados através do design do parafuso, da velocidade do parafuso e razão comprimento-diâmetro (L/D) da extrusora. Estes devem ser ajustados para que não haja reações de degradação ou reticulação prematuras.

Assim, a principal dificuldade quando se deseja analisar e comparar um processo de extrusão reativa, e diante das variáveis de processamento descritas anteriormente, é a possibilidade de uma determinada reação ser realizada em reatores distintos e em diferentes condições de processamento. Logo, as diferenças entre uma ou mais variáveis de processamento podem ocasionar resultados distintos e impossibilitar uma análise comparativa dos resultados (RAMOS, 2007).

3 METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho serão descritos.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se relacionados a seguir.

3.1.1 Polietileno

O polímero utilizado foi o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), código RA 34U3, fornecido pela empresa Politen Indústria e Comércio S.A, contendo o comonômero 1-buteno, incorporado na cadeia polimérica. Esse polietileno apresenta médias para os pesos moleculares, numérico médio (M_n) e ponderal médio (M_w), respectivamente, 46 500 g/mol e 427.800 g/mol. A resina, na forma de pó, apresenta em sua formulação 900 ppm de antioxidante e 2500 ppm de estabilizante à luz. As características e propriedades da resina RA 34U3 encontram-se listadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características do LLDPE

PROPRIEDADE	MÉTODO – ASTM	RESULTADO
Densidade (g/cm ³)	D-792	0,935 ^{a,b}
Índice de Fluidez (2,16 kg/190 ⁰ C) (g/10min)	D-1238	4,2 ^{a,b}
Temperatura de Degradação (⁰ C)	TGA ⁽²⁾	460,94 ^b
Temperatura de Fusão (⁰ C)	DSC ⁽²⁾	122,70 ^b
Temperatura de Cristalização (⁰ C)	DSC ⁽²⁾	103,80 ^b
Distribuição de peso molecular	Politeno	Estreita ^a
Resistência à Quebra sob tensão Ambiental (h/F50)	D-1693	400 ^a
Resistência à tração no Escoamento (MPa)	D-638 ⁽¹⁾	17 ^a
Resistência à tração na Ruptura (MPa)	D-638 ⁽¹⁾	22 ^a
Alongamento na Ruptura (%)	D-638 ⁽¹⁾	1.080 ^a
Rigidez por Flexão (MPa)	D-747	450 ^a
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	D-256	180 ^a
Ponto de Amolecimento Vicat (⁰ C)	D-1525	116 ^a

(a) Valores fornecidos pelo fabricante; (b) Resultados obtidos por Ramos (200)

(1) Velocidade de teste = 50 mm/min; (2) Velocidade de teste = 10°C/ min

Fonte: RAMOS, 2007.

3.1.2 Peróxidos orgânicos

Os peróxidos orgânicos empregados na reação de modificação do LLDPE foram o peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox 101), ambos doados pela empresa AkzoNobel Industrial Chemicals.

3.1.2.1 Peróxido de dicumila - DCP

O peróxido de dicumila (figura 3.1) apresenta-se na forma de um pó cristalino, a temperatura ambiente, sendo um peróxido estável, e oferecendo uma razoável segurança quanto à pré-reticulação e cura. Esse possibilita também um rendimento razoável e uma

considerável velocidade de reticulação e cura. O DCP apresenta uma temperatura máxima de processamento em torno de 135°C, sendo a temperatura ideal de reticulação 179°C.

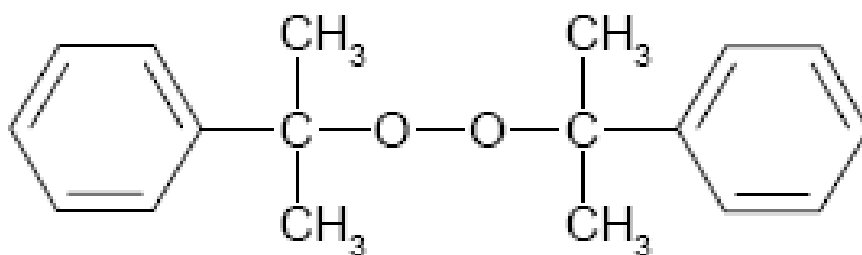


Figura 3.1: Peróxido de dicumila
Fonte: Folha de Dados do Fornecedor

As propriedades características do DCP são apresentadas na tabela 3.2

Tabela 3.2: Características do peróxido de dicumila (PERKADOX BC-FF)

PROPRIEDADE	MÉTODO	RESULTADO ^(a)
Aparência	Visual	Cristais brancos
Densidade	D-792	1,1 (g/cm ³)
Pureza	Jo/90.1	99 (%)
Ponto de Fusão	ANAQC-114	39,5 °C
Tempo de Meia-Vida	N/A	5,4 (s) ^b
Temperatura de Degradação	TGA ¹	176,7

(a) Análises realizadas pelo fornecedor; (b) Resultado para temperatura de 200°C

(1) Velocidade de teste = 10°C/ min

Fonte: Folha de dados do fornecedor & RAMOS, 2007.

3.1.2.2 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano -Trigonox 101

A estrutura química do 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox 101) é ilustrada na figura 3.2.

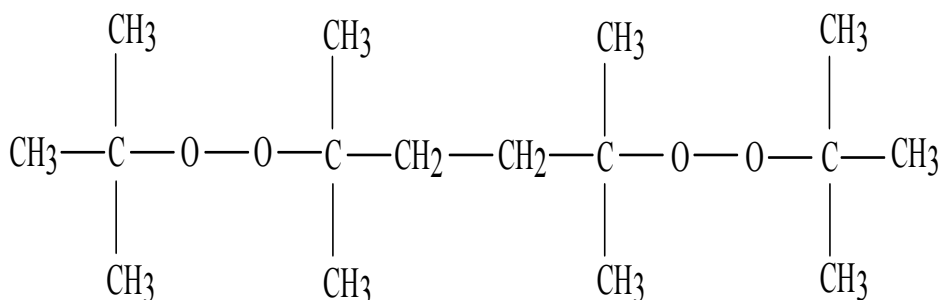


Figura 3.2: 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox 101)

Fonte: Folha de dados do fornecedor.

O Trigonox 101 apresenta-se na forma de um pó cristalino, em temperatura ambiente, sendo um peróxido estável e com ótima segurança quanto à pré-reticulação. Apresenta elevado rendimento e baixa velocidade de reticulação e cura, além de apresentar ausência de odor característico no manufaturado. A temperatura máxima de mistura é de 145°C e a temperatura ideal de reticulação é 190°C. As propriedades características do Trigonox 101 encontram-se apresentadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Características do trigonox 101

PROPRIEDADE	MÉTODO	RESULTADO ^(a)
Aparência	Visual	Líquido
Densidade	D-792	0,870(g/cm ³)
Pureza	Jo/90.1	92
Ponto de Fusão	ANAQC-114	6 °C
Tempo de Meia-Vida	N/A	6,0 (s) ^b

(a) Análises realizadas pelo fornecedor; (b) Resultado para temperatura a 200°C

Fonte: Folha de Dados do Fornecedor & RAMOS, 2007.

3.1.3 Agente de graftização

O agente de graftização utilizado neste estudo foi o viniltrimetoxissilano (VTMS), código Z-6518, doado pela empresa Dow Corning do Brasil LTDA, e cujas características encontram-se apresentadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Características do VTMS

PROPRIEDADE	MÉTODO	RESULTADO ^(a)
Aparência	Visual	Líquido amarelado e inflamável, com odor de álcool
Densidade	D-792	0,903 (g/cm ³)
Ponto de Ebulição	N/A	162 °C
Teor de Cloreto	N/A	10 Max (ppm)
Grau de Pureza	N/A	95(%)

(a) Análises realizadas pelo fornecedor N/A: Não se aplica

Fonte: Folha de dados do fornecedor.

3.2 Reação do LLDPE com os peróxidos orgânicos

As reações do LLDPE com os peróxidos orgânicos, DCP e Trigonox 101 foram efetuadas, inicialmente, da seguinte forma; promovendo-se a eliminação de umidade do LLDPE através de estufa a vácuo (Estufa Marconi – com circulação de ar, Modelo MA 035) a 70°C durante um período de 12h, e posteriormente, as pré-misturas de polímero com ambos os peróxidos (DCP e Trigonox 101) foram preparadas num misturador WAB – modelo T2F – a fim de promover uma melhor homogeneidade das amostras. Os peróxidos foram adicionados ao polímero em concentrações distintas de 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,07 e 0,1 % p/p. Após essa etapa, os materiais foram processados numa extrusora monorosca Wortex - Modelo WEX 30 com diâmetro da rosca de 30 mm e razão L/D de 32 (figura 3.3). As velocidades de rotação da rosca utilizadas foram de 10 e 50rpm, possibilitando a análise do efeito da rotação do parafuso no índice de fluidez e no teor de gel das amostras. O perfil de temperatura adotado da zona de alimentação até a dosagem foi de 150/190/200/200/200°C.

Por último, manteve-se o material extrusado num dessecador objetivando evitar processos de reticulação.



Figura 3.3: Extrusora monorosca - Modelo WEX 30
Fonte: Laboratório Tecpol - IPRJ.

3.3 Reações de graftização do VTMS na cadeia do polietileno

Inicialmente, o polietileno foi submetido a um processo preliminar de secagem a 70°C por um período de 24h numa estufa com circulação de ar. As pré-misturas ternárias constituídas por LLDPE, DCP (teores de 0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (teores de 0,5, 1,0 e 1,5 % p/p) foram preparadas num *misturador* WAB, modelo T2. Em seguida, as amostras foram processadas numa extrusora monorosca com velocidades de rotação do parafuso adotadas de 10 e 50rpm. O perfil de temperatura adotado nas fases da extrusora, da zona de alimentação até a dosagem foi de 150/190/200/200/200°C. Finalizado o processo de extrusão, o material extrusado foi imediatamente mantido em um dessecador a vácuo a fim de dificultar a reticulação prematura da amostra.

3.4 Reação de formação de ligações cruzadas (reticulação) no LLDPE

Nesta etapa, as amostras graftizadas e extrusadas na forma de fitas foram imersas em um banho de água quente a 80°C por um período de 24h com intuito de propiciar a reação de reticulação no LLDPE.

3.5 Análise estatística

O planejamento experimental pode ser utilizado a fim de otimizar o tempo de realização de experimentos e vem sendo amplamente empregado por pesquisadores e grandes centros de pesquisas. Além de permitir uma análise com um menor número de experimentos, a análise estatística fornece resultados mais precisos para o processamento.

Por meio do planejamento experimental pode-se analisar todas as combinações de variáveis possíveis com os seus respectivos níveis para um experimento específico. A variável pode ser, por exemplo, uma propriedade de um determinado material e o nível dos valores estipulados para essa variável. Os dados de saída desse planejamento são as variáveis que afetam diretamente e intensamente a variável resposta (por exemplo, uma determinada propriedade de um polímero que se pretende avaliar), e os efeitos de interação entre as variáveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996 & BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Num planejamento experimental, inicialmente deve-se selecionar as variáveis de entrada e saída (variáveis resposta), i.e., variáveis de interesse para o estudo que se pretende realizar a cerca de um determinado experimento. E após a definição do objetivo que se deseja atingir, o tipo de planejamento experimental deve ser definido (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996 & BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Um tipo particular de planejamento experimental, o planejamento fatorial de dois níveis, pode ser de grande valia em investigações preliminares quando, por exemplo, o intuito é determinar a influência ou não de determinados fatores sobre a variável resposta. Nesse tipo de planejamento, cada um dos fatores deve adquirir dois níveis – superior e inferior. E havendo k fatores, i.e., k variáveis controladas pelo experimentador, o

planejamento de dois níveis deverá ser realizado com $2k$ ensaios diferentes, sendo por isso denominado de planejamento fatorial - $2k$.

O planejamento $2k$ consiste na realização de ensaios e no respectivo registro das respostas observadas em todas as possíveis combinações dos níveis característicos desse planejamento. A listagem dessas combinações chama-se matriz de planejamento. Geralmente, os ensaios são feitos em duplicata a fim de se obter um número de graus de liberdade suficientes possibilitando a obtenção de uma estimativa do erro experimental. A extensão desse erro permite uma avaliação sobre a existência ou não de efeitos estatisticamente significativos dos fatores sobre as variáveis de resposta. O efeito isolado de uma variável sobre as respostas obtidas é conhecido como efeito principal da variável. Normalmente, os níveis superiores e inferiores são representados no planejamento experimental, respectivamente, com os sinais (+) e (-). Assim, o efeito principal de um fator genérico (T) é a diferença entre a resposta média no nível superior (Y_+) e a resposta média no nível inferior (Y_-) desse fator, como mostra a equação a seguir:

$$T = Y_+ - Y_- ; \quad (3.1)$$

Em casos nos quais não há o efeito de interação entre as variáveis, o efeito principal de um dado fator será o mesmo, independentemente, da variação dos níveis de outros fatores. E havendo o efeito de interação entre dois fatores, por convenção, esse é definido como a metade da diferença entre a média das respostas obtidas variando-se um dos fatores e considerando-se o outro fixo. Neste caso, as propriedades finais obtidas (respostas) decorrem da ação combinada dos fatores de entrada e não são obtidas a partir de uma ação isolada de cada um deles. Assim, os fatores devem ser analisados em conjunto e não isoladamente.

O tratamento estatístico de dados é geralmente efetuado com o auxílio de softwares como, por exemplo, o Statistica que entre outras opções, analisa os dados com base na análise de variância (tabela ANOVA). O objetivo da análise de variância é comparar grupos, I, como tratamentos e populações, por exemplo, que são representados por indivíduos (J). O teste é paramétrico, ou seja, a variável de interesse deve ter distribuição normal e as amostras devem ser aleatórias e independentes.

