



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Julyana Ferro Fragoso

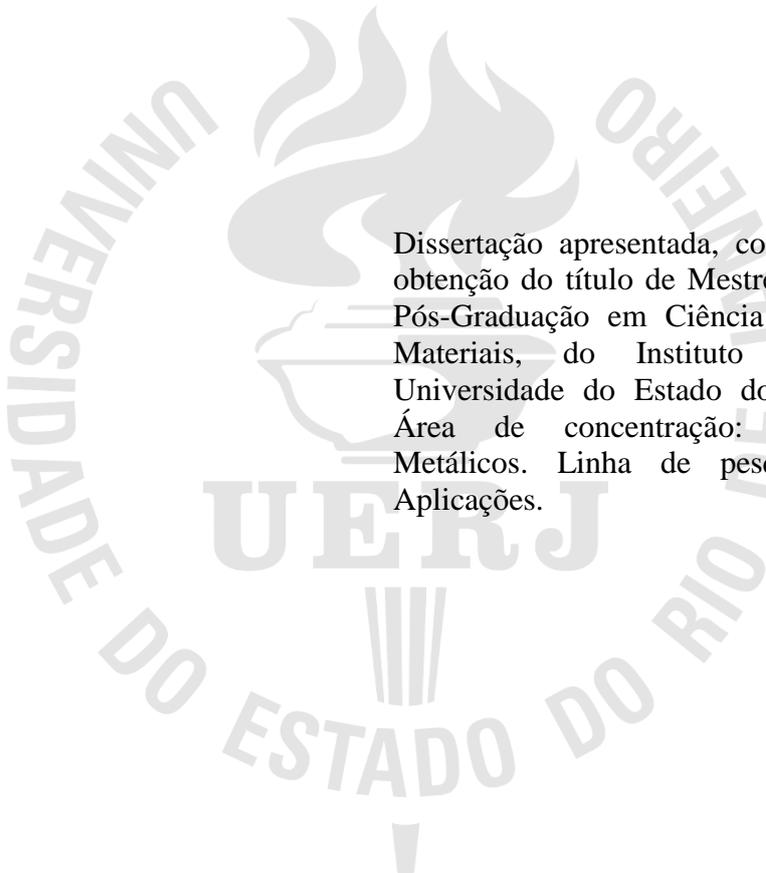
**Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações
longas e da degradação termo oxidativa**

Nova Friburgo

2019

Julyana Ferro Fragoso

**Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações longas e da
degradação termo oxidativa**



Dissertação apresentada, como requisito 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. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos. Linha de pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Orientadores: Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade
Profa. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira

Nova Friburgo

2019

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

F811 Fragoso, Julyana Ferro.

Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações longas e da degradação termo oxidativa / Julyana Ferro Fragoso. - 2019.

123 f. : il.

Orientadores: Mônica Calixto de Andrade e Ana Cristina Fontes Moreira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polietileno - Propriedades térmicas - Teses. 2. Cristalização - Teses. 3. Polietileno – Reaproveitamento - Teses. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 5. Polimeros – Biodegradação - Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de. II. Moreira, Ana Cristina Fontes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.742.2-97

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

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

Assinatura

Data

Julyana Ferro Fragoso

**Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações longas e da
degradação termo oxidativa**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor/Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos. Linha de pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Aprovada em 11 de julho de 2019.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Profa. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira (Co-Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Profa. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa
Instituto Politécnico – UERJ

Nova Friburgo

2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais por toda compreensão, apoio e, principalmente,
por todo exemplo de amor e fé.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Mônica Calixto de Andrade, minha orientadora, por ter aceito fazer parte deste projeto e por ceder o Laboratório de Biomateriais no Instituto Politécnico (IPRJ-UERJ) e o equipamento PerkinElmer STA 6000 para realização das análises de DSC.

À Prof. Ana Cristina Fontes Moreira, minha co-orientadora, pela dedicação e disponibilidade em orientar em todas as etapas do trabalho.

À Carina dos Santos Fernandes, parceira de estudos, pelo apoio com o uso do programa de análise das amostras.

Aos professores do IPRJ – por todo o ensinamento dedicado.

Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você,
menos o seu conhecimento.

Albert Einstein

RESUMO

FRAGOSO, Julyana Ferro. Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações longas e da degradação termo-oxidativa. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

O problema de descarte de materiais poliméricos tem se tornado preocupante devido ao elevado tempo de decomposição desses materiais. A reciclagem de polímeros é um fator importante, uma vez que materiais descartados podem retornar ao mercado sob novas formas e com diversas aplicações. Este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de cristalização de amostras de polietileno metalocênico linear de baixa densidade (mPELDB), submetidos a múltiplas extrusões e exposição à radiação ultravioleta. Foram empregados dois tipos de mPELDB: o convencional, apresentando apenas ramificações curtas e o “de fácil processamento”, que possui ramificações curtas e longas. O processo de múltiplas extrusões é um método utilizado para simular o reprocessamento de materiais poliméricos, avaliando o impacto da degradação termo mecânica no material. A exposição à radiação ultravioleta tem como objetivo simular a exposição do material às intempéries e, desta forma, avaliar o grau de decomposição do material pós-consumo. As avaliações foram realizadas através do estudo da cinética de cristalização do polietileno virgem, multiprocessado e exposto à radiação UV. O polietileno é um material amplamente empregado em embalagens flexíveis, onde a soldabilidade é considerada uma propriedade importante. A solidificação do polietileno na solda é fortemente dependente do comportamento de cristalização, portanto o enfoque deste trabalho foi avaliar o efeito das ramificações longas na cinética de cristalização, isotérmica e não isotérmica, nas amostras de polietileno tratadas por processos capazes de simular as reciclagens primária e secundária. Este estudo foi realizado por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Na cinética de cristalização isotérmica as amostras são submetidas a diversos processos de aquecimento, seguidos de um rápido resfriamento e isoterms de 109°C, 107°C, 105°C e 103°C. Os resultados são analisados com base na Teoria de Avrami. Na cinética de cristalização não isotérmica as amostras são aquecidas a uma dada temperatura, mantidas por 5 minutos e resfriadas a taxas de 2,5; 5; 7,5 e 10°C/min. A Teoria de Ozawa modificada pelo modelo de Jeziorny e a Teoria de Mo, são utilizadas para análise da cinética de cristalização não isotérmica.

Palavras-chave: mPELDB. Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica. DSC.

Propriedades térmicas. Reciclagem

ABSTRACT

FRAGOSO, Julyana Ferro. Evaluation of polyethylene crystallization kinetics: effect of long branching and thermo-oxidative degradation. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

The problem of polymeric materials disposal has been made worrying due to the high decomposition time of these materials. Recycling of polymers is an important factor, since discarded materials may be returned to the market in new forms and with different applications. This work aims to evaluate the linear low density metallocene polyethylene (mPELDB) samples crystallization process, submitted to multiple extrusions and exposure to ultraviolet radiation. Two types of mPELDB were used: the conventional one, presenting only short branches and the "easy to process", which has short and long branches. The multiple extrusions process is a known method used to simulate the reprocessing of polymeric materials, evaluating the impact of thermo mechanical degradation on material. Exposure to ultraviolet radiation has the aims to simulate the material exposure to the weather, and thus, to evaluate the decomposition degree of material post consumption. The evaluations were performed through crystallization kinetics study of virgin polyethylene, multiprocessed and exposed to UV radiation. Polyethylene is a material widely used in flexible packaging, where weldability is an considered an important property. The polyethylene solidification in the weld is strongly dependent on crystallization behavior, so the focus of this work was to evaluate the long branches effect on the kinetics of isothermal and nonisothermal crystallization in polyethylene samples treated by capable simulating processes of primary and secondary recycling. This study was performed by Exploratory Differential Calorimetry (DSC). In isothermal crystallization kinetics the samples are subjected to various heating processes, followed by rapid cooling and isotherms of 109°C, 107°C, 105°C and 103°C. These results are analyzed based on Avrami's Theory. In non-isothermal crystallization kinetic the samples are heated at a given temperature, kept for 5 minutes and cooled at rates of 2.5; 5; 7.5 and 10°C/min. The modified Ozawa Theory by the Jeziorny Model and the Mo Theory are used for non-isothermal crystallization kinetics analysis.

Keywords: mLLDPE. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics. DSC. Thermal properties. Recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de cadeias dos polietilenos.....	18
Figura 2 - Comparação entre a curva de distribuição de massa molar (MWD) de polietilenos produzidos por catalisadores metallocênicos e Ziegler-Natta.....	20
Figura 3 - Fases de um polímero semicristalino.....	22
Figura 4 - Arranjo das cadeias moleculares em uma célula unitária para polietileno.	24
Figura 5 - Estrutura da cadeia dobrada para um cristalito polimérico em forma de placa.	25
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito.	26
Figura 7 - Esquema de um equipamento genérico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) com fluxo de calor.	27
Figura 8 - Características da amostra através da análise de DSC.....	28
Figura 9 - Representação esquemática da velocidade de cristalização, K, em função da temperatura de cristalização.....	34
Figura 10 - PerkinElmer STA 6000	53
Figura 11 - Recipiente para amostra	53
Figura 12 - Curvas de cristalização isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.....	59
Figura 13 - Cristalinidade relativa em função do tempo para cristalização isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.....	61
Figura 14 - Gráficos de Avrami – Amostras B0, B50 e B100.....	62
Figura 15 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica - Amostras B0, B50 e B100.....	64
Figura 16 - Gráficos de Avrami – Amostras D0, D500 e D100.....	66
Figura 17 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica - Amostras D0, D50 e D100.....	68
Figura 18 - Gráficos de Avrami – Amostras E0, E50 e E100.	70
Figura 19 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.....	72
Figura 20 - Cristalinidade relativa em função da temperatura para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.....	76
Figura 21 - Cristalinidade relativa (XT) em função do tempo para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.....	78