A metodologia para construção da tabela ANOVA envolve o cálculo da média amostral de cada tratamento e posterior estimativa da variância entre tratamentos através dessas médias calculadas. A variância em cada tratamento também é calculada por meio de uma soma simples entre elas, e é denominada como variância dentro do tratamento ou devido ao erro. Resumidamente, a tabela ANOVA pode ser obtida a partir da soma dos quadrados mínimos (SS), dos graus de liberdade (D_f) e dos quadrados médios (MS) das variáveis independentes, bem como das suas interações e resíduos.

$$SS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(X_{ij} - \frac{1}{nk} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij} \right)^2 \quad (3.2)$$

$$MS = SS / D_f \quad (3.3)$$

A razão F, definida como a razão entre o quadrado médio dos efeitos e o quadrado médio dos resíduos, pode ser calculada para avaliar quais efeitos são realmente significativos. Se o valor da razão F calculado for maior do que o valor F_0 , relacionado a um certo nível de significância, rejeita-se a hipótese nula (H_0) e conclui-se que existe pelo menos uma média que difere da outra. Neste caso, o efeito é considerado relevante do ponto de vista estatístico. Em geral, o nível de significância adotado é de 0,05.

$$F = MS / MS_{\text{erro}} \quad (3.4)$$

Um procedimento de teste equivalente utiliza a probabilidade de significância - valor p - que é o menor valor de α (significância) para o qual a hipótese nula é rejeitada. Em geral, considera-se que um valor de p menor ou igual a 0,05 indica que há uma diferença significativa entre os grupos comparados.

O planejamento experimental aplicado no presente estudo foi realizado através do programa STATISTICA - versão 7.0.610.

3.6 Caracterização do polímero virgem e dos produtos obtidos

Neste tópico, os principais métodos utilizados para o monitoramento das reações de graftização e reticulação do LLDPE, bem como para a determinação das propriedades dos materiais obtidos serão descritos.

3.6.1 Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez avalia o comportamento de fusão e vazão de uma resina plástica. Sabe-se que materiais que apresentam uma maior resistência ao escoamento possuem maior peso molecular ou são fortemente reticulados. Logo o MFI possibilita uma avaliação desse peso molecular ou dessa reticulação. O índice de fluidez está diretamente relacionado com as propriedades dos polímeros. Exemplificando, um aumento do MFI (Melt Flow Index) pode diminuir as resistências à tração, impacto e quebra por tensão.

O índice de fluidez tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar propriedades de fluxo dos polímeros devido à simplicidade e agilidade da técnica utilizada para a sua determinação. O fato dos polímeros serem comumente classificados para as várias tecnologias de processamento de acordo com este índice evidencia a praticidade da técnica. Por outro lado, propriedades poliméricas como extrusabilidade e resistência de filmes ao rasgamento são freqüentemente consideradas como sendo dependentes do índice de fluidez (ROCHA; COUTINHO; BALKE, 1994).

Esta prática sugere que o índice de fluidez seja uma propriedade fundamental do polímero. Na verdade, é um parâmetro definido empiricamente e inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições operacionais de medida. Logo, o MFI depende de propriedades moleculares como peso molecular e ramificações, bem como da distribuição dessas propriedades. Adicionalmente, o índice de fluidez é criticamente influenciado pelas condições de aferimento. A determinação do índice de fluidez pode ser realizada através da extrusão do polímero em um reômetro capilar, que consiste de um barril de extrusão aquecido, na extremidade, onde é montada uma matriz capilar de dimensões específicas. O índice de fluidez é obtido a partir da taxa do fluxo do fluido sob imposição de uma carga normalizada,

e seu valor é expresso pela quantidade de material extrusado (em gramas) por 10 minutos (ROCHA; COUTINHO; BALKE, 1994).

A determinação do índice de fluidez (MFI) do polímero virgem e dos materiais processados foi efetuada através de um plastômetro de extrusão - Modelo MP993a (Controller/Time Tinus Olsen) - padronizado de acordo com a norma ASTM D1238. A temperatura foi ajustada em 190°C e a carga total incluindo o pistão foi de 2160g. As massas das amostras sugeridas para a análise foram em torno de 3,5-4,0g, e o MFI foi realizado com o mesmo intervalo de tempo requerido para a coleta das amostras. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.6.2 Determinação do teor de gel

Através da análise de teor de gel pode-se avaliar o grau de ligações cruzadas do LLDPE reticulado. Basicamente, a fim de possibilitar tal análise empregou-se um extrator de Soxhlet, e preparando-se uma tela especial em aço inox, mesh 100, no molde de um cartucho com cerca de 40x40mm a fim de envolver o PEX, com aproximadamente 0,5 gramas, obteve-se as condições necessárias para a avaliação do grau de ligações cruzadas. A avaliação do teor de gel foi realizada tendo como referência a norma ASTM D 2765 (2001).

O teor de gel das amostras foi determinado através da técnica de extração com solvente e de acordo com a Norma ASTM D2765. As amostras extrusadas foram pesadas e em seguida foram imersas em xileno e deixadas sob refluxo a $120 \pm 2^\circ\text{C}$ por 10 horas num extrator de Soxhlet (figura 3.4). Após o término do ensaio, as amostras foram secas até peso constante sob vácuo a $60 \pm 1^\circ\text{C}$. O cálculo do teor de gel é efetuado em função do peso da amostra não solúvel em relação ao peso da amostra inicial na qual o teor de gel pode ser obtido.

$$Teor = \left(\frac{P_s}{P_i} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

P_s = peso da amostra não solúvel

P_i = peso inicial da amostra



Figura 3.4: Extrator de soxhlet
Fonte: Laboratório Tecpol - IPRJ

3.6.3 Determinação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas em uma máquina de ensaios universal – modelo Shimadzu Autograph AG-I 100 KN - e com célula de carga de 5KN. A velocidade utilizada no ensaio dos CPs foi de 50 mm/min e conforme procedimento ASTM D638. Os corpos de prova (Tipo II - ASTM D638) foram confeccionados no CENPES utilizando-se uma fresadora que recortou as placas obtidas através de um processo de moldagem por compressão, efetuada em prensa Carver, a 190 °C durante 5 minutos, e após esse período, resfriados rapidamente num processo de resfriamento através de circulação de água a temperatura ambiente por cerca de 8min.

3.6.4 Determinação das propriedades térmicas

As amostras foram analisadas termicamente por meio das técnicas de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

3.6.4.1 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

Essa técnica pode ser utilizada a fim de determinar as propriedades térmicas dos polímeros como temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c). A calorimetria diferencial de varredura permite analisar o fluxo de calor liberado pela amostra num período de tempo pré-selecionado.

O equipamento que possibilita tal técnica, basicamente, é constituído por 2 compartimentos distintos e dispostos em uma base significativamente condutora (geralmente feita de platina). Em um desses compartimentos se insere a amostra que se deseja analisar enquanto que no segundo, se insere a referência (padrão). Em seguida, simultaneamente, aquecem-se ambos os compartimentos contendo as amostras, e assim, é registrada a variação da entalpia decorrente de um dado processo térmico obtendo-se um sinal proporcional à diferença térmica entre a amostra e o padrão (BARRETO, 2006).

As temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) do LLDPE virgem, do LLDPE reagido com Trigonox 101, dos produtos da reação de graftização do LLDPE com VTMS e dos materiais reticulados foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC – Q-1000, TA Instruments). As análises foram efetuadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se velocidades de aquecimento e de resfriamento iguais a 10°C/min. A faixa de temperatura analisada foi de 0 a 250°C. A quantidade de amostra usada nos ensaios foi em torno de 4 miligramas.

As entalpias de fusão correspondentes a cada temperatura de fusão foram determinadas através de programa de computador da TA Instruments. O fluxo de calor e a temperatura foram calibrados utilizando o elemento químico, índio, como padrão.

O grau de cristalinidade em porcentagem, X_c (%), foi calculado através da equação:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

onde:

X_c é o grau de cristalinidade em porcentagem;

ΔH_f é a entalpia de fusão obtida por DSC; e

$\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o PEAD 100 % cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g (WILFONG; KNIGHT, 1990).

3.6.4.2 Análise termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica (TGA) pode ser empregada a fim de se avaliar a resistência à degradação térmica dos polímeros. Tal técnica utilizada para caracterização de materiais, basicamente, determina a variação de massa da amostra em função da temperatura. A amostra é aquecida num determinado intervalo de temperatura escolhido e tem a sua taxa de aquecimento e atmosfera monitorada. O resultado desse ensaio é registrado graficamente por meio de uma curva de perda de massa versus temperatura ou tempo (BARRETO, 2006). Assim a técnica avalia a perda de massa numa determinada amostra decorrente de uma elevação da temperatura ou com o tempo de análise. Essas alterações na massa são consequências das transformações químico-físicas nas amostras como a perda de material devido à volatilização, decomposição ou vaporização (BECKER, 2007).

Assim, essa técnica possibilita conhecer as alterações que o calor pode provocar na massa das amostras, permitindo estabelecer uma faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida e constante. Também permite saber a temperatura na qual a amostra começa a se decompor, permite acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, dentre outras.

As análises termogravimétricas foram conduzidas na presença de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20⁰ C/min, utilizando-se aproximadamente 3 mg de massa para as

amostras. Essas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico do Instituto de Química da UERJ.

O instrumento utilizado para a realização da TGA possibilita a geração de gráficos para análises nos quais há também a derivada da curva. Logo, a DTG (velocidade de variação de massa em função da temperatura) facilita a análise das amostras uma vez que o registro de TG apresenta sobreposições possivelmente como conseqüências das condições de processamento.

O gráfico resultante da análise contempla duas curvas, uma contínua e outra intermitente ou pontilhada. A curva contínua representa a decomposição térmica do material (TG) e a curva pontilhada a derivada da curva de decomposição térmica (DTG). A primeira fornece informações sobre as etapas que ocorrem na decomposição térmica enquanto que a segunda fornece os picos para as temperaturas nas quais a velocidade de decomposição térmica do material é máxima. Essa velocidade é denominada de taxa máxima de conversão.

3.6.5 Caracterização dos produtos de reação através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais na cadeia polimérica podem ser determinados através da espectroscopia vibracional de absorção de infravermelho. Tal técnica permite um estudo, qualitativo e/ou quantitativo, desses grupos funcionais uma vez que cada grupo funcional absorve uma frequência característica na região de IV (infravermelho). O espectro de absorção no IV permite tal caracterização, pois mesmo uma molécula simples gera um espectro muito complexo e diante dessa complexidade realiza-se um estudo comparativo entre um espectro de uma substância desconhecida e um composto padrão, possibilitando assim uma correlação pico a pico que é uma evidência considerável para a caracterização de amostras uma vez que é muito pouco provável que duas amostras, não enantiômeras (moléculas que são imagens no espelho uma da outra), gerem um mesmo espectro. Pode-se dizer que dentre as características mais importantes para um espectro IV estão os valores das frequências de absorção da molécula (bandas), que constitui um parâmetro fundamental para a identificação dessa e para conseqüente interpretação do espectro, e possibilitando, assim, a caracterização de grupamentos funcionais. O espectro de uma mistura será como uma

mistura dos espectros dos compostos em separados (SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O PEX foi analisado usando a espectroscopia vibracional de absorção de infravermelho a fim de analisar as ligações cruzadas siloxano. O equipamento empregado nessa técnica foi o equipamento Perkin-Elmer 1720x modelo Excalibur Series 3100 Varian, do Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), dotado de refletância total atenuada (ATR), cristal de diamante e operando na região de 4000 a 600 cm^{-1} apresentando uma resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Planejamento Experimental

Empregou-se o planejamento de experimentos no presente trabalho a fim de analisar o efeito da variação da velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do tipo e teor de peróxido no índice de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com peróxido de dicumila (DCP) e 2,5-dimetil-peróxi-hexano (Trigonox 101), e o efeito da concentração de silano, da velocidade de rotação e do procedimento de imersão no MFI dos produtos de reação do LLDPE com 0,02 % de DCP e concentrações variáveis de silano.

4.1.1 Efeito da variação da velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do tipo e teor de peróxido no índice de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101)

O planejamento de experimentos referente ao item em questão, empregado nesta dissertação teve como objetivo analisar a influência das variáveis ou fatores de entrada; tipo e concentração de peróxido, e velocidade de rotação do parafuso da extrusora nos processos de formação de ligações cruzadas do LLDPE. A variável resposta adotada foi o índice de fluidez (MFI).

Utilizou-se nessa primeira análise um planejamento fatorial completo 2^3 , uma vez que os três fatores foram analisados em dois níveis (nível alto e nível baixo). Os níveis das variáveis independentes analisados encontram-se apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da reação do LLDPE com peróxidos

Variável de entrada	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
Teor de peróxido	0,01%	0,02%
Tipo de peróxido	DCP	Trigonox 101
Velocidade de rotação do parafuso	10rpm	50rpm

Os valores de MFI para o polímero virgem, os produtos das reações do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101), com rotações de 10 e 50 rpm, respectivamente, encontram-se apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de MFI obtidos para o polímero virgem e os produtos das reações do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101)

LLDPE + peróxido (% p/p)		Velocidade da Rosca							
		10 (rpm)				50 (rpm)			
		MFI (g/10 min)				MFI (g/10 min)			
		MFI 1	MFI 2	MFI 3	MFI 4	MFI 5	MFI 6	MFI 7	MFI 8
		DCP		TRIGONOX 101		DCP		TRIGONOX 101	
0,00	1,00	4,20	4,00	4,20	4,00	4,20	4,20	4,20	4,20
	2,00	4,60	4,20	4,60	4,20	4,00	4,40	4,00	4,40
	3,00	4,40	4,20	4,40	4,20	4,40	4,00	4,40	4,00
	4,00	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20
	5,00	3,80	4,00	3,80	4,00	4,20	4,00	4,20	4,00
	Média	4,18		4,18		4,18		4,18	
0,01	1,00	2,10	1,90	1,60	1,60	2,70	2,70	0,33	0,33
	2,00	2,00	2,00	1,60	1,60	2,60	2,60	0,33	0,33
	3,00	2,00	2,20	1,70	1,40	2,80	2,70	0,33	0,31
	4,00	2,10	2,10	1,70	1,50	2,70	2,60	0,35	0,31
	5,00	2,00	2,10	1,70	1,60	2,70	2,60	0,31	0,31
	Média	2,05		1,60		2,67		0,33	
0,02	1,00	1,70	1,70	0,40	0,40	1,40	1,40	0,25	0,25
	2,00	1,60	1,60	0,43	0,39	1,30	1,40	0,22	0,25
	3,00	1,70	1,60	0,40	0,40	1,50	1,30	0,23	0,25
	4,00	1,60	1,60	0,43	0,43	1,30	1,30	0,23	0,28
	5,00	1,60	1,70	0,37	0,40	1,40	1,30	0,25	0,22
	Média	1,64		0,41		1,36		0,25	
0,05	1,00	0,40	0,33	(a)	(a)	0,60	0,40	(a)	(a)
	2,00	0,37	0,37	(a)	(a)	0,70	0,60	(a)	(a)
	3,00	0,33	0,30	(a)	(a)	0,50	0,70	(a)	(a)
	4,00	0,33	0,37	(a)	(a)	0,70	0,50	(a)	(a)
	5,00	0,30	0,33	(a)	(a)	0,70	0,80	(a)	(a)
	Média	0,35				0,62			
0,07	1,00	0,13	0,13	(a)	(a)	0,27	0,27	(a)	(a)
	2,00	0,12	0,15	(a)	(a)	0,28	0,25	(a)	(a)
	3,00	0,12	0,15	(a)	(a)	0,27	0,28	(a)	(a)
	4,00	0,13	0,10	(a)	(a)	0,27	0,27	(a)	(a)
	5,00	0,12	0,12	(a)	(a)	0,28	0,27	(a)	(a)
	Média	0,13		-		0,27		-	
0,10	1,00	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	2,00	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	3,00	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	4,00	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	5,00	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)

(a) O material não escoou segundo a norma ASTM D1238

Através de uma análise da tabela 4.2 pode-se dizer que o aumento do teor de ambos os peróxidos no sistema reacional causa um decréscimo do índice de fluidez das amostras. Isso indica que reações causadoras de aumento no peso molecular (extensão de cadeia) ou formação de ligações cruzadas estão sendo promovidas pela ação dos peróxidos empregados, o DCP e trigonox 101.

Os resultados mostram também que dentre os peróxidos utilizados, o Trigonox 101 interagiu mais intensamente com o LLDPE do que o DCP, uma vez que os resultados de MFI para o Trigonox 101, tanto na velocidade de rotação da rosca de 10 quanto para 50rpm, foram significativamente afetados apresentando uma drástica queda, até um teor de 0,02%p/p desse peróxido. Acima desse teor, não foi possível determinar o índice de fluidez (MFI), uma vez que a amostra não escoou (ASTM D1238). Tal fato pode ser melhor visualizado nas figuras 4.1 e 4.2.

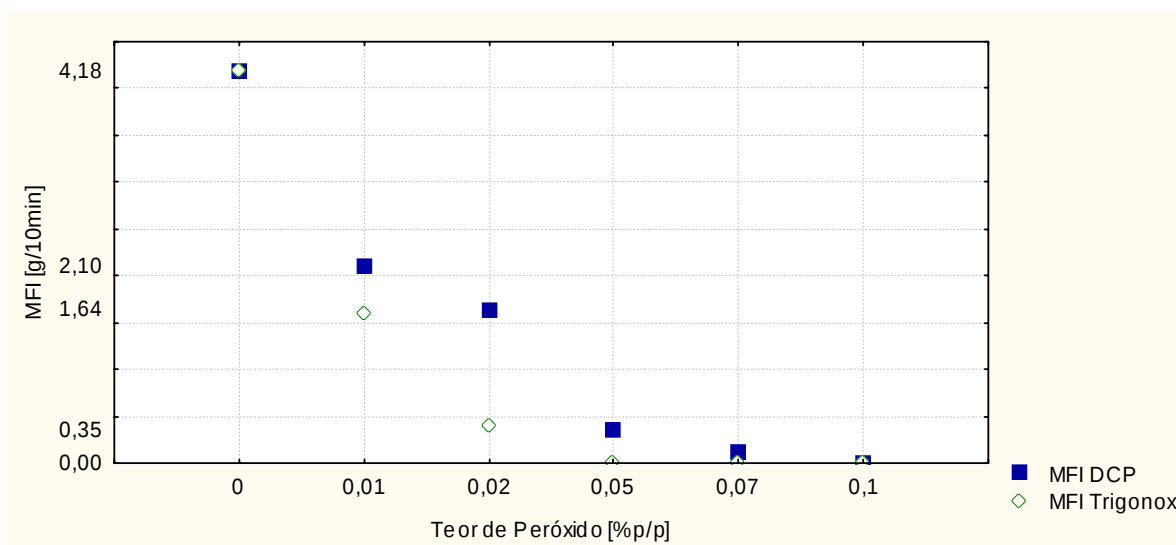


Figura 4.1: MFI x Concentração de peróxido – rotação de 10rpm

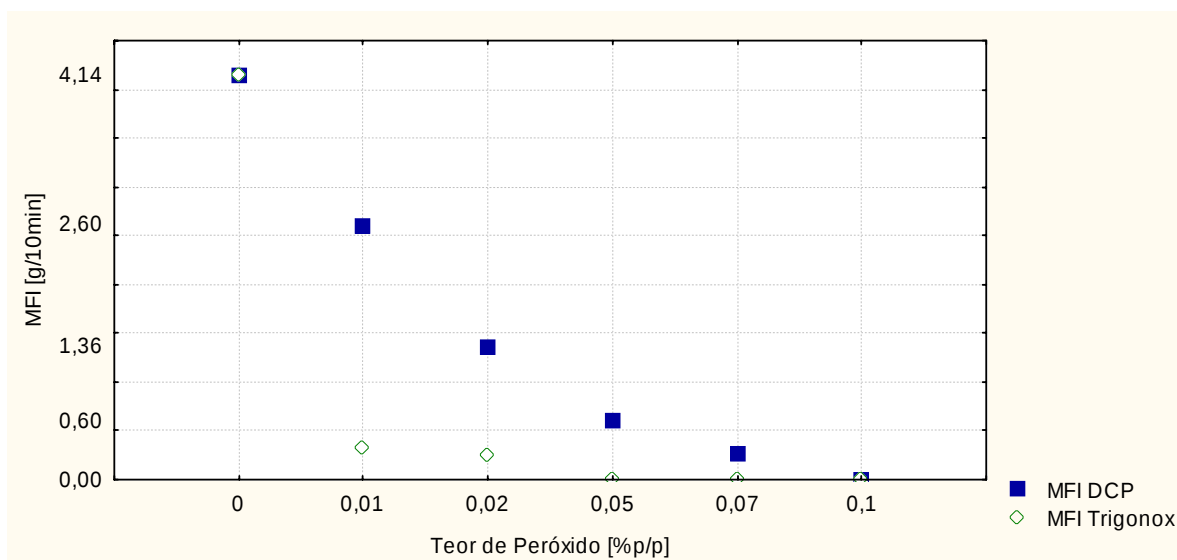


Figura 4.2: MFI x Concentração de peróxido – rotação de 50rpm

A eficiência de vários peróxidos no processo de reticulação do HDPE (High Density Polyethylene) através de formação de pontes siloxano foi avaliada por Hashim e colaboradores (HASHIM; RAHMAN; CHONG, 2006). Fatores como velocidade adequada de decomposição do iniciador na temperatura de processamento, estabilidade térmica, solubilidade no polímero fundido, estrutura do peróxido e espécies ativas formadas foram consideradas na seleção do peróxido para o processo de reticulação. Verificou-se que, o 2,5-dimetil-peróxi-hexano (L-101) mostrou-se mais eficiente na graftização do HDPE do que o DCP, principalmente, quando se empregaram baixas concentrações de peróxidos. Esse resultado foi atribuído a menor estabilidade térmica do peróxido nas condições estudadas.

Empregando o programa (STATISTICA) para a realização do planejamento experimental, obteve-se uma análise de variância (tabela ANOVA) e os efeitos principais e de interação conforme apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Análise do efeito do teor de peróxido, tipo de peróxido e velocidade da rosca no MFI

Fator	ANOVA; Var.:MFI (g/10 min); $R^2=0,924$ $R^2_{ajt}=0,91997$ (MFI 2) 3 fatores, 2 blocos, 120 corridas; MS Erro puro=0,0037029 DV: MFI (g/10 min)						
	SS	D _f	MS	F	p	Efeito	Erro puro
Média global dos efeitos						0,03461	0,01264
Blocos	0,01261	1	0,01261	3,4	0,06809		
(X1)Teor de peróxido (%) (L)	53,8141	1	53,8141	14532,9	0	-2,05164	0,01702
Teor de peróxido (%) (Q)	4,62692	1	4,62692	1246,83	0	1,12932	0,03198
(X2)Tipo de peróxido (%) (L)	35,2941	1	35,2941	9531,44	0	-1,30854	0,0134
(X3)Velocidade de extrusão (L)	1,86384	1	1,86384	503,34	0	-0,26438	0,01178
X2X3	1,86384	1	1,86384	1488,44		-0,45463	0,01178
Falta de ajuste	5,51157	1	5,51157	91,84			
Erro Puro	0,35548	17	0,0037				
Total SS	80,753	119					

Fonte: Programa STATISTICA versão 7.0.610.

Onde:

SS = Soma dos Quadrados Mínimos

D_f = Graus de Liberdade

MS = Média Quadrática

F = Razão 'F'

P = Probabilidade do Fator 'F' ser significativo

A figura 4.3 apresenta a superfície de resposta gerada pelo programa.

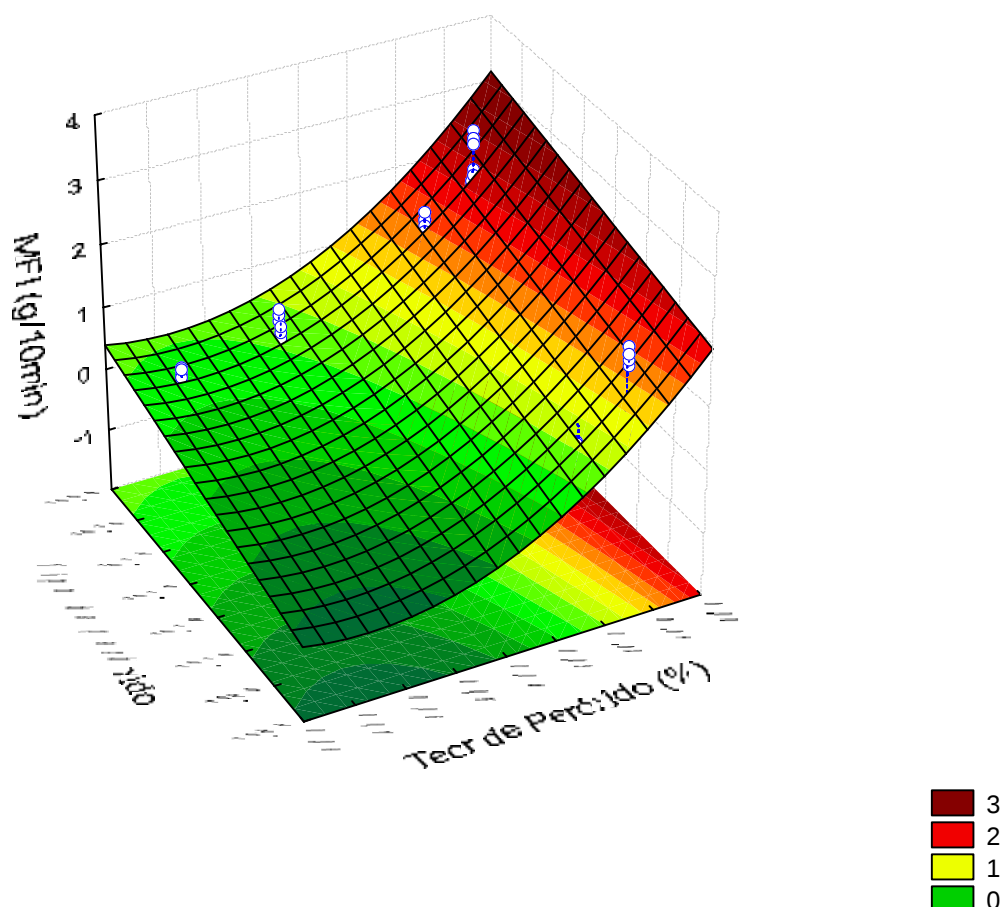


Figura 4.3: Superfície de resposta estimada

Pode-se notar que valores mais altos para o índice de fluidez são obtidos com o DCP, teores de peróxido tendendo a zero em velocidades de rotação do parafuso mais baixas, conforme demonstrado anteriormente.

No planejamento de experimentos, para uma análise de variância, premissas como uma distribuição normal para a variável de interesse (variável resposta), e uma aleatoriedade e independência para as amostras analisadas devem ser consideradas, pois somente a distribuição normal pode assegurar a determinação de desvios. O histograma de resíduos pode fornecer informações, todavia há necessidade de testes estatísticos a fim de verificar se a condição de normalidade é atendida. Normalmente, utilizam-se dois testes visando analisar

se a normalidade está sendo atendida, o Lilliefors e Shapiro–Wilks (SW-W). Para uma condição cuja hipótese nula é preenchida, ‘p’ deve ser maior que 0,05 (Lilliefors), ou no caso do SW-W, ‘p’ deve ser maior que 0,05 e muito próximo de 1. Um histograma de resíduos para essa análise é apresentado na figura 4.4.