Figura 22 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.	79
Figura 23 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0, B50 e B100.....	80
Figura 24 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras D0, D50 e D100.	85
Figura 25 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras D0, D50 e D100	85
Figura 26 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.....	90
Figura 27 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras E0, E50 e E100.	91
Figura 28 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras B0, B50 e B100.....	96
Figura 29 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras D0, D50 e D100.....	98
Figura 30 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras E0, E50 e E100	101
Figura 31 - Curvas de cristalização isotérmica – Amostras D0, D50 e D100.....	110
Figura 32 - Cristalinidade relativa em função do tempo – Amostras D0, D50 e D100.	111
Figura 33 - Curvas de cristalização isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.	112
Figura 34 - Cristalinidade relativa em função do tempo – Amostras E0, E50 e E100.....	113
Figura 35 - Energia de ativação isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.	114
Figura 36 - Energia de ativação isotérmica – Amostras D0, D50 e D100.	115
Figura 37 - Energia de ativação isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.....	116
Figura 38 - Cristalinidade relativa em função da temperatura. – Amostras D0, D50 e D100.	117
Figura 39 - Cristalinidade relativa (X_T) em função do tempo. – Amostras D0, D50 e D100.	118
Figura 40 - Cristalinidade relativa em função da temperatura. – Amostras E0, E50 e E100.	119
Figura 41 - Cristalinidade relativa (X_T) em função do tempo. – Amostras E0, E50 e E100..	120
Figura 42 - Energia de ativação não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.	121
Figura 43 - Energia de ativação não isotérmica – Amostras D0, D50 e D100.....	122
Figura 44 - Energia de ativação não isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características típicas dos materiais	51
Tabela 2 - Grupo de amostras estudadas	52
Tabela 3 - Condições de análise de DSC utilizadas	54
Tabela 4 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0, B50 e B100	63
Tabela 5 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0 e D0, B50 e D50, B100 e D100.....	67
Tabela 6 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0 e E0, B50 e E50, B100 e E100.....	71
Tabela 7 - Energia de Ativação (E_a) da cinética de cristalização isotérmica.....	73
Tabela 8 - Valores de T_0 e T_c para diferentes taxas de resfriamento.....	74
Tabela 9 - Valores de $t_{1/2}$ para as diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0, B50 e B100.	79
Tabela 10 - Parâmetros da cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0, B50 e B100.....	81
Tabela 11 - Valores de T_0 e T_c para diferentes taxas de resfriamento. – Amostras B0 e D0, B50 e D50, B100 e D100.....	83
Tabela 12 - Valores de $t_{1/2}$ para diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0 e D0, B50 e D50 e B100 e D100.....	84
Tabela 13 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e D0, B50 e D50, D100 e D100.....	87
Tabela 14 - Valores de T_0 e T_c para diferentes taxas de resfriamento – Amostras B0 e E0, B50 e E50, B100 e E100.....	89
Tabela 15 - Valores de $t_{1/2}$ para diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0 e E0, B50 e E50 e E100 e E100.....	90
Tabela 16 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e E0, B50 e E50 e B100 e E100.	92
Tabela 17 - Energia de Ativação (E_a) da cinética de cristalização não isotérmica.....	94
Tabela 18 - Parâmetros de M_0 para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras B0, B50 e B100.....	97
Tabela 19 - Parâmetros de M_0 para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras D0, D50 e D100.	100
Tabela 20 - Parâmetros de M_0 para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras E0, E50 e E100.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Expoente de Mo - razão entre n e m
C ou dT/dt	Varição da T com o t
CD	Distribuição de composição
C-C	Carbono - Carbono
C-H	Carbono – hidrogênio
C=O	Radical carbonila
dH/dt	Varição de calor em função do tempo
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
Ea	Energia de ativação
Eq.	Equação
F(T)	Taxa de resfriamento segundo Mo
HDPE	High density polyethylene
IF	Índice de fluidez
IPRJ-UERJ	Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro
K	Constante da cinética de Avrami
K ₀	Fator da Ea independente da temperatura
K(T)	Constante da cinética de Ozawa
K'	Constante de cinética de cristalização segundo Jeziorny
LCB	Long chain branching ou ramificação de cadeia longa
LDPE	Low density polyethylene
LLDPE	Linear low density polyethylene
m	Constante de Ozawa
mLLDPE	Metallocene linear low density polyethylene
mPE	Polietileno metalocênico
mPELBD	Polietileno linear de baixa densidade metalocênico
MW	Massa molar
MWD	Distribuição de massa mola
n	Expoente de Avrami
n _d	Nucleação dependente da dimensão
n _t	Nucleação dependente do tempo

PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PET	Politereftalato de etileno
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
PP	Polipropileno
R	Constante dos gases
r^2	Coefficiente de correlação
SAXS	Difração de raio-X de ângulo baixo
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalização
TG	Análise termogravimétrica
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_m^0	Temperatura de fusão de equilíbrio
T_0	Temperatura de início da cristalização
T_∞	Temperatura de término da cristalização
t	Tempo de cristalização
t_0	Tempo de início da cristalização
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
t_∞	Tempo de término da cristalização
UV	Ultravioleta
WAXS	Difração de raio-X de ângulo alto
X_c	Grau de cristalinidade
X_t	Grau de cristalização segundo Avrami
X_T	Grau de cristalização segundo Ozawa
ΔH_c	Varição da entalpia de cristalização
ΔH_m	Varição da entalpia de fusão
ΔT	Varição da temperatura de resfriamento

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1	Polietileno (PE)	17
1.2	Fase cristalina dos polímeros	22
1.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
1.4	Cinética de cristalização	28
1.4.1	<u>Cinética de cristalização isotérmica</u>	31
1.4.1.1	Teoria de Avrami	31
1.4.1.2	Energia de ativação para cristalização isotérmica	36
1.4.2	<u>Cinética de cristalização não isotérmica</u>	37
1.4.2.1	Teoria de Ozawa	37
1.4.2.2	Modelo de Jeziorny	40
1.4.2.3	Teoria de Mo	41
1.4.2.4	Energia de ativação para cristalização não isotérmica	42
1.5	Múltiplas extrusões – Reciclagem mecânica do polímero	43
1.5.1	<u>Degradação de polímeros</u>	44
1.6	Uso do polietileno em embalagens flexíveis	48
2	OBJETIVO	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	Materiais utilizados	51
3.1	Métodos aplicados	51
3.2.1	<u>Calorimetria exploratória diferencial - DSC</u>	53
3.2.1.1	Método de análise da cinética de cristalização isotérmica	54
3.2.1.2	Método de análise da cinética de cristalização não isotérmica	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Cinética de cristalização isotérmica	57
4.1.1	<u>Efeito da degradação mecânica sobre a cinética de cristalização isotérmica</u>	65
4.1.2	<u>Efeito da degradação à luz UV sobre a cinética de cristalização isotérmica</u>	69
4.1.3	<u>Energia de ativação da cinética de cristalização isotérmica</u>	73
4.2	Cinética de cristalização não isotérmica	74
4.2.1	<u>Efeito da degradação mecânica sobre a cinética de cristalização não isotérmica</u>	82

4.2.2	<u>Efeito da degradação à luz UV sobre a cinética de cristalização não isotérmica</u>	89
4.2.3	<u>Energia de ativação da cinética de cristalização não isotérmica</u>	93
4.3	Aplicação da Teoria de Mo na cinética de cristalização não isotérmica	95
4.3.1	<u>Teoria de Mo e o efeito da degradação mecânica sobre a cinética de cristalização não isotérmica</u>	98
4.3.2	<u>Teoria de Mo e o efeito da degradação à luz UV sobre a cinética de cristalização não isotérmica</u>	101
	CONCLUSÃO	104
	REFERÊNCIAS	106
	APÊNDICE A - Gráficos da Cristalização Isotérmica	110
	APÊNDICE B - Gráficos da Energia de Ativação da Cristalização Isotérmica	114
	APÊNDICE C - Gráficos da Cristalização Não Isotérmica	117
	APÊNDICE D - Gráficos da Energia de Ativação da Cristalização Não Isotérmica	121

INTRODUÇÃO

O plástico se tornou um material de grande utilidade, atingindo quase todas as áreas de nossas vidas, principalmente após a descoberta do polietileno (PE) e polipropileno (PP), nos anos cinquenta (HORODYTSKA, 2018). Este sucesso é largamente atribuído ao baixo custo, baixa densidade e inúmeras propriedades mecânicas e térmicas que tornam os plásticos adequados para uma ampla gama de aplicações.

O maior mercado consumidor de plásticos são as indústrias de embalagens, sendo a sua principal aplicação em embalagens flexíveis, cujo formato depende da forma física do produto. Exemplos de embalagens plásticas flexíveis são sacos de alimentos, sacarias para cimento, sacolas plásticas, filmes encolhíveis para envoltório, entre outros. Os filmes flexíveis estão se tornando cada vez mais populares principalmente devido à sua versatilidade, leveza, resistência mecânica e capacidade de impressão, entre outras propriedades. Uma tendência atual, por exemplo, é substituir as embalagens rígidas de bebidas por plásticos flexíveis, com o objetivo de reduzir o consumo de plástico virgem e os efeitos negativos sobre o meio ambiente durante seu ciclo de vida. Outra vantagem dessas embalagens é a possibilidade do uso de diferentes polímeros para obtenção de propriedades balanceadas, as quais atendam a requisitos econômicos, ambientais e de conservação e comercialização do produto.

A reciclagem de embalagens plásticas é uma preocupação mundial por causa das implicações ambientais inerentes ao descarte não racional pós consumo, como no setor de alimentos. Os hábitos de consumo da sociedade moderna, constituem pauta para os setores governamentais e empresariais na reciclagem de embalagens (FORLIN e FARIA, 2002). O volume dos materiais plásticos utilizados em embalagens na vida moderna tem levado a medidas governamentais, como a redução do uso de sacolas plásticas em supermercados e o uso de sacos plásticos biodegradáveis.

No setor de embalagens, o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD) são os mais utilizados, seguidos pelo PP e pelo poli(tereftalato de etileno) (PET). O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é o mais usado para embalagens de filmes finos e amplamente utilizado por indústrias alimentícias, farmacêuticas, entre outras. Isso é devido a sua baixa temperatura de fusão e ótimas propriedades mecânicas, como: boa selagem e melhor resistência à tração quando comparado ao polietileno de baixa

densidade. Desta forma, torna-se interessante avaliar a reciclagem desse material após o seu uso, evitando descartes plásticos e avaliando potenciais de uso e aplicações.

O polietileno, durante o processo de formação do filme flexível até a distribuição aos consumidores, sofre perda de suas propriedades mecânicas causadas por degradação como ações do tempo e temperatura. Além da avaliação das propriedades físicas, é importante analisar as propriedades térmicas do PELBD, uma vez que existe uma relação entre as aplicações deste material com suas características térmicas (soldabilidade, por exemplo).

A análise da reciclagem do PELBD pode ser realizada através de simulações. O processo de múltiplas extrusões, confere um desgaste termomecânico ao material, simulando o processo primário de reciclagem. Já a reciclagem secundária, ou seja, pós-consumo, pode ser simulada através da exposição por 1000 horas em câmara com radiação ultravioleta, a qual simula a exposição do material às intempéries.

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia da região cristalina. Isso faz com que cada tipo de polietileno tenha seu próprio campo de aplicação. O PELBD pode apresentar teores variados de ramificações e diferentes estruturas moleculares, obtendo características diferenciadas de outros polietilenos (SILVA, 2010). O tipo de catalisador utilizado irá afetar as suas propriedades e, por este motivo, foram avaliados neste trabalho dois tipos de PELBD obtidos com comonômero hexeno e catalisadores metalocênicos de diferentes gerações. Estes polietilenos têm basicamente a mesma massa molar, mas apresentam diferenças quanto ao tipo de ramificações presentes. O estudo da cinética de cristalização, isotérmica e não isotérmica, em conjunto com processos de reciclagem são ferramentas importantes para a avaliação da capacidade de aplicação do polímero, mesmo após o processo induzido de degradação.

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de cristalização, isotérmica e não isotérmica, de diferentes *grades* de PELBD submetidos a processos que simulam a reciclagem, observando as modificações e seu processo de cristalização em função de múltiplas passagens em extrusora (degradação termomecânica) e exposição à radiação ultravioleta (degradação oxidativa), comparativamente à presença ou não das ramificações longas.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polietileno (PE)

O polietileno apresenta vantagens quando comparado a outros polímeros, pois possui diversas aplicações, principalmente, no campo de embalagens plásticas. São obtidos através de matérias-primas derivadas do petróleo e, após sua utilização, podem ainda ser reciclados (BECKER, 2002). O polietileno é flexível e parcialmente cristalino, composto por fase cristalina e amorfa, as quais influenciam nas propriedades deste material. Desta forma, apresenta características termoplásticas e é produzido a partir do monômero de etileno (C_2H_4) (COUTINHO *et al.*, 2003).

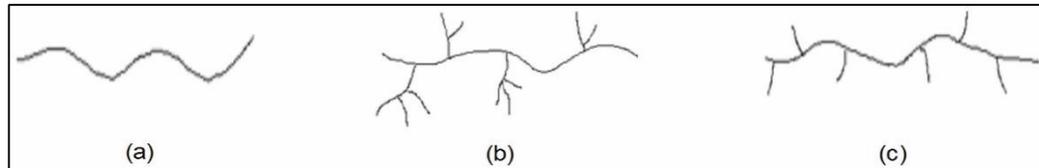
Devido aos diversos processos de polimerização do etileno, surgem diferentes estruturas físicas macromoleculares que conferem várias propriedades a esses materiais. Os polietilenos podem ser classificados como lineares e ramificados, apresentando cadeia pouco ou altamente ramificada (BECKER, 2002). O que diferencia os tipos de polietilenos são: a presença de ramificações na cadeia polimérica, os diferentes tipos de ramificações e a quantidade de fases cristalinas e amorfas.

Dependendo das condições de reação e do sistema catalítico utilizado no processo de polimerização, o polietileno pode ser produzido em cinco tipos diferentes: polietileno de baixa densidade (PEBD ou *low density polyethylene*, LDPE); polietileno de alta densidade (PEAD ou *high density polyethylene*, HDPE); polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou *linear low density polyethylene*, LLDPE); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou *ultra high molecular weight polyethylene*, UHMWPE); polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou *very low density polyethylene*, VLDPE) (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEAD é um polímero de alta densidade devido ao processo de polimerização do etileno à baixa pressão e, conseqüente, presença de cadeias lineares, como mostra a Figura 1-a, podendo ser produzidos por catalisadores Ziegler-Natta ou Cromo. Já o PEBD possui cadeia linear com ramificações longas, sendo de um tipo específico por possuir ramificação na ramificação (Figura 1- b) e, por isso, é considerado de baixa densidade. O oxigênio é considerado o principal iniciador do processo de polimerização do PEBD. A reação é altamente exotérmica e de alta pressão, o que conduz a uma grande quantidade de ramificações na cadeia, as quais tem uma relação importante com as propriedades finais do

material. Finalmente, o PELBD é um polímero linear de baixa densidade devido à presença de cadeia linear com ramificações curtas, características das α -olefinas, o qual pode ser produzido através dos catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos (Figura 1- c).

Figura 1 - Tipos de cadeias dos polietilenos



Legenda: (a) PEAD, cadeia linear; (b) PEBD, cadeia linear com ramificações longas; (c) PELBD, cadeia linear com ramificações curtas.

Fonte: FERREIRA, 2015.

O PELBD é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) que, devido à presença de cadeias lineares com ramificações curtas, apresenta grau de densidade variável ($0,900 - 0,960 \text{ g/cm}^3$). O tipo de comonômero utilizado, o teor e a presença de ramificações curtas são responsáveis por alterar a cristalinidade do PELBD. Suas propriedades mecânicas são superiores ao polietileno de baixa densidade (PEBD), por isso é bastante empregado no segmento de filmes para embalagens (BECKER, 2002).

As ramificações de cadeia curta possuem influência sobre a morfologia e as propriedades do copolímero de etileno, tais como rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. A presença de baixo grau de ramificações curtas e a ausência de ramificações longas torna o material mais cristalino. Essas características fazem com que o material cristalize em lamelas mais ordenadas, apresentando melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão (COUTINHO *et al.*, 2003).

O processamento do PELBD torna-se difícil devido ao alto teor de cristalinidade, a presença de cadeias lineares com baixo teor de ramificações e, conseqüentemente, à alta resistência ao cisalhamento. Entretanto, por possuir melhores propriedades mecânicas e ópticas, pode ser facilmente usado na fabricação de filmes, compensando a dificuldade do processamento (COUTINHO *et al.*, 2003). A cristalinidade do PELBD, apesar de ser muito menor que a do PEAD, é maior que a do PEBD.

Esse estudo está sendo realizado com base no polietileno linear de baixa densidade, sendo ele produzido por catalisador metalocênico. O polietileno linear de baixa densidade metalocênico (mLLDPE ou mPELBD) possui estrutura mais ordenada do que o polietileno

produzido por catalisador Ziegler-Natta, devido à presença do catalisador à base de Zircônio. Trata-se de uma tecnologia de catalisadores para produção de poliolefinas, usadas na fabricação de filmes. O principal diferencial é que, dependendo da aplicação, pode ser usado na forma pura, dispensando outros tipos de polietilenos. Este processo oferece flexibilidade e soldabilidade, maior transparência e superior desempenho mecânico, se comparado a outros filmes produzidos por diferentes tipos de polietilenos (SILVA, 2012). Os catalisadores metalocênicos são mais ativos e específicos, produzindo polímeros com propriedades especiais, sendo capazes de atuar no controle da microestrutura do polímero, como na distribuição de massa molar e tamanho das ramificações (OLIVEIRA, 2011). São considerados a mais importante descoberta em catalisadores desde o surgimento do sistema Ziegler-Natta. Na verdade, os sistemas metalocênicos são considerados catalisadores de sítio único, ou seja, os sítios ativos são equivalentes em reatividade, permitindo o maior controle das propriedades físicas do produto. Catalisadores metalocênicos são constituídos por um átomo metálico (titânio, zircônio ou háfnio) atacado por ligantes (alquil ou haletos). A polimerização por coordenação que ocorre no sítio ativo do catalisador metalocênico é similar à reação que ocorre no sítio ativo de um catalisador Ziegler-Natta (SALAU, 2004).

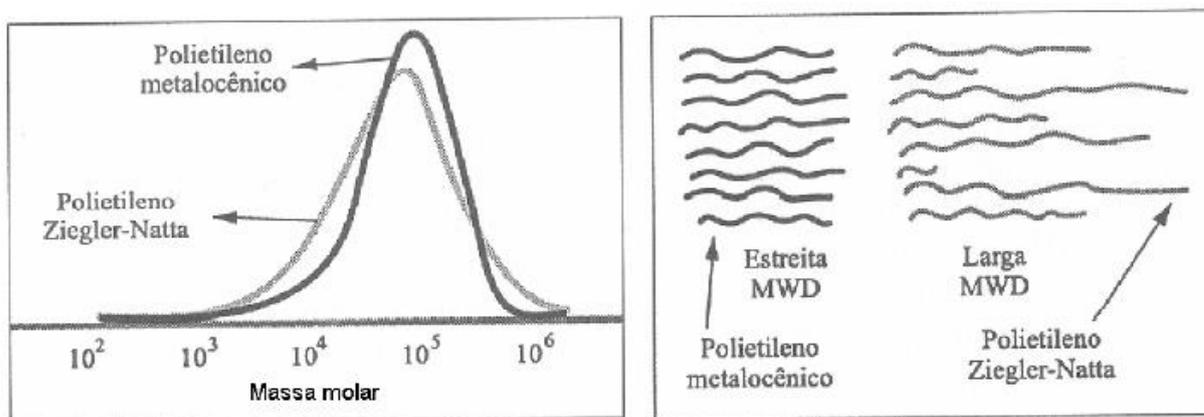
As diferenças básicas entre o polímero produzido com catalisador Ziegler-Natta e o metalocênico convencional são a distribuição das ramificações curtas e o tamanho da cadeia principal. As cadeias de um polímero obtido a partir de catalisadores Ziegler-Natta não se distribuem de forma homogênea no polímero. Já o metalocênico distribui as cadeias de forma homogênea, o que pode causar um problema de processamento.

O processamento de polímeros é fortemente influenciado pela distribuição de massa molar. Isso ocorre porque cadeias com baixa massa molar ajudam a processar cadeias com alta massa molar, funcionando como plastificante e facilitando o fluxo, resultando em um polímero de larga distribuição de massa molar. Assim, quando as cadeias possuem distribuição de massa molar de mesma magnitude, existe uma dificuldade no processamento (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PELBD produzido pelo catalisador Ziegler-Natta possui cadeias com características pequenas, médias e grandes (Figura 2), tornando-se um material com baixas propriedades mecânicas, com distribuição de massa molar larga e de fácil processamento. O polímero obtido com metaloceno convencional possui estrutura mais ordenada que o polietileno produzido pelo catalisador Ziegler-Natta. Suas cadeias com ramificações curtas possuem tamanhos iguais (Figura 2), influenciando na morfologia, nas propriedades mecânicas do

polímero e na distribuição de massa molar que se torna estreita. No entanto, essa organização das cadeias torna difícil o processamento desse polímero (COUTINHO *et al.*, 2003).

Figura 2 - Comparação entre a curva de distribuição de massa molar (MWD) de polietilenos produzidos por catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta.



Fonte: COUTINHO *et al.*, 2003.

Com a intenção de facilitar o processamento do polímero sintetizado pelo catalisador metalocênico convencional e produzir um polímero com melhores características, os produtores criaram o catalisador metalocênico de fácil processamento.

Podem ser observados dois tipos diferentes de polietilenos lineares de baixa densidade produzidos com catalisadores metalocênicos. O Flexus 9211, produzido por um catalisador metalocênico convencional, resultando em uma estrutura linear com ramificações curtas. Apresenta excelente resistência ao impacto e à perfuração, além do desempenho de selagem diferente em relação aos PELBD's convencionais (BRASKEM a, 2019). E o MF 1806S3, produzido por catalisador metalocênico de fácil processamento (*easy processing*), resultando em uma estrutura com ramificações curtas e longas. Um copolímero de boa resistência ao rasgo e selagem superior em relação aos PELBD's convencionais (BRASKEM b, 2019).

Uma das tecnologias de produção de polietilenos é o processo UNIPOL, que ocorre em fase gasosa. O processo UNIPOL utiliza catalisadores da família EXXPOL, que são catalisadores metalocênicos, a qual oferece um design avançado de produto.