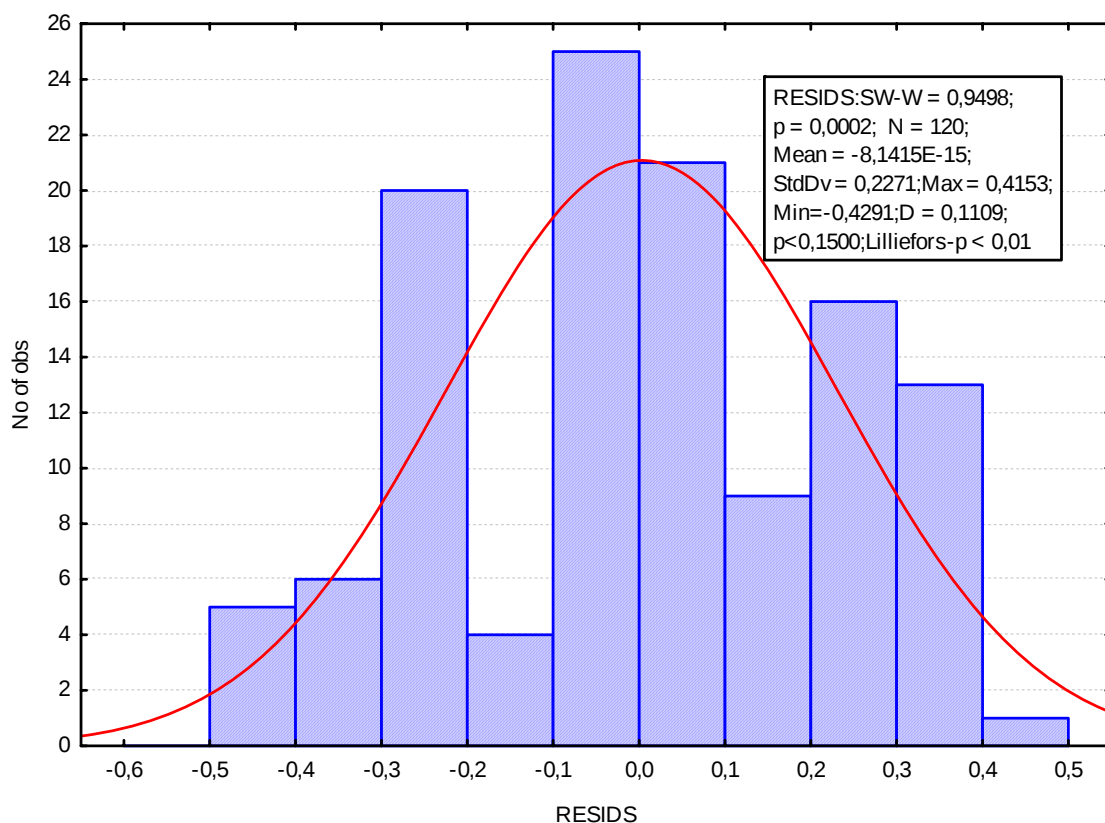


Figura 4.4: Histograma de resíduos

Pode-se verificar que ‘p’ é menor que 0.01 (Lilliefors) e igual a = 0,0002 (Shapiro Wilks), ou seja, o valor de ‘p’ obtido não é maior do que 0,05. Logo, esses resultados demonstram a falta de normalidade da distribuição de resíduos indicando que testes paramétricos não podem ser utilizados a fim de analisar os dados. Nesse caso, recomenda-se que os dados originais sejam revistos e que alguns dados sejam excluídos. Todavia, a análise dos dados demonstra que houve uma alta reprodutibilidade dos dados de MFI. Assim é recomendável que se obtenha um maior número de dados para análises futuras. O fato do bloco não ter sido significativo pode ser uma causa da falta de normalidade, assim sugere-se

que numa análise futura, o programa seja rodado com cada bloco separadamente, e que uma análise da tendência dos dados seja realizada.

As concentrações com teores de DCP (0,02 e 0,07% p/p) foram utilizadas num estudo anterior desenvolvido por pesquisadores do IPRJ (RAMOS, 2007) visando analisar a adição de pequenas concentrações de DCP ao LLDPE num processo de extrusão reativa. Assim, decidiu-se na presente dissertação, enfatizar a utilização do DCP em concentrações de 0,02 e 0,07% p/p.

4.1.2 Efeito da variação da velocidade da rosca do parafuso, da concentração de silano e do procedimento de imersão no índice de fluidez dos produtos obtidos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101) e o silano

A metodologia de planejamento de experimentos foi aplicada para avaliar o efeito das variáveis: velocidade de rotação do parafuso; concentração de silano (0,5, 1,0 e 1,5 % p/p); e imersão em banho quente no índice de fluidez (MFI) dos produtos da reação, LLDPE com 0,02 % de DCP e VTMS (nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% p/p, respectivamente). A imersão em banho quente, conforme mencionada anteriormente foi realizada após a reação de graftização do silano vinílico na cadeia do LLDPE com o intuito de promover a formação de ligações cruzadas.

Os níveis das variáveis independentes analisados são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da reação do LLDPE com o peróxido e silano.

Variável de entrada	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
Teor de silano	0,50%	1,50%
Tipo de peróxido	Sem Imersão	Com Imersão
Velocidade de rotação do parafuso	10rpm	50rpm

Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da reação do LLDPE com 0,02 % de DCPE e concentrações variáveis de silano (0,5; 1,0 e 1,5% p/p).

Os valores de MFI dos produtos das reações do LLDPE com 0,02 % p/p de DCP realizadas em extrusora, a 10 e 50 rpm, e utilizando concentrações variáveis de silano podem ser vistas na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de MFI obtidos para os produtos das reações do LLDPE com o DCP e silano

MISTURA	Velocidade de Rosca (rpm)							
	10,0				50,0			
	MFI (g/10 min)				MFI (g/10 min)			
	Antes da Imersão		Após Imersão		Antes da Imersão		Após Imersão	
	MFI 1	MFI 2	MFI 1	MFI 2	MFI 1	MFI 2	MFI 1	MFI 2
LLDPE + 0,02%DCP + 0,5% Silano	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5
	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	1,5	1,7	1,6
	1,7	1,4	1,6	1,6	1,7	1,4	1,6	1,6
	1,6	1,5	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5
	1,6	1,5	1,7	1,5	1,6	1,5	1,7	1,5
Média	1,6		1,6		1,6		1,6	
LLDPE + 0,02%DCP + 1,0% Silano	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
	1,2	1,0	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2
	1,2	1,1	1,1	1,0	1,2	1,1	1,1	1,0
	1,0	1,1	1,1	1,2	1,0	1,0	1,1	1,2
Média	1,1		1,1		1,1		1,1	
LLDPE + 0,02%DCP + 1,5% Silano	1,0	0,9	0,9	0,9	1,2	1,0	0,9	0,9
	1,0	1,0	0,8	0,8	1,2	1,0	0,8	0,8
	0,9	0,9	0,9	0,9	1,2	0,9	0,9	0,9
	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	0,9	0,8	0,9
	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0
Média	0,9		0,9		1,1		0,9	

A análise dos dados apresentados na tabela 4.5 demonstra que, conforme aumenta-se o teor de silano no sistema reacional, os valores de MFI sofrem uma redução. Os dados também permitem concluir, aparentemente, que a velocidade de extrusão afeta somente o índice de fluidez, nas misturas com concentrações mais elevadas de silano (1,5%p/p) e o procedimento de imersão praticamente não afeta os índices de fluidez dos produtos da reação. Assim, provavelmente o aumento de viscosidade pode ser atribuído ao aumento de

peso molecular ou a ligações cruzadas formadas pela ação do peróxido. Conquanto o MFI não é considerado uma propriedade do polímero.

O tratamento estatístico dos dados apresentados na tabela 4.5 é apresentado pela análise de variância (tabela ANOVA) e os efeitos principais e de interação entre as variáveis, conforme tabela 4.6.

Tabela 4.6: Análise do efeito do teor de silano, da velocidade da rosca e ausência ou não da imersão das amostras no MFI

Fatores	Efeitos estimados; Var.: MFI (g/min); $R^2=0,92713$; $R^2_{adj} = 0,92187$						
	SS	Df	MS	F	p	Efeitos	Erro Padrão
Interações Principais						1,08	0,01118
Bloco (1)	0,108	1	0,108	21,6	1,1E-05	-0,06	0,01291
X1 Teor de Silano (%) (L)	7,938	1	7,938	1587,6	0	-0,63	0,015811
Teor de Silano (%) (Q)	0,864	1	0,864	172,8	0,19981	0,36	0,027386
X2 Velocidade de rosca (rpm) (L)	0,00833	1	0,00833	1,67	0,19981	0,01667	0,01291
X3 Imersão	0,00833	1	0,00833	1,67	0,11714	-0,01667	0,01291
X1 X2	0,012	1	0,012	2,5	0,00076	0,025	0,015811
X1 X3	0,0605	1	0,0605	12,1	0,12463	-0,055	0,015811
X2 X3	0,012	1	0,012	2,4	0,00049	-0,02	0,01291
Lack of Fit	0,22833	15	0,01522	3,04			
Erro Puro	0,48	96	0,005				
Total SS	9,72	119					

Fonte: Programa STATISTICA versão 7.0.610.

Onde:

SS = Soma dos Quadrados Mínimos

D_f = Graus de Liberdade

MS = Média Quadrática

F = Razão 'F'

P = Probabilidade do Fator 'F' ser significativo

Pode-se perceber através da tabela 4.6 que o teor de silano (efeito principal: -0,63) é a variável mais significativa no processo, e especialmente, quando o ajuste do modelo é linear. O sinal negativo indica que o aumento da concentração de silano provoca uma redução nos valores de MFI. O termo quadrático também se mostrou significativo, porém na ordem de grandeza em torno de 50% do linear. Ao analisar a variável, processo de imersão, isoladamente, bem como a velocidade de rotação do parafuso da extrusora, pode-se dizer que essas não afetam os valores de MFI dos produtos de reação. A ação combinada do aumento do teor de silano e do processo de imersão causa uma redução mais pronunciada dos valores de MFI do que o efeito resultante da ação isolada de cada uma dessas. Esse efeito, entretanto, é inferior ao efeito principal previsto para o teor de silano ($0,63 > 0,055$). Logo, os resultados sugerem que para haver uma reticulação do LLDPE através da formação de pontes de silano promovidas pela ação de 0,02 % p/p de DCP deve-se aumentar o teor de silano na mistura reacional.

A análise dos dados mostra que o bloco foi significativo indicando uma ausência de reprodutibilidade dos valores de MFI de uma mesma mistura. Na verdade, como o MFI não é uma propriedade do polímero, o parâmetro que deveria ser utilizado como variável de resposta seria o teor de gel. Todavia problemas relacionados com a determinação do teor de gel como a adequação da metodologia de determinação desse parâmetro no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL), e o tempo elevado de análise impediram a obtenção de replicatas inviabilizando a aplicação no planejamento de experimentos.

O efeito dos fatores analisados sobre o MFI pode ser melhor visualizado através do Gráfico de Pareto, na figura 4.5.

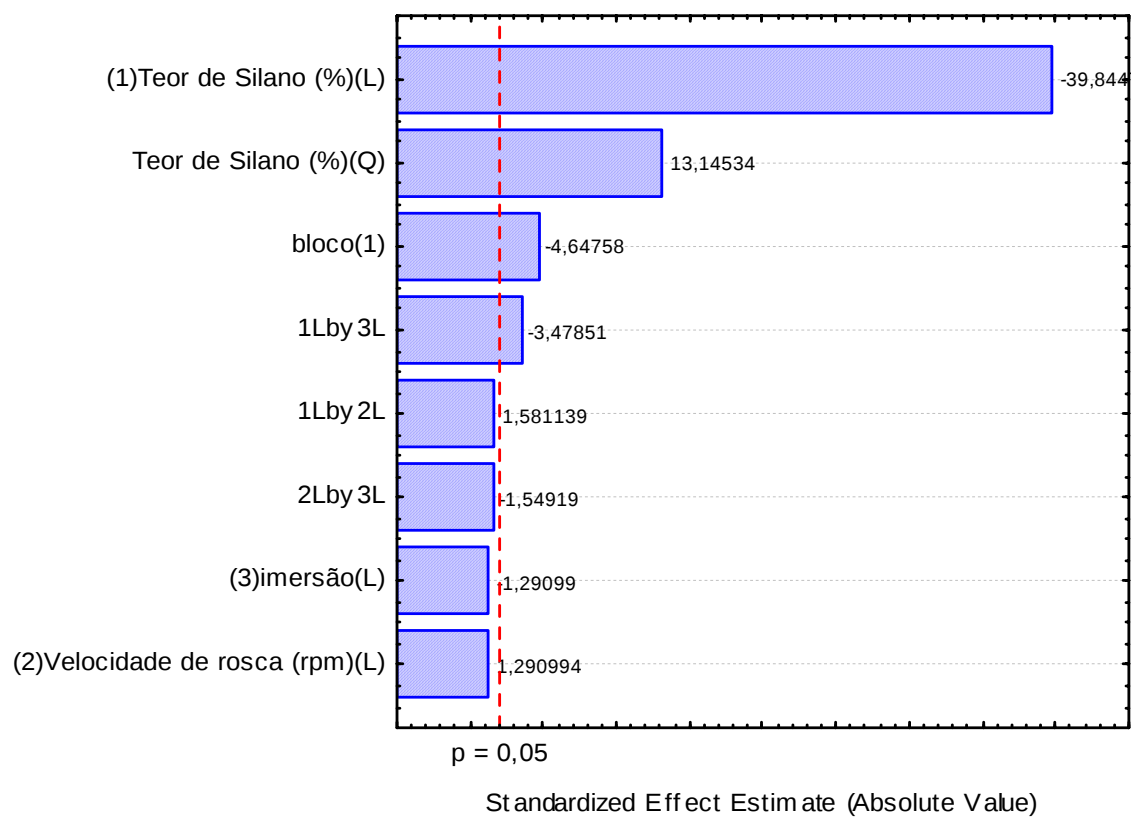


Figura 4.5: Gráfico de pareto

A superfície de resposta estimada, velocidade de rosca (rpm) versus teor de silano (%) é apresentada na figura 4.6.