Mundialmente, através do processo UNIPOL, são produzidos polímeros do mesmo tipo que o MF 1806S3. Estes produtos têm como características intrínsecas a facilidade de extrusão do PEBD e as elevadas propriedades mecânicas dos filmes do PELBD. Essa tecnologia combina melhorias na catálise, na polimerização em fase gasosa e no controle da

estrutura molecular. Com esta tecnologia, é possível obter um controle mais preciso da massa molar (MW), da distribuição de massa molar (MWD), da frequência de ramificação e da distribuição de frequência de ramificação, que significam o quanto a α -olefina será inserida na estrutura e a frequência com que será repetida (FISHBERG *et al.*, 1998). O objetivo do processo UNIPOL com o uso de catalisadores da família EXXPOL é desenvolver um produto com propriedades que o permitam ser processado em uma extrusora convencional de PEBD e fornecer filmes com propriedades iguais ao PEBD e misturas de PEBD e PELBD com melhor processabilidade e desempenho (FISHBERG *et al.*, 1998).

Os catalisadores EXXPOL e o processo UNIPOL pertencem à empresa UNIVATION Technologies e seus produtos de PE podem ser divididos em três tipos diferentes, cada um deles com características moleculares específicas, as quais dão ao produto um saldo de processabilidade e desempenho superior ao filme de PEBD:

- Tipo I: PELBD com desempenho melhorado, são resinas com estreita distribuição de massa molar (MWD), estreita distribuição de composição (CD) e ramificação de cadeia curta (FISHBERG *et al.*, 1998). Estas são características do PELBD metalocênico Flexus 9211.
- Tipo II: PELBD de fácil processamento (*easy processing*), possuem distribuição de massa molar mais larga, quando comparada com polímeros do tipo I; estreita distribuição de composição, com ramificações curtas e poucas ramificações de cadeia longa (FISHBERG *et al.*, 1998). Com isso, perde um pouco em propriedades mecânicas, mas se torna um material melhor quando comparado a um PELBD produzido por Ziegler-Natta ou a um PEBD, além de possuir melhor processabilidade do que polímero metalocênico convencional. Esse tipo de polímero pode ser comparado ao MF 1806S3 utilizado neste trabalho.
- Tipo III: PEBD com aprimoramento de resistência mecânica, são resinas possuem MWD de estreita para larga, com estreita distribuição de composição e níveis controlados de ramificações longas (FISHBERG *et al.*, 1998).

Alguns processadores desejaram materiais de fácil processamento e propriedades balanceadas que substituíssem as misturas de PELBD/PEBD em processabilidade, mas com melhores propriedades de filme. Para atender a essas necessidades, a Univation desenvolveu o

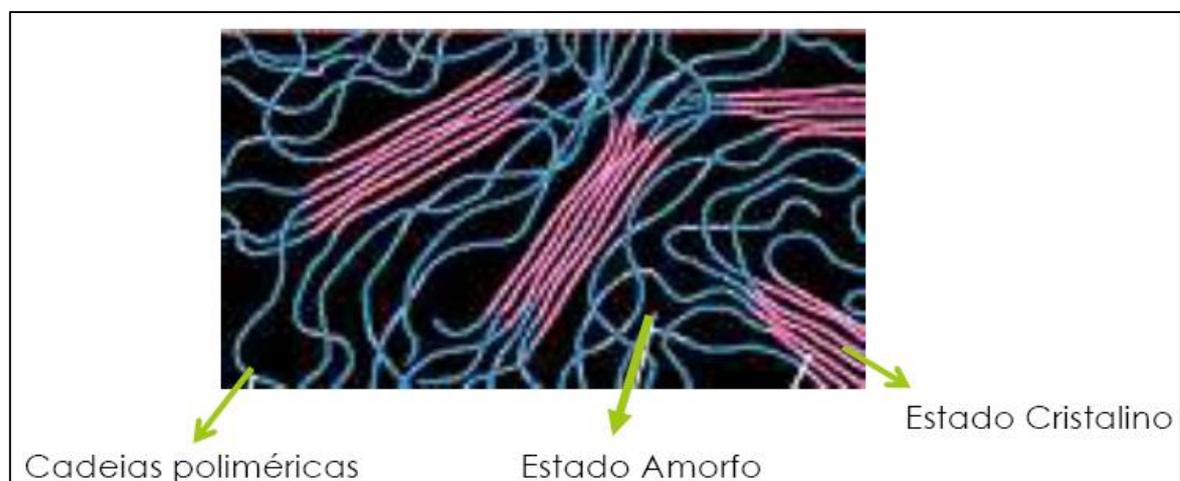
mPELBD (Tipo II) que oferece melhor resistência à tração e desgaste do que as misturas de PEBD/PELBD, tendo equivalente processabilidade (FISHBERG *et al.*, 1998).

1.2 Fase cristalina dos polímeros

A mobilidade de uma cadeia polimérica é função da agitação dos átomos nas moléculas e proporcional à variação de temperatura, capaz de determinar as características físicas do produto. O conhecimento das características físico químicas de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico: normalmente, o polímero é processado em temperaturas altas e é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. A variabilidade de comportamento que um polímero pode apresentar é uma característica sabiamente usada na indústria para a seleção do melhor material para uma determinada aplicação (CANEVAROLO, 2006).

Materiais poliméricos totalmente cristalinos são muito raros, sendo assim, a maioria dos termoplásticos são classificados como semicristalinos. A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias estão empacotadas e podem constituir de duas fases: amorfa e cristalina (Figura 3). A fase cristalina possui um arranjo de moléculas ordenado e repetitivo, formando um reticulado. Na fase amorfa, as moléculas se encontram de forma desordenada.

Figura 3 - Fases de um polímero semicristalino



Fonte: DALMOLIN, 2016a.

O polímero amorfo é isotrópico (as propriedades independem da direção em que são medidas) e transparente à luz visível. No estado fundido se assemelha a líquidos altamente viscosos e, no estado sólido, são semelhantes a vidros. Ao aquecer um polímero amorfo, ocorre uma transição, a partir da temperatura de transição vítrea (T_g) (“g” do inglês “*glass*”), do estado vítreo para o estado borrachoso (DALMOLIN, 2016a). A temperatura de transição vítrea não é uma grandeza termodinâmica, como as temperaturas de fusão e de ebulição. Quanto mais lento for um processo de resfriamento, mais baixa será a temperatura de transição vítrea. A T_g é uma característica importante de uma fase amorfa dentro de um material parcialmente cristalino, mas não é necessariamente uma constante e pode variar em uma faixa (PADILHA, 2000).

No estado semicristalino, segmentos de moléculas conseguem empacotar-se de forma regular formando regiões cristalinas com propriedades diferentes da região amorfa. O polímero semicristalino é anisotrópico (as propriedades dependem da direção em que são medidas) e opaco, devido à presença de regiões cristalinas. Além disso, são menos quebradiços, menos permeáveis e menos solúveis.

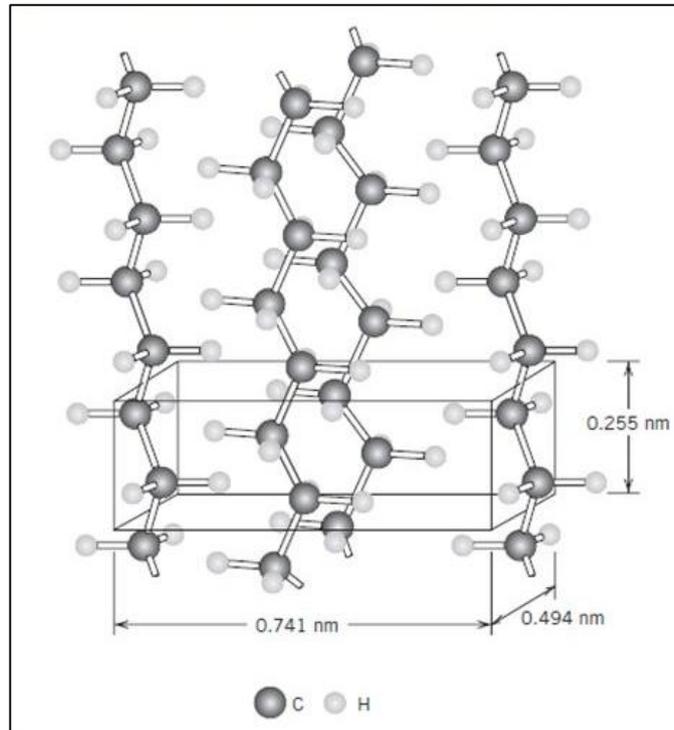
O polímero semicristalino, ao ser aquecido até a temperatura de fusão (T_m), sofre transição da fase cristalina para o estado fundido, tornando o material viscoso (DALMOLIN, 2016a). A T_m é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos (“m” do inglês “*melt*”). A energia do sistema vence as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina destruindo a estrutura regular de empacotamento e ocorre alteração do estado borrachoso para viscoso (CANEVAROLO, 2006). A fase amorfa sofre transição do estado vítreo para o viscoso, quando o polímero semicristalino é aquecido.

Se durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir do estado fundido a temperatura for reduzida suficientemente para ocorrer a organização de cadeias moleculares, temperatura de cristalização (T_c), a massa polimérica fundida relativa à fase cristalina, passará para o estado cristalino (DALMOLIN, 2016b e CANEVAROLO, 2006). E, a massa fundida relativa à fase amorfa, passará para o estado vítreo. Os polímeros semicristalinos também apresentam a temperatura de transição vítrea (T_g), pois apresentam a fase amorfa.

A cristalinidade em polímeros ocorre através do empacotamento de cadeias moleculares produzindo um arranjo atômico ordenado. O estado cristalino em materiais poliméricos envolve moléculas, o que torna os arranjos atômicos mais complexos. As estruturas cristalinas podem ser especificadas em termo de células unitárias, as quais geralmente são complexas. Por exemplo, a Figura 4 mostra a célula unitária do polietileno de

geometria ortorrômbica e sua relação com a estrutura molecular da cadeia (CALLISTER, 2008).

Figura 4 - Arranjo das cadeias moleculares em uma célula unitária para polietileno.



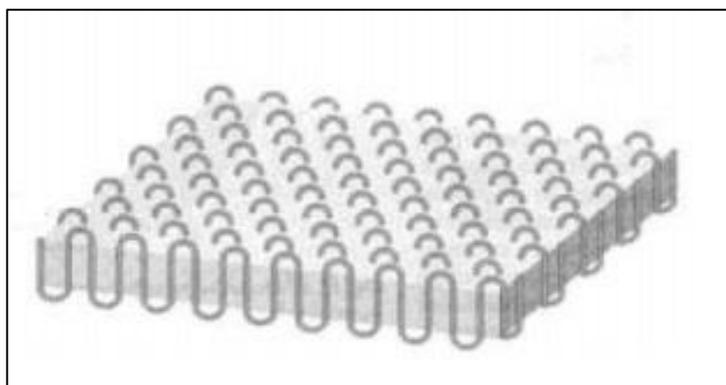
Fonte: CALLISTER, 2008.

Devido ao seu tamanho e complexidade, as moléculas dos polímeros são semicristalinas. Qualquer desordem na cadeia torna a região amorfa, o que é comum devido aos enovelamentos da cadeia (CALLISTER, 2008).