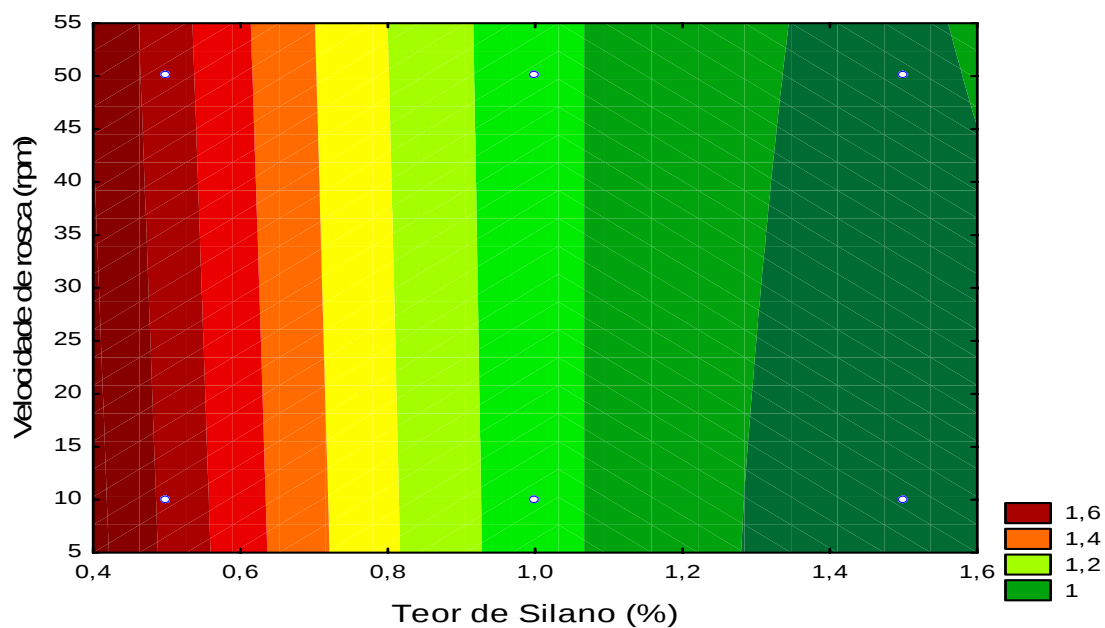


Figura 4.6: Superfície de resposta estimada – Velocidade de rosca x Teor de silano

As linhas verticais (figura 4.6) praticamente paralelas ao eixo velocidade da rosca mostram que esta variável não afeta o MFI do LLDPE.

Uma superfície de resposta, imersão versus teor de silano, também foi obtida e é apresentada na figura 4.7.

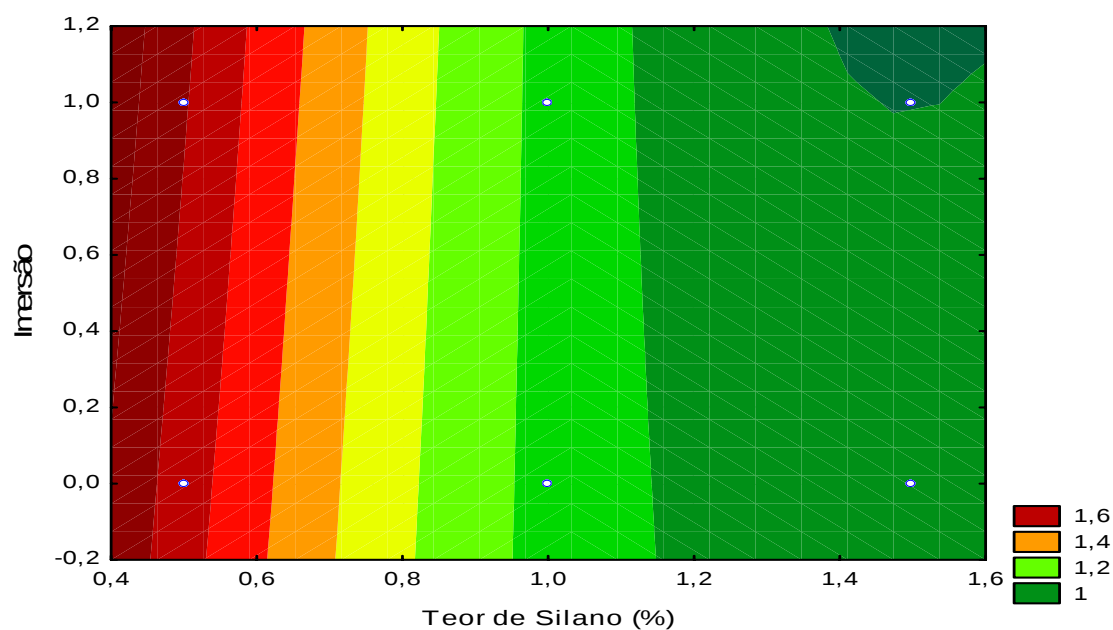


Figura 4.7: Superfície de resposta estimada - Imersão x Teor de silano

Analisando-se a figura 4.7, pode-se dizer que as linhas verticais também são praticamente paralelas ao eixo imersão indicando que esse fator não afeta significativamente o índice de fluidez do polímero.

A análise evidencia que valores mais baixos do índice de fluidez são obtidos para uma concentração fixa de DCP a 0,02% utilizando-se concentrações mais altas de silano, e o procedimento de imersão em água quente das fitas graftizadas. Pode-se notar também que a velocidade de extrusão dentro da faixa experimental analisada, não afeta os valores de MFI.

O histograma de resíduos é apresentado na Figura 4.8.

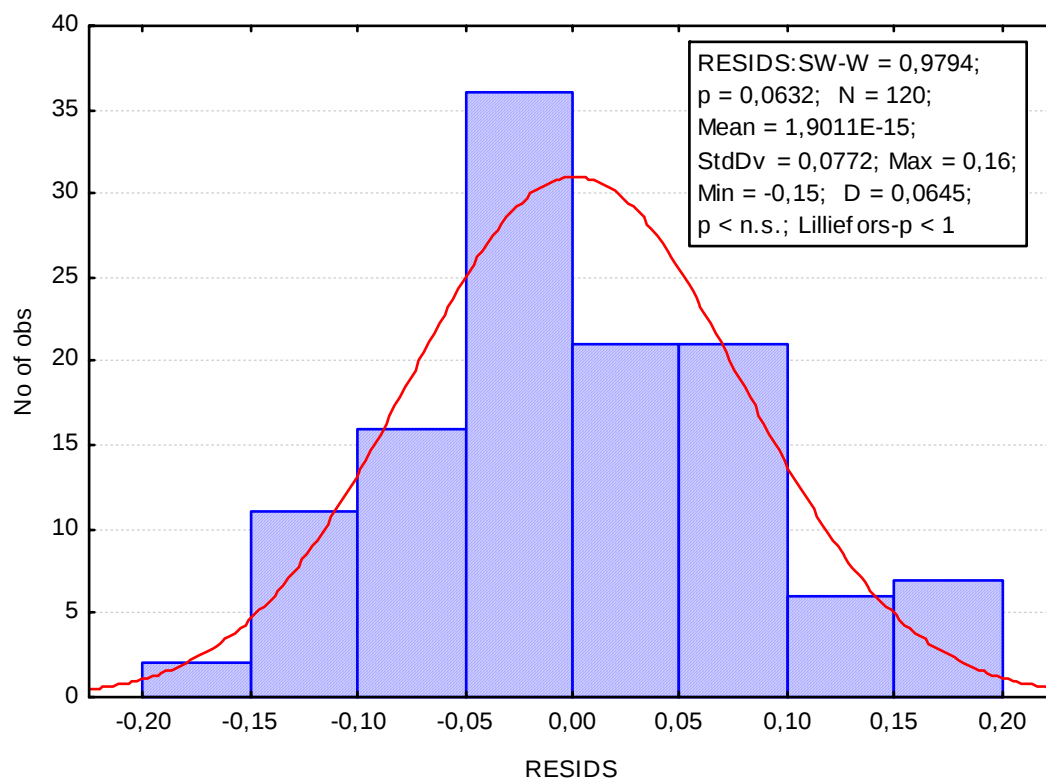


Figura 4.8: Histograma de resíduos

O valor de obtido para 'p' foi de 0,0632 demonstrando que a hipótese da normalidade dos resíduos pode ser aceita e confirmando a validade da utilização do teste paramétrico para a análise dos dados.

4.2 Análise dos resultados da determinação do teor de gel dos produtos das reações: LLDPE com DCP e Trigonox 101 e LLDPE com DCP e teores variáveis de VTMS realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm

A eficiência da reação de reticulação promovida pela utilização de peróxidos pode ser avaliada pela sua capacidade de produzir gel (polímero insolúvel) numa determinada concentração de peróxido. A estrutura molecular básica do polietileno, tais como peso molecular, distribuição de peso molecular e presença ou não de ramificações também influenciam diretamente no teor de gel obtido (RAMOS, 2007).

Neste estudo, as determinações do teor de gel foram realizadas visando avaliar a eficiência do processo de formação de ligações cruzadas do LLDPE promovida pelos peróxidos (DCP e Trigonox 101), em velocidades de extrusão de 10 e 50rpm. Também buscou analisar o processo de reticulação do LLDPE através de formação de pontes siloxano promovida pelo DCP e diversos teores de VTMS, para 10 e 50rpm, respectivamente.

4.2.1 LLDPE com DCP e Trigonox 101 - 10 e 50 rpm

Os resultados obtidos com a determinação do teor de gel dos produtos da reação do LLDPE com DCP e Trigonox 101, nas velocidades de extrusão de 10 e 50rpm, respectivamente, encontram-se apresentados na tabela 4.7. Adicionalmente, a tabela 4.7 contempla também os valores de MFI dos produtos a fim de possibilitar uma análise entre os valores dos teores de gel e MFI obtidos.

Tabela 4.7: Teor de gel e MFI para LLDPE com DCP e Trigonox 101 – 10 e 50rpm

Concentrações de Peróxido (%p/p)	Velocidade da Rsoca [rpm]							
	10				50			
	DCP		TRIGONOX 101		DCP		TRIGONOX 101	
	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾
0	4,18	NA	4,18	NA	4,18	NA	4,18	NA
0,01	2,05	0	1,60	0,1	2,67	0	0,32	0
0,02	1,64	0	0,41	0	1,36	0	0,24	0
0,05	0,35	0	(a)	0	0,62	0,19	(a)	0
0,07	0,13	0	(a)	0,1	0,27	0,39	(a)	0
0,1	(a)	1,35	(a)	0,97	(a)	0,39	(a)	0

(1) Ensaios realizados segundo norma ASTM D1238 (2) Ensaios realizados segundo norma ASTM D2765 (a) O Material não escoou ASTM D1238 NA - Não se aplica

Diante dos resultados apresentados na tabela 4.7, pode-se dizer que há um aumento do teor de gel para o polietileno quando aumenta-se a concentração de DCP até um valor limite. Entretanto para concentrações maiores de DCP, esse aumento parece não exercer influência significativa sobre o teor de gel ou sobre as propriedades dos polímeros (OLIVEIRA, 2008). Conforme aumenta-se a concentração do iniciador, as médias de peso molecular do polímero também aumentam até um determinado valor crítico ser atingido, e a partir desse inicia-se um processo de formação de um gel insolúvel. E acima dessa concentração, quantidades crescentes de gel serão formadas até a gelificação completa do polímero (RAMOS, 2007).

O efeito do aumento da concentração de peróxido depende da estrutura molecular do polímero. Um estudo sobre a formação de ligações cruzadas de LLDPE com distribuição homogênea das ramificações curtas mostrou que acima de uma dada concentração (4% p/p), o aumento da concentração de DCP causou um aumento do teor de gel apenas para amostras com um determinado teor de ramificação. Evidências demonstram que para um mesmo teor de DCP, amostras com pesos moleculares elevados são mais suscetíveis a processos de formação de ligações cruzadas (SAJKIEWICZ; PHILLIPS, 1995).

A análise da tabela 4.7 permite observar que para concentrações elevadas de peróxido, começa-se obter formação de gel. Pode ser observado que há uma correlação entre a redução do MFI e o surgimento de gel. Aparentemente, os dados podem sugerir que o DCP e as velocidades de extrusão mais baixas geram produtos com valores de índice de fluidez menores.

Dispersões nos valores do teor de gel obtidos em estudos de reticulação de polietileno têm sido observadas, principalmente em casos nos quais as amostras não foram reticuladas por pressão. Este fato tem sido verificado principalmente nos processos envolvendo a adição de silanos. Tal fato demonstra que a reticulação do polietileno promovida pela adição de peróxidos gera produtos com um maior teor de gel e, portanto, mais homogeneamente reticulados do que o processo envolvendo silanos. Isso pode estar associado a diferenças entre as ligações cruzadas C-C que são menos volumosas que as formadas através de pontes siloxano Si-O-Si (OLIVEIRA, 2008).

Devido às dificuldades para obtenção de dados reprodutíveis para o teor de gel e a baixa quantidade de gel obtida, torna-se necessário a obtenção de um número maior de

observações assim como a utilização de concentrações mais elevadas de peróxido para uma análise mais rigorosa da eficiência dos peróxidos no processo de reticulação do LLDPE.

4.2.2 LLDPE com DCP e silano (VTMS) - 10 e 50rpm

Há relatos na literatura sobre a necessidade da adição de peróxido para que a formação de ligações cruzadas via formação de pontes siloxano ocorra (MC CORMICK et al., 2000). A extensão de graftização parece ser regulada tanto pela concentração de silano quanto pela concentração de peróxido. Geralmente há um aumento do teor de gel com o aumento da concentração de DCP e de silano até uma dada concentração a partir da qual, não há alterações significativas das propriedades devido aos sítios ativos para reação de graftização terem sido consumidos, ou a fatores relacionados com a solubilidade do silano no polímero (ACHINTYA et al., 1992 & BUNDEKIN, 1995).