A cristalização de polímeros é um assunto muito estudado devido à sua influência nos diversos modelos que descrevem o comportamento de cristalização de moléculas de cadeias longas. As primeiras cristalizações foram realizadas com monocristais em sistemas muito diluídos (<0,01 % em massa). Nesses sistemas, as cadeias longas cristalizam formando monocristais lamelares. Uma vez que a espessura dos cristais lamelares é muito menor do que o comprimento de uma cadeia estendida, foi proposto que as cadeias deveriam dobrar para trás e para frente formando cristais lamelares de cadeias dobradas (Figura 5). Estudos demonstraram que a temperatura de cristalização, mais especificamente a taxa de resfriamento, influencia na determinação da espessura lamelar dos monocristais cristalizados. Além disso, a temperatura de fusão dos monocristais é fortemente dependente da espessura

lamelar, devido ao pequeno comprimento dos cristais na direção da cadeia relacionada com a área de superfície relativamente grande em comparação ao volume dos cristais (REITER e SOMMER, 2003b).

Figura 5 - Estrutura da cadeia dobrada para um cristalito polimérico em forma de placa.



Fonte: CALLISTER, 2008.

Foram realizados também estudos sobre cristalização a partir de soluções diluídas envolvendo estreitas frações de massa molar. Com isso, observou-se que a cristalização de polímeros é um processo controlado de nucleação. Teorias clássicas, como a de Frank & Tosi, sobre cristalização de substâncias de baixa massa molar foram adotadas para descrever a cristalização polimérica, levando em conta o processo de crescimento cristalino depois da formação de núcleos, parâmetros termodinâmicos (como resfriamento) e características cinéticas relativas à nucleação (REITER e SOMMER, 2003b).

A teoria de Frank, por exemplo, propôs utilizar o deslocamento em forma de parafuso para o crescimento cristalino em geral, com o objetivo de explicar características morfológicas como plataformas na cristalização de polímeros. Características semelhantes à estrutura restrita que resulta na superfície lamelar que causa deslocamentos em polímeros.

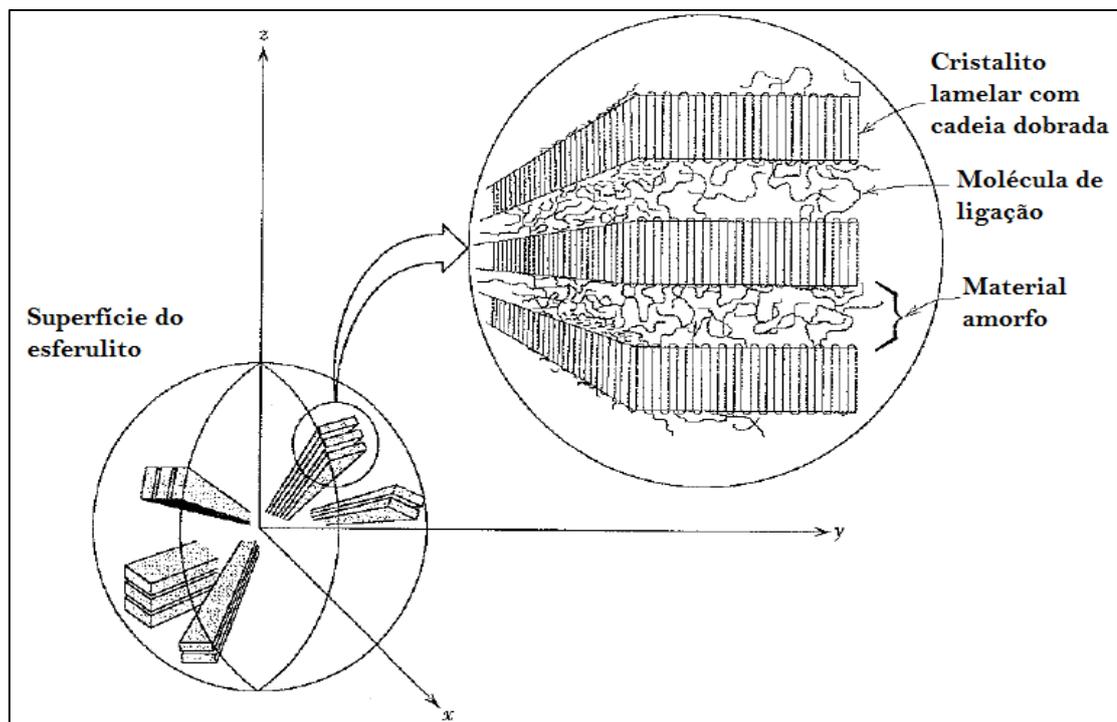
As teorias mencionadas anteriormente foram baseadas em estudos experimentais de cristalização de polietilenos lineares em solução. A cristalização a partir do estado fundido é um fenômeno mais complexo, pois as cadeias poliméricas são enoveladas dificultando o seu dobramento durante o processo de nucleação e cristalização (REITER e SOMMER, 2003b).

A cristalização a partir do estado fundido do polímero resulta na formação de cristais esféricos agregados, os chamados esferulitos. A origem do crescimento dos esferulitos incluindo a nucleação, o crescimento como estruturas no início com subsequente ramificação

e o desenvolvimento de agregados de cristais esféricos são fenômenos ainda não muito bem compreendido, apesar de muitos estudos (REITER e SOMMER, 2003b).

O esferulito consiste em um agregado de cristalitos com cadeias dobradas e com o formato de uma fita (lamela) que se estendem do centro para fora. Os polietilenos formam esferulitos quando cristalizados a partir do estado fundido. A Figura 6 mostra a estrutura de um esferulito com cristais lamelares individuais com cadeias dobradas, separados por material amorfo (CALLISTER, 2008).

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito.



Fonte: CALLISTER, 2008.

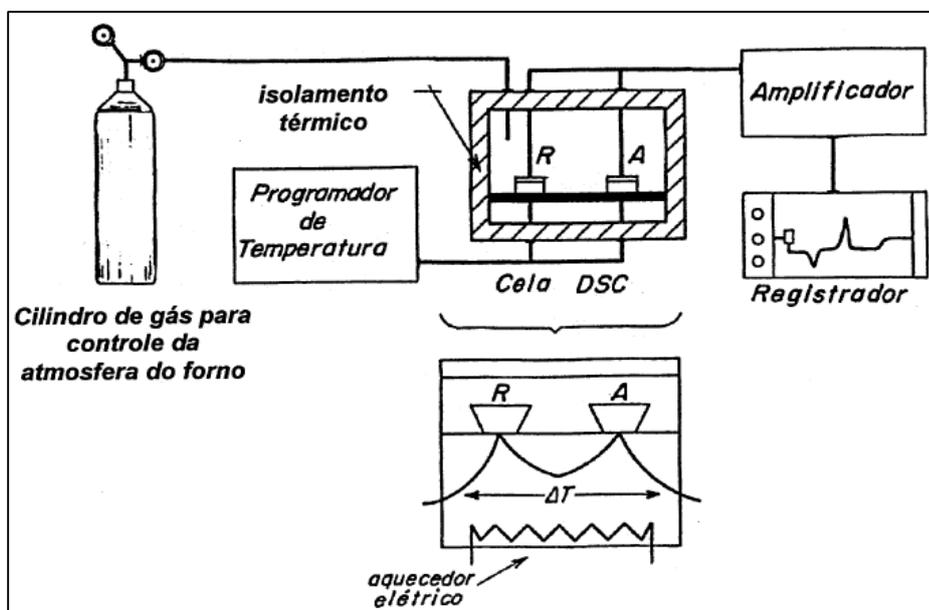
Para preencher a lacuna entre o crescimento de monocristais (cristalização a partir de solução) e crescimento em estruturas esferulíticas (crescimento a partir do estado fundido), os estudos da cristalização em polietileno linear em elevadas pressões e temperaturas são de extrema importância, uma vez que monocristais podem ser originados diretamente na massa fundida e seu crescimento pode ser estudado no local e pode ser comparado com a nucleação e crescimento dos esferulitos em pressão ambiente (REITER e SOMMER, 2003b).

1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Através da análise térmica, é possível avaliar propriedades físicas de um material em relação a uma variação controlada de temperatura. As técnicas de análise térmica podem ser aplicadas a uma grande variedade de materiais e em vários estudos. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência (BERNAL *et al.*, 2002).

O equipamento consiste essencialmente de uma célula de medida na qual são colocados a amostra e um material de referência, meios de controle da temperatura da célula e demais instrumentos de controle e medida. A calorimetria exploratória diferencial é um tipo de análise térmica que consiste na medição da transferência de calor para a amostra. Uma pequena quantidade de amostra é colocada em cápsula e submetida a um programa de aquecimento e resfriamento controlado, geralmente em atmosfera de nitrogênio, argônio ou outro gás inerte (Figura 7) (BERNAL *et al.*, 2002).

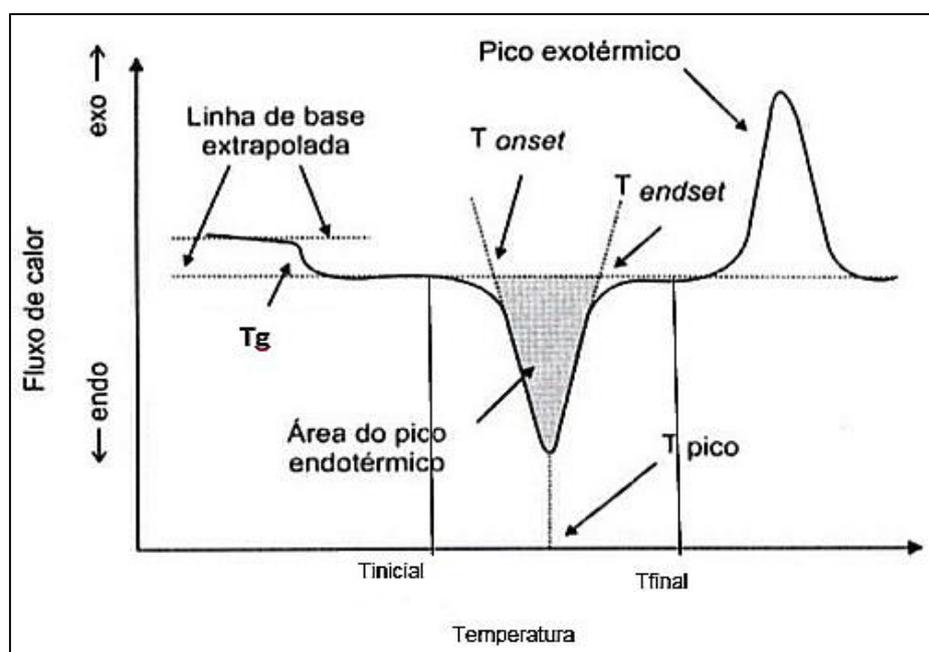
Figura 7 - Esquema de um equipamento genérico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) com fluxo de calor.