Os valores para teor de gel e MFI dos produtos da reação do LLDPE com DCP e silano (VTMS) processados nas velocidades de extrusão de, 10 e 50rpm, podem ser encontrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Teor de gel e MFI para LLDPE com DCP e silano (VTMS) – 10 e 50rpm

MISTURA	Velocidade de Rosca (rpm)			
	10			
	Antes Imersão		Após Imersão	
	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾	MFI (g/10min) ⁽¹⁾	Teor de Gel (%) ⁽²⁾
LLDPE + 0.02%DCP + 0,5% Silano	0,5	0,1	0,5	0,0
LLDPE + 0.02%DCP + 1,0% Silano	0,5	1,3	0,4	0,0
LLDPE + 0.02%DCP + 1,5% Silano	0,5	0,6	0,3	0,0
LLDPE + 0.07%DCP + 0,5% Silano	(a)	0,7	(a)	4,5
LLDPE + 0.07%DCP + 1,0% Silano	(a)	0,0	(a)	60,2
LLDPE + 0.07%DCP + 1,5% Silano	(a)	0,0	(a)	74,8
	50			
LLDPE + 0.02%DCP + 0,5% Silano	1,6	0,0	1,6	0,0
LLDPE + 0.02%DCP + 1,0% Silano	1,1	0,0	1,1	2,3
LLDPE + 0.02%DCP + 1,5% Silano	1,1	0,0	0,9	0,3
LLDPE + 0.07%DCP + 0,5% Silano	(a)	0,0	(a)	1,8
LLDPE + 0.07%DCP + 1,0% Silano	(a)	0,0	(a)	33,0
LLDPE + 0.07%DCP + 1,5% Silano	(a)	1,5	(a)	45,5

(1) Ensaios realizados segundo norma ASTM D1238 (2) Ensaios realizados segundo norma ASTM D2765

(a) O Material não escoou ASTM D1238 NA - Não se aplica

Uma análise da tabela 4.8 mostra que valores significativos de gel são obtidos em concentrações elevadas de DCP (0,07%p/p) e em teores mais elevados de silano (1,5% p/p). E os valores obtidos para as concentrações de 0,02% de DCP, próximos de 0 (zero), podem ser desconsiderados uma vez que há desvios associados ao procedimento para determinação do teor de gel. A velocidade de extrusão mais baixa parece favorecer a formação de ligações cruzadas, provavelmente devido ao maior tempo de residência que favorece o contato dos reagentes dentro da extrusora. E o fato de haver um aumento do teor de gel após imersão das amostras em água quente indica que a reticulação do polímero se deu através de formação de pontes siloxano.

4.3 Análise das propriedades térmicas do LLDPE e dos produtos da reação do LLDPE com DCP (0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (0,5, 1,0 e 1,5% p/p) realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm

A cristalinidade influi diretamente nas propriedades mecânicas dos polímeros, afetando principalmente as propriedades obtidas em baixos graus de deformação. Geralmente, quanto maior for o grau de cristalinidade de um polímero, maior será seu ponto de fusão, módulo de Young e resistência mecânica. A ductilidade, entretanto, diminuirá (MANO; MENDES, 1999 & MANO; MENDES, 2000 & MANO, 2000). Sendo assim, a determinação do grau de cristalinidade é extremamente importante para estabelecer correlações entre a estrutura e propriedades dos materiais poliméricos.

O processo de reticulação do polietileno promovido por peróxidos parece alterar a estrutura cristalina do polímero devido à introdução de “defeitos” que dificultam o processo de formação de dobras das cadeias, causando assim uma redução do tamanho dos cristais lamelares, grau de cristalinidade, densidade do polímero, temperatura de fusão e da cristalização do polímero (KRUPA; LUYT, 2001 & KIM; KIM, 1984).

A restrição à mobilidade das cadeias poliméricas devido à formação de ligações cruzadas tem sido apontada também como um dos fatores que causam a diminuição do grau de cristalinidade do polímero (VENKATRAMAN; KLEINER, 1989 & ANDREOPOULOS; KAMPOURIS, 1986).

Um estudo publicado na literatura (SHIEH; CHUANG; LIU, 2001) demonstra que o processo de graftização de silanos vinílicos no LDPE origina esferulitos menores e mais imperfeitos do que os apresentados pelo polímero virgem, devido a ação dos “grafts” que além de causar a redução do tamanho dos esferulitos, introduzem também uma irregularidade estrutural nas moléculas do LDPE.

As propriedades térmicas do LLDPE e dos produtos da reação do LLDPE com DCP, obtidos no presente estudo, e na presença de VTMS são apresentadas nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente.

Tabela 4.9: Propriedades térmicas do LLDPE

LLDPE com DCP e VTMS		Propriedades Térmicas			
DCP(%p/p)	VTMS(%p/p)	T _m '(°C)	T _c (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)	X(%)
0	0	122,43	110,52	154,5	52,73

T_m: Temperatura de Fusão no maior Pico T_c: Temperatura de Cristalização X: Grau de Cristalinidade

Tabela 4.10: Propriedades térmicas dos produtos da reação do LLDPE com DCP na presença de VTMS

DCP(%p/p)	VTMS(%p/p)	T _m '(°C)	T _m ''(°C)	T _c (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)	X(%)	T _m '(°C)	T _c (°C)	ΔH _{fusão} (J/g)	X(%)
0,02	0,5	ND	ND	ND	ND	ND	124,37	111,8	132,1	45,09
0,02	1	ND	ND	ND	ND	ND	123,68	112,32	131,3	44,81
0,02	1,5	ND	ND	ND	ND	ND	123,68	112,27	130,9	44,68
0,07	0,5	107,54	121,58	97,49	97,94	33,43	110,11	98,24	100,2	34,20
0,07	1	107,6	ND	96,77	101,5	34,64	109,1	97,73	89,43	30,52
0,07	1,5	121,62	ND	111,52	95,26	32,51	108,14	98,1	88,28	30,13

T_m: Temperatura de Fusão no maior Pico T_m'': Temperatura de Fusão T_c: Temperatura de Cristalização X: Grau de Cristalinidade ND: Não determinado

As propriedades térmicas dos produtos das reações do LLDPE com VTMS a 0,02 % de DCP demonstram que houve uma redução no grau de cristalinidade do polímero. A determinação do teor de gel indica que não houve formação significativa de gel nessas condições reacionais, todavia os valores de MFI apresentaram uma redução. Sendo assim, a diminuição do grau de cristalinidade pode ser atribuída a reações de extensão de cadeia, que

restringem a mobilidade da cadeia polimérica, e/ou a pequena concentração de ligações cruzadas. A redução da entalpia de fusão indica que houve alterações na rede cristalina que também pode ser atribuída à introdução de defeitos. Conquanto, as temperaturas de fusão e de cristalização não foram alteradas.

A análise das propriedades térmicas dos produtos das reações do LLDPE e VTMS efetuadas na presença de 0,07% de DCP demonstram que há uma redução significativa de d as propriedades térmicas (T_m , T_c , ΔH e grau de cristalinidade) do polímero. Este fato pode ser atribuído à introdução de defeitos na rede cristalina e/ou a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas causada pela formação de ligações cruzadas. Os dados obtidos na rotação de 50 rpm mostram que a adição de teores crescentes de silano não reduz significativamente os valores das propriedades térmicas.

A análise térmica, DSC, (figura 4.9) do produto da reação do LLDPE com 0,07%p/p de DCP e 0,5%p/p de VTMS apresentou 2 picos de fusão. O pico que aparece a 121,58 °C pode estar relacionado à formação de algum subproduto ou impureza, uma vez que foi detectado no primeiro aquecimento e reaparece no segundo aquecimento, após o processo de recristalização.

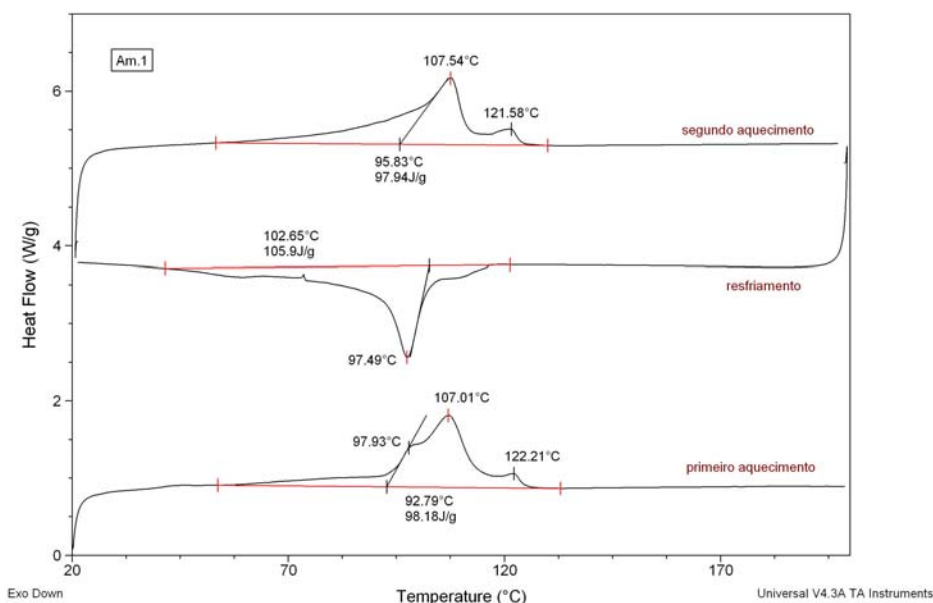


Figura 4.9: Análise térmica (DSC) do produto da reação do LLDPE com 0,05% de VTMS efetuada na presença de 0,07 p/p % de DCP

4.4 Análise da estabilidade térmica do LLDPE e dos produtos da reação do LLDPE com DCP (0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (1,0 e 1,5% p/p) realizadas em velocidades de rotação de 10 e 50rpm

Análises termogravimétricas (TGA) do LLDPE e dos produtos da reação de reticulação do LLDPE com VTMS (1,0 e 1,5%) na presença de 0,07 % de DCP foram realizadas com o intuito de analisar o efeito da formação de ligações cruzadas na estabilidade térmica do LLDPE.

A figura 4.10 apresenta o termograma obtido para o produto de reação do LLDPE com 1,5% de VTMS realizada a 10rpm na presença de 0,07 % de DCP. Pode ser verificado que a $461,84^{\circ}\text{C}$ (T_{onset}), o LLDPE começa a perder massa. Neste caso, a temperatura na qual há a maior perda de massa é $481,55^{\circ}\text{C}$.

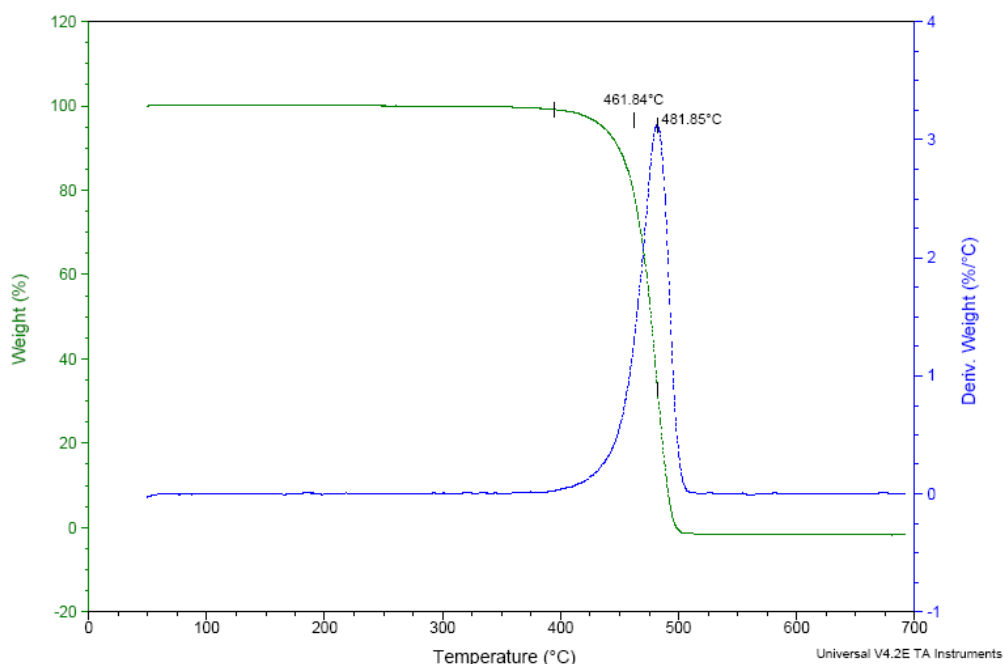


Figura 4.10: Curva de TGA do produto da reação do LLDPE com 1,5% de VTMS realizada a 10 rpm na presença de 0,07 % de DCP

Os dados obtidos através da análise de TGA do LLDPE e dos produtos da reação do polímero com VTMS (1,0 e 1,5%) na presença de 0,07 % de DCP, em velocidades de rosca de, 10 e 50rpm, podem ser encontrados tabela 4.11.

Tabela 4.11: Temperatura na qual ocorre a máxima degradação ($T_{\max}$) e o início da perda de massa do LLDPE e dos produtos da reação do polímero com VTMS (1,0 e 1,5%) na presença de 0,07 % de DCP (T_{onset}) para rotações de 10 e 50rpm.

LLDPE com DCP e VTMS		Velocidade de Rosca (rpm)			
		10		50	
DCP(%p/p)	VTMS(%p/p)	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$
0	0	ND	ND	442,18	471,64
0,07	1	455,76	477,35	455,35	478,14
0,07	1,5	461,84	481,85	456,04	476,84

T_{onset} : Temperatura no início da perda de massa $T_{\max}$: Temperatura na máxima degradação

ND: Não determinado

Uma análise da tabela 4.11 permite dizer que há um aumento da estabilidade térmica do polímero devido à formação de ligações cruzadas, uma vez que a temperatura na qual a degradação começa a ocorrer é aumentada em torno de 13 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura na qual ocorre a degradação máxima do polímero também é levemente aumentada. Esse resultado era esperado uma vez que a introdução de ligações cruzadas provoca uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando a resistência térmica. O aumento do teor de silano e da rotação do parafuso, entretanto, não causou um efeito significativo na estabilidade térmica do polímero.

4.5 Propriedades mecânicas

Conforme dito anteriormente, o processo de reticulação do polietileno gera um decréscimo no grau de cristalinidade do polímero devido à introdução de defeitos na rede cristalina e à redução da mobilidade das cadeias. Sendo assim, tem sido observado que o módulo de elasticidade, que é basicamente uma função do grau de cristalinidade, diminui com a eficiência do processo de formação de ligações cruzadas (LAGE, 2007 & VENKATRAMAN; KLEINER, 1989 & ANDREOPOULOS; KAMPOURIS, 1986).

Conquanto, propriedades obtidas em graus de deformação mais altos parecem atingir um valor máximo com o aumento da concentração de ligações cruzadas. A adição subsequente de teores mais elevados do agente promotor das ligações cruzadas ocasiona uma redução dos valores dessas propriedades. Kim (1984) e colaboradores atribuíram tal fato à

ação combinada do aumento da densidade de ligações cruzadas e a redução do grau de cristalinidade.