Fonte: BERNAL *et al.*, 2002

Através dessa análise é possível obter características da amostra como temperaturas de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de cristalização (ΔH_c) e entalpia de fusão (ΔH_m), conforme mostra a Figura 8, além de valores específicos para os modelos cinéticos escolhidos. É possível ainda, calcular o grau de cristalinidade (X_c) de uma amostra a partir do calor de fusão. A fusão é uma característica dos polímeros semicristalinos, sendo o ponto de fusão a temperatura a partir da qual a cristalinidade desaparece totalmente (CASTRO *et al.*, 2019).

Figura 8 - Características da amostra através da análise de DSC.



Fonte: CASTRO *et al.*, 2019.

A técnica de DSC é muito empregada para a determinação das transições térmicas de polímeros, como descrito anteriormente. Além disso, é usada para obter a cinética de cristalização de polímeros, tanto isotérmica como não isotérmica.

1.4 Cinética de Cristalização

A cristalização é o processo através do qual estruturas ordenadas são produzidas a partir de fases desordenadas, geralmente por meio de fusão ou soluções diluídas (PATEL, 2012). O processo de cristalização de um polímero é acompanhado pela liberação de calor

latente, que gera um pico exotérmico. Os principais fatores que influenciam nesse processo são a massa molar e a taxa de resfriamento.

No processamento de polímeros semicristalinos, um aspecto importante para desenvolvimento de programas de simulação é a incorporação do processo de cristalização ao modelo. Isso permite a obtenção dos parâmetros que descrevem a cristalização do polímero em condições próximas ao processamento real (CARVALHO e BRETAS, 2006).

O polietileno é um polímero que, por ser semicristalino, exige um melhor entendimento sobre o seu processo de cristalização, sendo essa a fase de transição mais importante dos processos de fabricação desse material. A cinética de cristalização e o grau de cristalinidade resultante são parâmetros muito importantes para processamento e propriedades dos polietilenos produzidos. Modelos matemáticos podem prever o desenvolvimento de cristalinidade utilizando a cinética de cristalização, não isotérmica ou isotérmica, e a taxa de cristalização dados como função da temperatura e orientação molecular (PATEL, 2012).

Em polímeros com alguma regularidade estrutural a cristalização se inicia com o processo de nucleação, quando ocorre o surgimento dos núcleos iniciais. A partir desses núcleos dá-se o crescimento com a formação dos cristais. Em escala industrial, a cristalização de polímeros se dá com um gradiente de temperatura, normalmente através da solidificação do material a partir do fundido.

A nucleação é o processo pelo qual uma nova fase é iniciada dentro de uma fase existente, sendo um núcleo uma entidade estrutural pequena da nova fase. Os núcleos podem formar-se homoganeamente na fase existente por meio de grupos moleculares. E, o processo de nucleação também pode formar-se pela presença de heterogeneidades, onde os núcleos surgem em partículas estranhas, paredes ou cavidades, bem como nas superfícies de cristais já existentes. Na nucleação homogênea, núcleos de tamanho crítico são formados por flutuações estatísticas no fundido. No entanto, o processo de nucleação heterogênea é o tipo mais comum encontrado (MANDELKERN, 2004).

Durante o processo de nucleação, para que haja estabilidade e crescimento do núcleo, é necessário que um número suficiente de cadeias próximas se organize, gerando um embrião. Este é representado por um raio mínimo (raio crítico), em que valores abaixo deste geram energias livres positivas, que na tentativa de redução diminuem raio do embrião, provocando seu desaparecimento. Aqueles que aparecem com o raio acima do valor crítico podem reduzir a energia livre, aumentando seu raio, levando ao crescimento. Núcleos com raios acima do raio crítico são estáveis e crescem gerando cristais. Isso indica que é necessário um número

mínimo crítico de cadeias para que o embrião sobreviva, se transforme em núcleo e cresça (CANEVAROLO, 2006).

Dois diferentes processos de crescimento de nucleação poderiam ser operativos: a primária e a secundária. A nucleação primária é uma iniciação requerida da cristalização. Existem vários mecanismos de crescimento diferentes que incluem crescimento por deslocamento de parafuso, crescimento em uma superfície atômica áspera e crescimento por nucleação. A nucleação secundária trata-se do crescimento por nucleação e é importante para as taxas de crescimento dos esferulitos, podendo diferir do primário.

O processo de cristalização de alguns tipos de polímeros se inicia quando for aquecido, a partir do estado amorfo, a temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Com isso, as moléculas têm energia cinética necessária para dar início ao movimento molecular. A temperatura de cristalização, para esses polímeros, situa-se abaixo da temperatura de fusão (T_m) e acima da T_g , e o processo ocorre mais facilmente quanto menor for a massa molar do material (BRITO, 2010). No entanto, esse não é o caso do polietileno, que se cristaliza durante o processo de resfriamento, com um pico de temperatura (T_c) na qual ocorre a cristalização da maior parte do material.

Como já visto, o conhecimento do comportamento térmico dos materiais é importante para controlar a estrutura e suas propriedades. Existem várias técnicas as quais têm sido utilizadas para analisar a cristalinidade de polímeros a partir do estado fundido, entre elas a Difração de Raios-X de Baixo Ângulo (SAXS) e a Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) (REITER e SOMMER, 2003a), técnicas de espalhamento utilizadas para analisar a forma e tamanho de partículas, através da forma como a radiação é espalhada pelo objeto. A radiação é emitida da fonte, paralelamente incidindo sobre a amostra, onde ocorre o espalhamento que será coletado pelo detector. WAXS é a mesma técnica que a SAXS, a diferença é apenas a distância mais curta a partir da amostra para o detector, observando-se a difração máxima para ângulos largos, causada por estruturas nanométricas. Além desses, existe a calorimetria exploratória diferencial (DSC) que, como já mencionado, mede as propriedades através do fluxo de energia, sendo a mais comum e a mais utilizada.

Como dito anteriormente, a cristalização pode ser facilmente observada por DSC, como um pico exotérmico (BRITO, 2010). A temperatura de cristalização ocorre normalmente no resfriamento, sendo a faixa de temperatura em que acontece a formação de cristalitos ou organização das cadeias. Esse processo pode ocorrer de duas formas:

- Isotérmica: quando a temperatura é rapidamente diminuída até um dado valor e mantida constante durante a cristalização;
- Não isotérmica: quando a temperatura é reduzida de forma contínua, à taxa constante, e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura.

1.4.1 Cinética de cristalização isotérmica

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que ocorra a ordenação de cadeias, permitindo a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela), como visto anteriormente. A formação de uma fase cristalina no interior de um material fundido à temperatura constante é chamada de cristalização isotérmica. Neste processo de cristalização, a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor, estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra.

O estudo da cristalização tem uma grande importância prática porque avalia as propriedades finais do polietileno semicristalino com base na cristalinidade relativa. As condições de cristalização e os mecanismos envolvidos na cristalização dos PELBD a partir do estado fundido influenciam a formação das frações cristalinas. Baseando-se nesse princípio, é possível estudá-lo através da cristalização isotérmica a partir do estado fundido utilizando-se técnica de DSC. Patsch, em seu estudo, faz uma comparação entre as técnicas de caracterização de poliolefinas destacando o fracionamento por cristalização isotérmica em DSC como uma técnica simples e poderosa na análise de ramificações em PELBD (Apud, QUENTAL *et al.*, 2005).

A cinética de cristalização isotérmica pode ser estudada através de várias teorias, como a de Kissinger e de Avrami, que serão descritas a seguir.

1.4.1.1 Teoria de Avrami

A teoria de Avrami foi desenvolvida para quantificar o processo de cristalização isotérmica de substâncias de baixa massa molar e polímeros que cristalizam de forma análoga,

formando núcleos cristalinos que desenvolvem em meio à fase amorfa. O processo é descrito pela taxa de nucleação n (núcleos por unidade de tempo e de volume de material) e pela taxa de crescimento (acréscimo do núcleo por unidade de tempo) (WELLEN, 2007). Por isso, é importante considerar a taxa de nucleação constante de núcleos que sofrem crescimento livre linearmente em 1 a 3 dimensões. Existem muitas possibilidades diferentes que podem ser consideradas, resultando em uma variedade de expressões, consideradas como sendo derivações das equações de Avrami. Vamos considerar aqui apenas a aplicação prática desta equação simples. Serão aplicados os dados experimentais obtidos com uma amostra modelo de polietileno, onde é esperada a nucleação aleatória e o crescimento de esferulitos (LORENZO *et al.*, 2007).

A Equação (1) aplicada ao método de Avrami define a variação da cristalinidade com o tempo.

$$1 - X_t = e^{-Kt^n} \quad (1)$$

Onde: X_t é a fração volumétrica de material cristalino no tempo t ;

K é uma constante de velocidade/taxa de nucleação em função da nucleação e crescimento cristalino. Avaliado como coeficiente linear/interseção da reta.

n é o expoente de Avrami e dependente do processo de nucleação e crescimento cristalino. Avaliado como coeficiente angular/inclinação da reta.

Espera-se que a teoria de Avrami forneça um bom ajuste dos dados experimentais, pelo menos na faixa de conversão até o final da cristalização primária, ou seja, até 50% do processo de cristalização. Na Equação (2), o índice Avrami pode ser considerado como uma primeira aproximação a ser composta de dois termos:

$$n = n_d + n_n \quad (2)$$

Onde: n_d representa a dimensionalidade dos cristais em crescimento a qual tem como valores os números 1, 2 ou 3, correspondentes a entidades unidimensionais, bi ou tridimensionais que são formadas. No caso dos polímeros, apenas 2 e 3 são comumente obtidos por representarem axialitos (lamelas bidimensionais) e esferulitos (lamelas radiais tridimensionais), respectivamente (LORENZO *et al.*, 2007).

n_n representa a dependência do tempo da nucleação com valores 0 ou 1, onde 0 corresponde à nucleação instantânea e 1 à nucleação esporádica (LORENZO *et al.*, 2007).

Em resumo, um polímero que é nucleado esporadicamente (em pequeno super-resfriamento) e cristaliza em uma morfologia esferulítica deve exibir um índice de Avrami de 4. Se a nucleação é instantânea (por exemplo, com um super-resfriamento muito maior), o Índice de Avrami deve ser 3. É concebível que em índices intermediários de super-resfriamento entre 3 e 4 possam ser obtidos, como tem sido comumente relatado na literatura. O mesmo pode ser aplicado à cristalização axialítica e os limites do índice Avrami seriam então 3 e 2 para cristalização esporádica e instantânea, respectivamente (LORENZO *et al.*, 2007).

A equação de Avrami pode ser linearizada e escrita como um duplo logaritmo, conforme Equação (3):

$$\log [-\ln (1 - X_t)] = \log K + n \log t \quad (3)$$

Os parâmetros n e K serão estimados através da inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\log [-\ln (1 - X_t)]$ em função de $\log t$, onde n e K correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e linear.

Algumas considerações da teoria podem não ser satisfeitas, visto que diferentes modos de nucleação podem ser observados. Mas, mesmo assim, a equação de Avrami produz informações úteis sobre a cinética de cristalização de polímeros (BRITO, 2010; WELLEN, 2007).