Lage (2007) através de um estudo do processo de formação de ligações cruzadas do HDPE através de pontes siloxano não observou aumento no limite de resistência e nem diminuição do alongamento da ruptura dos materiais obtidos. Esse resultado foi atribuído a heterogeneidade dos corpos de prova devido à dificuldade de permeação da água que ocorre quando a reticulação é efetuada em sistema aberto.

As propriedades mecânicas dos produtos da reação do LLDPE com VTMS (0,5; 1,0 e 1,5 % p /p) na presença de DCP (0,02 e 0,07% p/p) são apresentadas na tabela 4.12. Os valores de alongamento na ruptura não são apresentados em virtude do desvio padrão altíssimo encontrado.

Tabela 4.12: Propriedades mecânicas

Concentração (%p/p)		Módulo (Mpa)		Tensão no Escoamento (MPa)		Tensão Máxima (MPa)		Tensão na Ruptura (MPa)	
		Rotação (rpm)		Rotação (rpm)		Rotação (rpm)		Rotação (rpm)	
DCP	VTMS	10	50	10	50	10	50	10	50
0,0	0,0	361,0	350,1	17,8	17,6	18,7	18,6	6,9	4,4
	0,5	182,9	330,8	9,8	10,0	16,7	17,6	15,1	1,6
0,0	1,0	167,7	329,3	9,4	9,3	14,9	17,8	13,7	4,6
	1,5	159,5	215,1	9,1	9,2	14,2	13,1	12,7	1,7
	0,5	175,4	331,6	4,6	4,9	11,4	17,9	6,6	4,8
0,1	1,0	136,0	142,5	3,2	3,0	7,9	9,9	7,7	3,6
	1,5	241,5	241,3	4,2	3,9	14,6	14,8	9,0	4,0

Ensaio realizado conforme ASTM D638

Os resultados da reação do LLDPE com 0,02% de peróxido mostram que há uma redução do módulo de elasticidade com o aumento do teor de silano e que esta redução é mais acentuada quando a reação é efetuada em 10rpm. Infelizmente, o grau de cristalinidade dos produtos das reações efetuadas em 10rpm não foi obtido. O grau de cristalinidade dos produtos obtidos em 50 rpm, embora seja mais baixo do que o do LLDPE, não sofre

variações significativas com o aumento do teor de silano. Assim, o decremento apresentado pelo módulo de Young do produto da reação com 1,5% de silano não pode ser atribuído somente a redução do grau da cristalinidade.

A tensão no escoamento e a resistência à tração diminuem com o aumento da concentração de silano. Os dados obtidos sugerem que as propriedades obtidas em altos graus de deformação como os correspondentes a tensão na ruptura não parecem ser confiáveis, uma vez que o efeito de rotação parece ser muito significativo, o que não foi demonstrado nas análises estatísticas sobre o efeito das variáveis no MFI.

Os resultados da reação do LLDPE com 0,07% de peróxido mostram que há uma redução do módulo de elasticidade e da tensão de escoamento com o aumento do teor de silano até a adição de 1%p/p de VTMS. Com o aumento da concentração de silano, o módulo aumenta, e o grau de cristalinidade do LLDPE diminui com a formação de ligações cruzadas (0,5 %p/p de VTMS) e se mantém praticamente constante com o aumento do teor de silano. O aumento observado nos valores de módulo e tensão de escoamento em concentrações maiores de silano (1,5%p/p), provavelmente possa ser atribuído a preponderância do efeito das ligações cruzadas enrijecendo a cadeia através da restrição da mobilidade dessas. Um comportamento similar foi observado nos valores da tensão máxima. A tensão na ruptura para o LLDPE praticamente não foi alterada quando as reações foram efetuadas a 50rpm, e aumentou-se quando o processamento reativo foi efetuado a 10rpm. Informações sobre a estrutura dos produtos da reação tornam-se necessárias a fim de possibilitar maiores conclusões sobre o tema.

Na verdade, a heterogeneidade apresentada pelos corpos de prova indica que os ensaios mecânicos devem ser refeitos com maior número de replicatas visando assegurar a obtenção de dados mais confiáveis. A dispersão do peróxido e do silano no polímero fundido assim como problemas associados com a permeabilidade da água, que podem ocorrer quando a reticulação é efetuada em sistema aberto, provavelmente podem estar relacionados com a dispersão dos dados obtidos, e influenciando assim negativamente nos resultados.

4.6 Análise por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do LLDPE e produtos da reação do LLDPE com 0,07%p/p de DCP e VTMS (0,5 e 1,5%p/p) para velocidade de rotação de 50rpm e LLDPE com 0,07%p/p de DCP e VTMS (1,5%p/p) para velocidade de rotação de 10rpm

Almejando verificar se houve a formação de LLDPE graftizado e reticulado, empregou-se a técnica de FTIR analisando-se os grupamentos funcionais conforme tabela 4.13.

Tabela 4.13: Bandas e tipos de vibrações para grupamentos funcionais distintos

Banda (cm^{-1})	Vibrações
719	Deformação angular assimétrica no plano CH ₂
1110-1000	Deformação axial de Si-O-Si
1110-1000	Deformação axial de Si-O-CH ₃
1250-1200	Deformação angular simétrica fora do plano Si-CH ₂
1459	Deformação angular simétrica fora do plano CH ₂
1596	Deformação angular simétrica no plano HOH
2863-2843	Deformação axial simétrica de CH ₂
2936-2916	Deformação axial assimétrica de CH ₂

Fonte: SILVERSTAIN; WEBSTER; 2007.

A título de ilustração, as figuras 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, os espectros para o LLDPE e LLDPE reagido com teor de 0,07%p/p de DCP a 50rpm (antes do banho), 0,07%p/p de DCP e 1,5%p/p de silano a 50 rpm (após o banho), 0,07%p/p de DCP e 0,5%p/p de silano a 50 rpm (antes do banho), e finalmente, 0,07%p/p de DCP e 1,5%p/p de silano a 10 rpm (antes do banho).

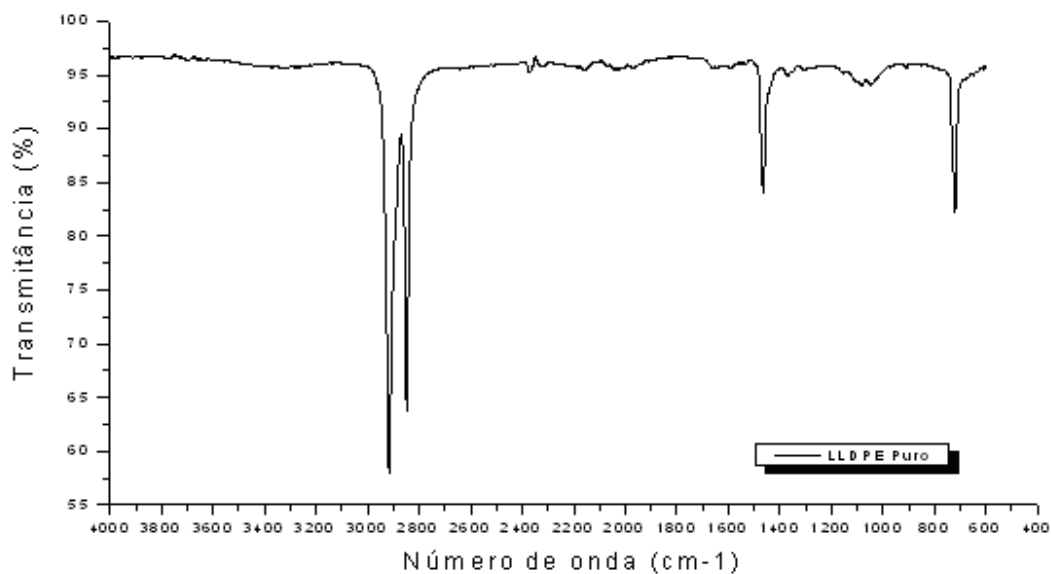


Figura 4.11: Espectro do LLDPE

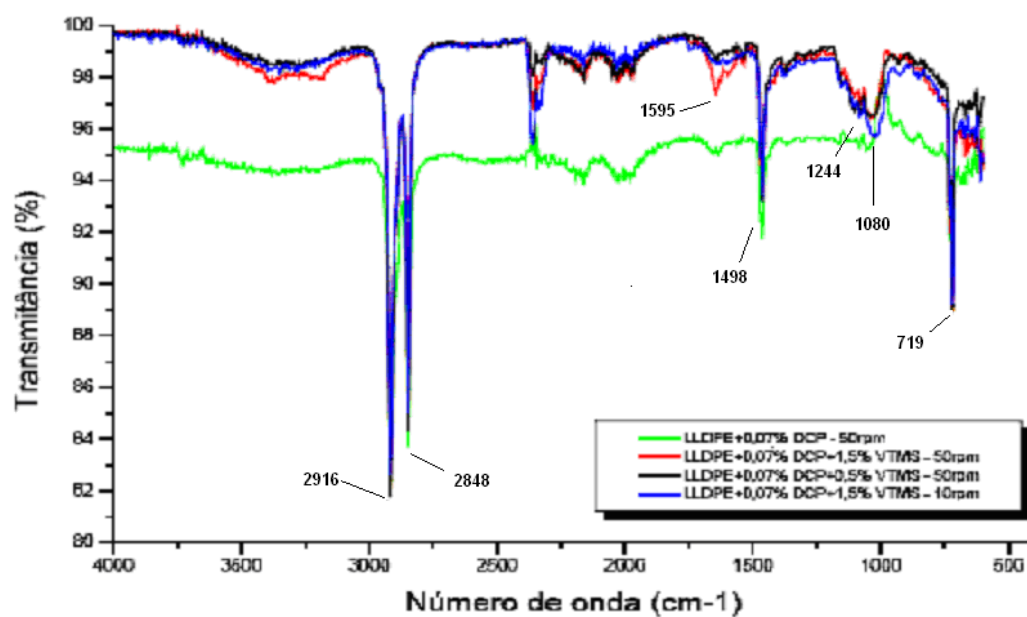


Figura 4.12 Espectro do LLDPE e LLDPE com teores de DCP e VTMS

A figura 4.12 mostra a presença de pico em torno de 1080cm^{-1} tanto nas amostras que não foram expostas à água (graftização), ligação Si-O-CH_3 , como nas que foram expostas, e

sofreram processos de formação de ligações cruzadas, ligação Si-O-Si. O aumento detectado da estabilidade térmica através do TGA corrobora a formação de ligações cruzadas.

Notou-se também uma banda por volta de 1244 cm^{-1} correspondente ao grupamento funcional Si-CH₂.

Um pico em cerca de 1595 cm^{-1} pode ser observado conforme figura 4.12. Esse pico corresponde a uma deformação angular simétrica no plano da molécula de água.

E por último, os picos em torno de 2848, 2916, 1498 e 719 cm^{-1} correspondentes ao polietileno também foram identificados e apresentados na figura 4.12.

5 CONCLUSÕES

(i) O efeito da variação de velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do tipo e teor de peróxido no índice de fluidez dos produtos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101), não pode ser analisado através de planejamento de experimentos devido à falta de normalidade da distribuição de resíduos impossibilitando a utilização dos testes para as análises dos dados obtidos.

(ii) O planejamento de experimentos permitiu avaliar o efeito da variação da velocidade da rosca do parafuso, da concentração de silano e do procedimento de imersão no índice de fluidez dos produtos obtidos da reação do LLDPE com os peróxidos (DCP e Trigonox 101) e silano. Pode-se concluir que concentrações elevadas de silano, a uma concentração fixa de DCP de 0,02%, promovem uma obtenção de valores mais baixos de MFI.

(iii) O procedimento de imersão em água quente das fitas graftizadas e a velocidade de extrusão dentro da faixa experimental analisada, não influenciam significativamente o MFI.

(iv) Os teores de gel encontrados demonstram que, em elevadas concentrações de peróxidos orgânicos, dá-se o início da formação de gel. Há uma correlação entre os valores de MFI e teores de gel. Teores crescentes de peróxidos e silanos, dentro da faixa experimental analisada, contribuem positivamente para o aumento do teor de gel. Os dados mostram que a velocidade de extrusão mais baixa facilita a formação de ligações cruzadas, possivelmente devido ao maior tempo de residência. Os valores significativos encontrados para os teores de gel após o processo de imersão das amostras em água quente mostram que a água influencia consideravelmente o processo de reticulação do LLDPE através de formação de pontes siloxano.

(v) As reações de extensão de cadeia que restringem a mobilidade da cadeia polimérica e a pequena concentração de ligações cruzadas influenciaram negativamente no grau de cristalinidade do LLDPE. Houve alterações na rede cristalina do polímero uma vez que verificou-se uma redução da entalpia de fusão.

(vi) Concentrações de peróxido e silano causaram uma diminuição das propriedades térmicas (T_m , T_c e ΔH) do PEX. Tal fato se deve à introdução de defeitos na rede cristalina e a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas causada pela formação de ligações cruzadas.

(vii) A reticulação do LLDPE influenciou de forma significativa a estabilidade térmica do material uma vez que a formação de ligações cruzadas gerou um aumento de 13°C na temperatura de início da perda de massa (T_{onset}) do polímero reticulado.

(viii) A reticulação com silano gerou uma diminuição no módulo de elasticidade do PEX, na tensão de escoamento e na resistência à ruptura do mesmo. Estes dados, entretanto, não são confiáveis uma vez que os corpos de prova apresentaram grande heterogeneidade.

(ix) Análise de FTIR evidenciou a formação do polímero graftizado e possivelmente da formação de ligações cruzadas.

(x) As pesquisas realizadas mostraram que o polietileno reticulado pode ser avaliado a fim de contemplar o seletor grupo de materiais plásticos empregados em estruturas de linhas flexíveis apesar da necessidade de realização de mais estudos sobre o tópico, uma vez que o processo de modificação do polietileno influenciou positivamente a estabilidade térmica desse polímero.

(xi) A disponibilidade e a razão custo-benefício do polietileno, quando modificado quimicamente através da adição de silanos, constituem algumas das principais vantagens no uso do polietileno reticulado em estruturas de linhas flexíveis desde que sejam respeitadas as propriedades desse material conforme as condições de trabalho.

6 SUGESTÕES

Com o intuito de facilitar a continuidade de pesquisas sobre o tópico estudado e possibilitar um melhor entendimento do comportamento e propriedades do PEX quando submetido a condições desejadas, sugerem-se;

- (i) A utilização de métodos que possibilitem uma melhor homogeneização dos reagentes (peróxido e cigano) com a matriz polimérica – LLDPE - de forma a se obter maior reprodutibilidade dos resultados. A reticulação deve ser efetuada em “sauna” a fim de possibilitar que a reação com água ocorra de maneira mais uniforme.
- (ii) Um maior número de replicatas de experimentos deve ser efetuado para reduzir erros.
- (iii) Para uma análise mais rigorosa da eficiência dos peróxidos no processo de reticulação do LLDPE deve se testar concentrações mais elevadas assim como obter um número maior de dados.
- (iv) A realização do processo de reticulação num sistema fechado com pressão ao invés do sistema aberto sem pressão, uma vez que o sistema fechado permite uma maior penetração de água na estrutura do material.
- (v) Repetir os ensaios mecânicos com um maior número de replicatas almejando assegurar a obtenção de dados mais confiáveis.

REFERÊNCIAS

ACHINTYA, K. S.; et al. Degradation of silane- and peroxide-cross-linked polyethylene and ethylene propylene rubber. **Polymer Degradation Stability**, v. 36, p. 281-289, 1992.

ALMEIDA, M. A. Niterói: Universidade Federal Fluminense. Instituto Brasileiro de Engenharia de Custos, 2005. **Engenharia de Petróleo**. Notas de aula e apostilas digitais, referentes ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo e Gás.

ANDERSSON, L. H. U.; GUSTAFSSON, B.; HJERTBERG, T. Crosslinking of bimodal polyethylene. **Polymer**, v. 45, p. 2577-2585, 2004.

ANDREOPOULOS, A.G.; KAMPOURIS, E.M. Mechanical properties of crosslinked polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 44, p. 1061-1068, 1986.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

BARRETO, Osmar Chaves. **Desenvolvimento de uma barreira física de poli(tetraflúor-etileno) para aplicação em regeneração óssea guiada em implantodontia**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

BARLOW, A. The chemistry of polyethylene insulation. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 7, n. 1, p. 8-9, 1991.

BICC. Ltd and Maillefer S A. **Manufacture of Extruded Products**. US Patent, v. 4, p. 117, 1995.

BECKER, Cristiane Miotto. **Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BEPPU, M. M.; ARRUDA E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out/Dez., p. 163-169, 1999.

BERGE, S.; ENGSETH, A.; FYLLING, I. et al. **FPS2000 / Flexible Risers and Pipes: handbook on design and operation of flexible pipes**. Trondheim: SINTEF Structural Engineering, 1992. Report STF70 A92006.

BRAY, T.; DAMIRIS, S.; GRACE, A.; MOAD, G.; O'SHEA, M.; RIZZARDO, E.; DIEPEN, G. V. Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion. **Macromol. Symp.** v. 129, p.109-118, 1998.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Effect of antioxidant on peroxide modification of LLDPE. **J. Appl. Polymer Sci.**, v. 57, p. 271-286, 1995.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparison of dialkyl peroxides. **J. Appl. Polym Sci.**, v.49, p.785-798, 1993.

BREMNER, T.; RUDIN, A.; HARIDOSS, S. Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene. **Polym. Eng. Sci.**, v. 32, nº 14, p. 939-955, 1992.

BUNDEKIN, S. M. Views considered at TGASI-SSG and the university national proposal. **Int. J. Pres. Ves. & Piping**. v 64, p. 299-306, 1995.

CAMERON, R.; LIEN, K.; LORIGAN, P. Advances in Silane: Crosslinkable Polyethylene. **Wire Journal International**, p. 56-58, 1990.

CASTELLO, Xavier. **Efeitos do processo de instalação na resistência estrutural de dutos sanduíche**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

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

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; STA MARIA, Luiz C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v.13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CLARK, D. C.; BAKER, W. E.; WHITNEY, R. A. Peroxide-initiated comonomer grafting of styrene and maleic anhydride onto polyethylene: Effect of polyethylene microstructure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 96-107, 2001.

ÉVORA, M. C. et al. Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada. **Polímeros**, v. 12, n. 1, São Carlos, 2002.

GALLI, P.; VECCELLIO, G. Polyolefins: the most promising large – volume materials for the 21st century. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 396-415, 2003.

GUSTAFSSON, B.; BOSTRÖM, J. O.; DAMMERT, R. C. Stabilization of peroxide crosslinked polyethylene. **D. Ang. Makrom. Chem.**, 261/262, 93-99, 1998.

GROSS, L. H. Polyethylene silane copolymers as new low voltage insulation systems. **Wire Journal International**, p.59-66, 1988.

HALLEY, P. J.; MACKAY, M. E. The gel and rheological behaviour of radiation-crosslinked linear low-density polyethylene. **Polymer**, v. 35, p. 2186-2191, 1994.

HASHIM, S.; RAHMAN, W. A. W. A.; CHONG, T. S. **Design and Process for Producing silane-Crosslinked Polyolefin Compound**. In: NO. VOT PENYELIDIKAN. 71815, Malaysia, 2006.

HUANG, H.; LU, H. H.; LIU, N. C. Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1233-1238, ago. 2000.

HERDEIRO, M. A. **Engenharia de máquinas navais offshore**. 2007. Apostila do curso PROMINP.

ISAC, S. K.; GEORGE, K. E. Optimisation of silane garfting in single screw extruder. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 30, n. 1, 2001A.

JIAO, C.; WANG, Z.; LIANG, X., et al. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene. **Polymer Test**, v. 24, n. 1, p. 71-80, 2005.

JONES, R. A.; GROVES, D. J.; WARD, I. M. An investigation into the relationship between ‘gel-effective’ and total numbers of crosslinks in irradiated LLDPE. **Polym. Int.**, v. 44, p. 300-310, 1997.

KIM, Doo Ho; KIM, Sung Chul. **Polymer**, Korea, v. 8, n. 1, 1984.

KIM, Y. C.; YANG, K. S. Effect of peroxide modification on melt fracture of linear low density polyethylene during extrusion. **Polym. J.**, v. 31, n. 7, p. 579, 1999.

KHONAKDAR, H.A.; MORSHEDIAN, J.; WAGENKNECHT, U. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. **Polymer**, v. 44, p. 4301-4309, 2003.

KRUPA, I.; LUYT, A. S. Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 973-980, 2001.

LAGE, Rodrigo de Oliveira. **Processamento e caracterização do polietileno reticulado por silano**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LEE, D. W. Improving moulded parts by crosslinking with ionizing radiation. **Kunststoffe German Plastics**, v.83, n. 2, p. 21-23, 1993.

LIU, N. C.; YAO, G. P.; HUANG, H. Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes. **Polymer**, v. 41, n. 12, p. 4537-4542, 2000.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

MANO, Eloísa Biasotto. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

MARCILLA, A.; RUIZ-FEMENIA, R.; HERNÁNDEZ J., et al. Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 254-259, 2006.

MARQUES, R. **Breve histórico**: aspectos gerais e comerciais. In: Curso de Extensão em Tubos Flexíveis e Cabos Umbilicais, do Laboratório de Tecnologia Submarina da COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2000.

MC CORMICK, J. A.; ROYER, J.R.; HWANG, C. R.; KHAN, S. A. Tailored rheology of a metallocene polyolefin through silane grafting and subsequent silane crosslinking. **Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics**. v. 38, n. 18, p. 2468-2479, 2000.

NIELD, S. A.; BUDMAN, H. M.; TZOGANAKIS, C. Control of a LDPE reactive extrusion process. **Control Eng. Prac.**, v. 8, p. 911-920, 2000.

NOVITSKY, A.; SERTÃO, S. Flexible pipe in brazilian ultra-deepwater fields – a proven solution. In: DEEP OFFSHORE TECHNOLOGY RISER TECHNOLOGY SYMPOSIUM, 14., New Orleans, 2002. **Proceedings...** New Orleans, 2002.

NORMA ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics. Jan. 1992.

NORMA ASTM D 2765: Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics. Ago. 2001.

NORMA ASTM D1238: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. Jan. 2001.

NORMA API SP 17J: Specification for unbonded flexible pipe. Washington: American Petroleum Institute, 1997.

NORMA API RP 17B: Recommended practice for flexible pipe. 2.ed. Washington: American Petroleum Institute, 1998.

OLIVEIRA, Geovanio Lima. **Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PALMLÖF, Magnus; HJERTBERG, Thomas. Catalysis of the crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTDL. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 521-528, 1999.

POLANCE, R.; JAYARAMAN, K. Mixing in reactive extrusion of low-density polyethylene melts: linear vs. branched. **Polymer Eng. and Sci.**, v. 35, n. 19, p. 1535-1545, 1995.

POLIDAN. **Crosslinkable polyethylene compound for pipe applications**. Italy, april 2007. Disponível em: < <http://www.solvayplumbing.com/static/wma/pdf/1/2/6/5/8/POLIDANTAApril2007.pdf>>

RAMOS, Valéria D., et al. Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular struture modification of LLDPE by reactive extrusion. **Polymer Testing**, v. 23, p. 949-995, abr. 2004.

RAMOS, Valéria D., et al. **Modificação de polietileno linear de baixa densidade (lldpe) utilizando silanos para uso em revestimento de dutos**. Relatório CNPQ. 2007.

RAMOS, Valéria D., et al. Study of different Peroxide Types on the Modification of LLDPE - Part I - Factorial Experimental Design and Thermal Properties. **Polymer Testing**, v. 25, p. 306-312, 2006.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. T. Índice de fluidez, uma variável de controle dos processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros**, v. 3, p. 33-39, 1994.

RIBEIRO, J. E. D. **Curso de engenharia submarina: noções fundamentais sobre linhas flexíveis**. Petrobras, 2005.

RIZZO, Paola et al. Polyethylene Unit Cell and Crystallinity Variations as a Consequence of Different Cross-Linking Processes. **Macromolecules**, v. 34, p. 5175-5179, 2001.

ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials**. New York: Jonh Wiley& Sons, 1993.

SAJKIEWICZ, P.; PHILLIPS, P. J. Peroxide crosslinking of linear low-density polyethylenes with homogeneous distribution of short chain branching. **Journal Appl. Polymer Sci.**, v. 33, p. 853-862, 1995.

SANTOS, Cláudia Martins Peri Machado dos. **Análise de estruturas esbeltas offshore sujeitas a vibrações induzidas por vórtices (VIV)**. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILANE - Grafted Moisture - Crosslinkable Polyethylene. **PolyOne**, Technical Service Report, n. 66, 2002.

SILVERSTAIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUSA, J. R. M. **Análise numérica de risers flexíveis**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SOUSA, J. R. M. **Análise local de linhas flexíveis pelo método dos elementos finitos**. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SPECIAL CHEM. **Why use silane crosslinking technology**. Disponível em: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/silane-crosslinking-agents/index.aspx?or=s482349_403_349001&q=silane+>. Acesso em: 28 nov. 2008.

SUYAMA, S.; ISHIGAKI, H.; WATANABE, Y.; NAKAMURA, T. Crosslinking of polyethylene by dicumyl peroxide in the presence of 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene. **Polym. J.**, v. 27, p.371-375, 1995.

SHIEH, Yeong-Tarn.; TSAI, T. Silane grafting reactions of low-density polyethylene. **Journal Appl. Polymer Sci.**, v. 69, p. 255-261, 1998.

SHIEH, Yeong-Tarn.; LIU, Chi-Ming. Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE. **Journal Appl. Polymer Sci.**, v. 74, p. 3404-3411, 1999.

SHIEH, Yeong-Tarn.; CHUANG, Hui Chun.; LIU, Chi-Ming. Water Crosslinking Reactions of Silane Grafted Polyolefin Blends. **Journal of Appl. Sci.** v. 81, p. 1799-1807, 2001.

SHIEH, Yeong-Tarn.; CHEN, Jui-Shui; LIN, Chin-Chung. Thermal Fractionation and Crystallization Enhancement of an Investigation of Silane-Grafted Water-Crosslinked Low-Density Polyethylene. **Journal of Appl. Sci.** v. 81, p. 591-599, 2001.

SMEDBERG, A.; HJERTBERG, T.; GUSTAFSSON, B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. **Polymer**, v. 38, p. 4127-4138, 1997.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3.ed. New York: Oxford University Press, 1999.

TANG, Y.; TZOGANAKIS, C.; HAMIELEC, A. E.; VLACHOPOULOS, J. Peroxide crosslinking during reactive extrusion. **Adv. Polym. Technol.**, v. 9, p. 217-226, 1989.

TARNG, Yeong; CHEN, Jui-Shui; LIN, Chung-Chin. Thermal Fractionation and crystallization enhancement of silane-grafted water-crosslinked low-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81. p. 591-599, may 2001.

TOYNBEE, J. Silane crosslinking of polyolefins: observations on the tin catalyst employed. **Polymer**, v. 35, n. 2, p. 438-440, 1994.

YAMAZAKI, T.; SEGUCHI, T. Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. V. Comparison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 38, p. 3383-3389, 2000.

WIRSEN, A.; ALBERTSSON, A. C. Graft polymerization of acrylamide onto LLDPE film by electron beam pre-irradiation in air or argon. I. Influence of dose, grafting temperature, and monomer concentration. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v. 33, p. 2039-2047, 1995.

WILFONG, D.L.; KNIGHT, G.W. Crystallization mechanisms for LLDPE and its fractions. **Journal Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.**, v. 28, p.861, 1990.

WITZ, J. A.; BURKE, R. N. Polymer deformation in high pressure flexible flow lines. In: EUROPEAN CONFERENCE ON FLEXIBLE PIPES, UMBILICALS AND MARINE CABLES (MARINFLEX), 2., London, 1995. **Proceedings...** London, 1995.

WONG, W. K.; VARRAL, D. C. Role of molecular structure on the silane crosslinking of polyethylene: the importance of resin molecular structure change during silane grafting. **Polymer**, v. 35, n. 25, p. 5447-5452, 1994.