Tendo em vista a suposição de que a cristalização primária geralmente termina em cerca de 50% do processo de cristalização, determina-se o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), ou seja, o tempo para que 50% da amostra se cristalize, com base nos parâmetros cinéticos, conforme Equação (4):

$$t_{1/2} = \left[\frac{-\ln(1-X_t)}{K} \right]^{1/n} = \left[\frac{-\ln(0,5)}{K} \right]^{1/n} = \left[\frac{0,69315}{K} \right]^{1/n} \quad (4)$$

Segundo Skoglund *et al.* (1996), o tempo para que ocorra metade do processo de cristalização é determinado através da competição entre os processos de nucleação e mobilidade molecular. Em altas temperaturas e, conseqüentemente, resfriamento lento, o

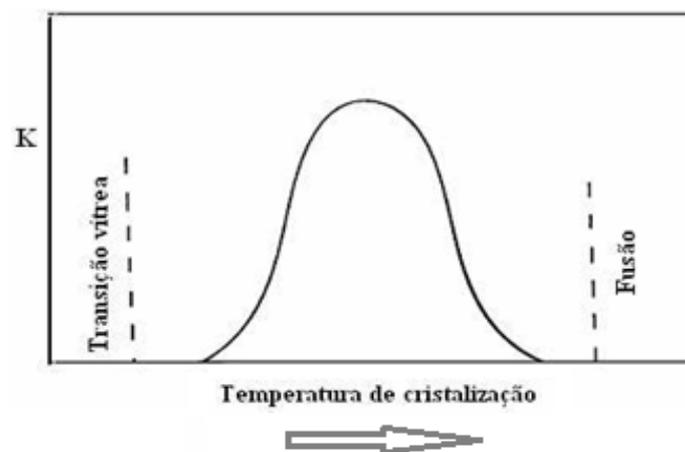
processo de nucleação é controlado pela taxa de nucleação. Já em baixas temperaturas, a mobilidade molecular controla o processo.

A constante K é sensível a temperatura de cristalização (T_c) de forma que quanto menor a T_c , maior será o valor de K , logo a relação entre K e n é dada pela Equação (5):

$$K = \frac{1}{n} / t_{0,5}^n \quad (5)$$

A taxa de nucleação e de crescimento máximo ocorrem, respectivamente, mais próximas à T_g da fase amorfa e à T_m da fase cristalina. Já a cristalização máxima ocorre entre a T_g da fase amorfa e a T_m da fase cristalina (BRITO, 2010). Em altas temperaturas e próximo ao ponto de fusão, a velocidade de cristalização é muito lenta. Quando a temperatura diminui, a velocidade aumenta de forma progressiva, chegando ao máximo e volta a diminuir quando a temperatura se afasta do máximo, conforme mostra a Figura 9 (WELLEN, 2007).

Figura 9 - Representação esquemática da velocidade de cristalização, K , em função da temperatura de cristalização.



Fonte: WELLEN, 2007.

A dependência entre a taxa de cristalização e a temperatura é determinada pela influência da nucleação e destruição dos núcleos pelo movimento térmico. Por isso, o grau de resfriamento (ΔT) tem grande importância na cinética de cristalização. Wellen (2007) e Brito (2010), descrevem que há uma temperatura ótima de cristalização, através da qual observa-se que acima dela a cristalização é limitada pela baixa nucleação e abaixo da mesma é limitada pela alta viscosidade do polímero fundido que dificulta o movimento molecular (Equação 6).

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (6)$$

Onde: T_m^0 é a temperatura de fusão de equilíbrio

T_c é a temperatura de cristalização.

Hay *et al.* (1979) avaliaram o efeito da sobreposição das frentes de cristalização, nucleação não ao acaso, mudança na densidade radial e o aparecimento de agulhas e discos entre as esferas em cristalização, nos valores n e K . Concluíram que a equação de Avrami é uma aproximação bastante razoável para polímeros, exceto quando ocorre uma mudança na densidade radial e observaram que uma mudança de 10% na densidade radial induz a um aumento em n de 3.0 para 4.5 e uma significativa diminuição em K (HAY e PRZEKOP, 1979).

A cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo de cristalização pode ser definida conforme Equação (7) (QIN, J. *et al.*, 2008):

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \quad (7)$$

Onde: dH/dt representa a variação de calor em função do tempo;

t_0 e t_∞ são o tempo de início e fim da cristalização, respectivamente.

De acordo com estudos realizados por Chiu *et al.* (2002), devido à heterogeneidade na distribuição das ramificações de cadeia curta intramolecular, o aumento da T_c causa a diminuição do calor de cristalização. Quando o experimento foi realizado com frações do PE, foi observado que quanto maior a T_c , menor a cristalinidade desenvolvida para cada fração. Logo, a taxa de T_c investigada vai depender da fração analisada. Chiu *et al.* (2002) também utilizou da teoria de Avrami para suas análises de cristalização isotérmica e observou que o tipo de nucleação era principalmente nucleação heterogênea a partir de núcleos pré-existentes, formando estruturas menos ordenadas que os esferulitos (HUANG e KAMAL, 2000). Além disso, observou que a geometria do crescimento cristalino pode ser considerada como tridimensional (CHIU *et al.*, 2002).

Vários estudos sobre cinética de cristalização isotérmica são realizados para avaliar o comportamento dos polímeros com base em alguns aspectos como: modificações estruturais,

variação da massa molar, diferentes níveis de orientações, condições de deformação e temperaturas de cristalização.

1.4.1.2 Energia de ativação para cristalização isotérmica

É considerável que a cristalização isotérmica do PELBD é um processo termicamente ativado. Desta forma, a energia de ativação (E_a) para cristalização isotérmica pode ser descrita aproximadamente pela equação de Arrhenius (Equação 8) (QIN, J. *et al*, 2008):

$$K^{1/n} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_c}\right) \quad (8)$$

Linearizando a Equação (8), obtém-se a Equação (9) (WELLEN, 2010):

$$\frac{1}{n} \ln K = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_c} \quad (9)$$

Onde: k_0 é um fator pré-exponencial independente da temperatura;
 R é a constante dos gases;
 E_a é a energia de ativação da cristalização isotérmica;
 T_c é a temperatura de cristalização em Kelvin.

A relação entre a energia de ativação e a constante dos gases (E_a/R) é determinada através da inclinação do gráfico Arrhenius de $(1/n) \ln K$ versus $1/T_c$.

De acordo com a equação de Arrhenius, o valor da constante de velocidade K aumenta com a temperatura. Isto significa que um aumento da temperatura deve produzir um aumento da velocidade da reação. Esta equação é útil por expressar a relação quantitativa entre temperatura, energia de ativação e constante de velocidade, principalmente, na determinação da energia de uma reação, partindo de medidas de velocidade a diferentes temperaturas.

1.4.2 Cinética de cristalização não isotérmica

É o estudo da cinética de cristalização em um ambiente onde a temperatura é reduzida de forma contínua e à taxa constante. E, a cristalização acontece dentro de uma faixa de temperaturas. Sendo considerado um processo de grande interesse, uma vez que os processamentos industriais geralmente ocorrem em condições não isotérmicas (WELLEN, 2007).

A forma característica da curva de cristalização não isotérmica em função da temperatura é uma consequência do crescimento de cristais, o qual diminui com o aumento da viscosidade próximo à T_g da fase amorfa e com a redução das forças termodinâmicas ao se aproximar da T_m (WELLEN, 2007).

Existem algumas teorias que possibilitam o estudo da cinética de cristalização não isotérmica. Entre elas existe a teoria de Ozawa, que será apresentada no próximo tópico.

1.4.2.1 Teoria de Ozawa

A teoria de Ozawa estuda a cinética de cristalização não isotérmica do processo de nucleação e crescimento cristalino. É uma extensão da teoria de Avrami que possui como vantagem a possibilidade de comparar os resultados dos ciclos de resfriamento com os resultados isotérmicos da equação de Avrami.

Segundo essa teoria, a cristalização deve ocorrer a uma taxa constante de variação de temperatura com o tempo $\left(\frac{dT}{dt}\right) = \text{cte}$ e os núcleos devem crescer em forma de esferulitos. A cristalização não isotérmica segue os mesmos mecanismos da técnica de Avrami para condições isotérmicas. A forma da equação de Ozawa (Equação 10) é apresentada a seguir:

$$1 - X_T = \exp\left(-\frac{K(T)}{|dT/dt|^m}\right) \quad (10)$$

Onde: $K(T)$ é a função de resfriamento da cristalização não isotérmica;

m é o expoente de Ozawa dependente do mecanismo de nucleação e crescimento;

$$(dT/dt) = C.$$

Os valores do expoente de Ozawa (m) variam de 1 a 4, dependendo se a nucleação é instantânea ou esporádica e do número de dimensões nas quais o crescimento ocorre (EDER e WLOCHOWICZ, 1983).

Aplicando o duplo logaritmo na equação de Ozawa (8), tem-se a Equação (11):

$$\ln [-\ln (1 - X_T)] = \ln \left[K(T) + m \ln \left(\frac{1}{C} \right) \right] \quad (11)$$

A teoria de Ozawa é válida quando o gráfico $\ln [-\ln (1 - X_T)]$ versus $\ln \left(\frac{1}{C} \right)$ em temperaturas constantes for uma reta, com n sendo a inclinação e $K(T)$ a interseção da reta.

Segundo Ozawa, esta teoria negligencia a cristalização secundária. Um falso valor de m pode ser obtido se for negligenciada a cristalização secundária no processo isotérmico. Mas, esse efeito não é tão sério no processo não isotérmico, uma vez que a cristalização secundária lenta, após a primária, se torna mais lenta em T mais baixas (Ozawa, 1970).

No entanto, os expoentes deduzidos da cristalização não-isotérmica não são exatos porque as temperaturas de cristalização não-isotérmica mudam continuamente, e a constante de taxa de cristalização $K(T)$ deve ser corrigida conforme o Método de Jeziorny (JEZIORNY, 1978), apresentado no tópico 1.4.2.2 deste trabalho.

Para cristalização não isotérmica a uma taxa constante de resfriamento, a cristalinidade relativa (X_T) é uma função da temperatura de cristalização. Dessa forma, a Equação (7) pode ser reescrita conforme a Equação (12) (QIN, J. *et al.*, 2008):

$$X_T = \frac{\int_0^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_0^\infty \frac{dH}{dT} dT} \quad (12)$$

Onde: T representa a temperatura de cristalização;

T_0 e T_∞ representam as temperaturas de início e final da cristalização, respectivamente.

É importante ressaltar que a teoria de Ozawa apresenta limitações relacionadas com a determinação da morfologia. Um estudo sobre a cristalização não isotérmica do PET a partir

do estado fundido, foi realizado por Sajkiewicz *et al.* (2001). Eles chegaram à conclusão que o modelo de Ozawa pode ser usado no estudo da cristalização não isotérmica do PET apenas quando baixas taxas de resfriamento forem empregadas, já que para taxas de resfriamentos superiores a 20°C/min, grandes desvios de linearidade foram observados. Eles notaram também desvios do modelo de Ozawa no início e no término do processo de cristalização não isotérmico, os quais foram atribuídos a impedimentos espaciais do crescimento esferulítico (WELLEN, 2007).

Segundo Eder e Wlochowicz (1983) a cristalização do polietileno não segue a teoria de Ozawa devido a fatores negligenciados na teoria, tal como a cristalização secundária, dependência da espessura das lamelas com a temperatura de cristalização e a variação do expoente de Avrami com a temperatura de cristalização.

Pode-se observar que a literatura apresenta exemplos nos quais a teoria de Ozawa foi utilizada. Em alguns casos, foi empregada com sucesso enquanto em outros, o comportamento inverso foi observado.

De acordo com experimentos de cristalização não isotérmica de mPE (polietileno metalocênico) realizados por Chiu *et al.* (2002), enquanto o teor de ramificações de cadeias curtas aumenta, a temperatura de pico de cristalização e a temperatura de início de cristalização diminuem durante o processo de resfriamento. As análises realizadas por ele com base na teoria de Ozawa mostraram que o expoente m de Ozawa decresce com a redução da temperatura, o que indica que as frações de mPE têm um processo de nucleação que está entre o processo de nucleação homogênea primária, onde os polímeros cristalizam de forma homogênea, com núcleos sendo formados logo acima da temperatura de transição da região metaestável, e o processo também homogêneo, com núcleos pré-existentes formados em temperaturas intermediárias, originando estruturas menos ordenadas que os esferulitos. A nucleação é seguida de um processo misto, tridimensional e bidimensional, de crescimento de cristal. O valor $K(T)$, pelo contrário, aumenta com a diminuição da temperatura. Esta tendência decrescente similar de $K(T)$ com o aumento da temperatura é sempre observada em outros polímeros. (CHIU *et al.*, 2002; HUANG e KAMAL, 2000)

Nesse trabalho, a cristalização não isotérmica de amostras de mPELBD é também estudada a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) empregando diferentes taxas de resfriamento.

1.4.2.2 Modelo de Jeziorny

Conforme relatado anteriormente, os expoentes deduzidos da cristalização não isotérmica não são exatos porque as temperaturas de cristalização mudam continuamente. Desta forma, a constante de taxa de cristalização K deve ser corrigida conforme o Modelo de Jeziorny (QIN *et al.*, 2008).

A temperatura de cristalização pode ser convertida para o tempo de cristalização t usando a Equação (13):

$$t = \frac{T_0 - T}{c} \quad (13)$$

Onde: T_0 é a temperatura de início de cristalização;

T é a temperatura em determinado tempo t ;

C é a taxa de resfriamento.

Embora o modelo de Avrami geralmente seja empregado para análises isotérmicas, a modificação sugerida pelo modelo de Jeziorny (1978) permite o uso do modelo em condições não – isotérmicas. Desta forma, a equação de Avrami (3) pode ser reescrita através da aplicação da constante de velocidade de cristalização final corrigida, K' , conforme Equação (14):

$$\log K' = \frac{\log K}{c} \quad (14)$$

Assim, é possível corrigir o fator constante de cristalização não isotérmica em função da taxa de cristalização C , obtendo análise adequada do material. Adiante será apresentado outro modelo que possibilita a análise da cinética de cristalização não isotérmica, sendo também uma fonte de comparação de resultados.

1.4.2.3 Teoria de Mo

A teoria proposta por Mo possibilita o estudo da cinética de cristalização não isotérmica. Esta teoria foi desenvolvida combinando conceitos presentes na teoria de Avrami e na teoria de Ozawa, analisadas neste trabalho.

Durante o processo de cristalização não-isotérmica, a relação entre o tempo de cristalização t e a temperatura T é dada pela Equação (13). Como o grau de cristalinidade está relacionado com a taxa de resfriamento C e com o tempo de cristalização t (ou temperatura T), a relação entre C e t pode ser construída em um determinado grau de cristalinidade (MO *et al.*, 1997). Consequentemente, uma nova equação cinética de cristalização não-isotérmica combinando a Equação (1) com a Equação (10) é derivada, conforme mostra a Equação (15):

$$\log K + n \log t = \log K(T) - m \log C \quad (15)$$

E, reescrevendo, obtém-se a Equação (16):

$$\log C = \log F(T) - a \log t \quad (16)$$

Onde: $F(T) = [K(T)/K]^{1/m}$ refere-se ao valor da taxa de resfriamento, que deve ser estabelecido no momento da cristalização quando o sistema medido atinge um certo grau de cristalinidade.

$a = n / m$, ou seja, a razão entre o expoente Avrami n e o expoente Ozawa m .

Pode ser visto que $F(T)$ tem um significado físico e prático definido, isto é, uma certa cristalinidade relativa. Um alto valor de $F(T)$ significa que uma alta taxa de resfriamento é necessária para atingir um dado X_T , em uma unidade de tempo, o que reflete a dificuldade de seu processo de cristalização (QIN, J. *et al.*, 2008). De acordo com a Equação (16), em um determinado grau de cristalinidade, a plotagem do $\log C$ x $\log t$, dará uma linha reta com o intercepto de $\log(T)$ e a inclinação de $-a$ (MO *et al.*, 1997).

A vantagem da teoria de Mo é a possibilidade de avaliar o comportamento de cristalização em determinados intervalos de cristalinidade, ao contrário da teoria de Ozawa, a qual avalia a cristalinidade em diferentes temperaturas. Durante o estudo da cristalização não isotérmica através da teoria do Ozawa dependendo das taxas de resfriamento empregadas uma

amostra pode iniciar a cristalização enquanto a outra se encontra nos últimos estágios de cristalização, o que geralmente promove desvios de linearidade devido às diferenças morfológicas encontradas em ambas as amostras (WELLEN, 2007).

Segundo QIN, J. *et al.* (2008) uma boa adequação das linhas mostra que o método descreve o processo de cristalização não-isotérmica das misturas de PP/mPELBD. Os valores de $F(T)$ aumentam com a cristalinidade relativa para a mesma mistura. Entretanto, os valores de $F(T)$ de PP são menores que os das misturas de PP/mPELBD, implicando na cristalização mais rápida do PP puro. Esta conclusão não é bem consistente com os resultados obtidos da análise de Avrami modificada, porque a adição de mPELBD baixou as temperaturas de cristalização das misturas, e a cristalização não é determinada apenas pela taxa de cristalização, mas também pela temperatura. Os valores de a são quase constantes para uma dada composição em diferentes cristalinidades relativas.

1.4.2.4 Energia de ativação para cristalização não isotérmica

Para cristalização não-isotérmica, a energia de ativação de cristalização pode ser estimada a partir da variação da temperatura de pico de cristalização T_c com taxa de resfriamento C pela abordagem de Kissinger, conforme Equação (17) (QIN, J. *et al.*, 2008):

$$\frac{d\left(\ln \frac{C}{T_c^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{Ea}{R} \quad (17)$$

Onde: R é a constante dos gases;

Ea é a energia de ativação da cristalização não isotérmica;

T_c é a temperatura de cristalização em Kelvin.

De acordo com o método de Kissinger a energia de ativação da cristalização não isotérmica pode ser determinada através do gráfico de $\ln\left(\frac{C}{T_c^2}\right)$ versus $1/T_c$, onde $\frac{Ea}{R}$ corresponde à inclinação da reta.

Segundo QIN, J. *et al.* (2008), as faixas de valores de Ea para misturas de PP/mPELBD(20%) e PP/mPELBD(40%) estão próximas uma da outra, mostrando a

abordagem de Kissinger e a equação de Arrhenius têm o mesmo efeito na avaliação dos valores de E_a .

1.5 Múltiplas extrusões – reciclagem mecânica do polímero

Os polietilenos são classificados como termoplásticos (do grego, plastikos, que significa material adequado à moldagem). Os termoplásticos são moldáveis a quente e possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma larga faixa de aplicações. Devido a estas propriedades o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Os PEs são materiais produzidos em escala global os quais estão presentes no nosso dia a dia. Para reciclagem desse polímero, torna-se necessário entender as condições de processamento, reprocessamento e conservação das suas propriedades. Uma vez que as condições de processamento podem influenciar no tipo e na orientação das cadeias moleculares, nas propriedades finais e, conseqüentemente, na reutilização do material reciclado.

Existem metodologias diferentes de reciclagem de polímeros as quais podem ser classificadas em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais em produtos com características equivalentes aos produtos originais produzidos por polímeros virgens, como as aparas que são introduzidas novamente no processamento. A reciclagem secundária é a conversão dos resíduos poliméricos sólidos urbanos, através de um processamento, em produtos com menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, como a reciclagem de polipropileno (PP) para obter sacos plásticos. Essas duas são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, sendo que a primeira utiliza polímero pós-industrial e a segunda, pós-consumo. A reciclagem terciária ou química é o processo de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. A reciclagem quaternária ou energética é o processo de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

A reciclagem mecânica faz parte da categoria de reciclagem primária e/ou secundária e consiste na conversão de descartados plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos

que são reutilizados como matéria prima para a produção de novos produtos. Pode ser realizada através do reprocessamento por extrusão, o qual permite melhor homogeneidade da massa plástica, entre outros métodos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; OLIVEIRA, 2010). Durante o procedimento são necessárias algumas etapas, como: 1) separação do resíduo, para eliminar impurezas e separar os diferentes tipos de polímeros; 2) moagem, onde o material passa por moinhos de facas rotativas e peneiradores para receberem o formato de pellets; 3) lavagem, em solvente adequado para cada tipo de polímero; 4) secagem, para que o polímero não sofra alterações químicas durante o processamento; 5) reprocessamento e transformação em produto acabado (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

O processo de extrusão é normalmente utilizado na reciclagem de polímeros por permitir uma melhor homogeneização da mistura. O polímero reciclado é heterogêneo devido à degradação por cisalhamento, termo oxidativa e por hidrólise, sofrida durante as etapas de processamento. Essa heterogeneidade causa alterações nas propriedades do produto acabado. Em muitos casos ocorre uma polidispersão do tamanho das cadeias, o que afeta algumas propriedades, como aparência e características mecânicas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Alguns estudos mostram que existe um limite no qual as propriedades do polímero são mantidas quando se trata do processo de reciclagem mecânica por extrusão (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Para reduzir esse problema, é preciso eliminar a maior quantidade possível de resíduos, além de realizar plastificação eficiente da mistura. No caso do processamento por extrusão, é importante utilizar um desenho específico de rosca, a qual promove uma plastificação eficiente, reduzindo a degradação do polímero durante o processamento.

Os materiais utilizados neste trabalho, para avaliar a cinética de cristalização, passaram por um processo de reciclagem mecânica de múltiplas extrusões. Foram realizados cinco ciclos de processamento, todos em extrusora dupla rosca, com o objetivo de caracterizar as propriedades físico-químicas das misturas, antes e após processamento, para posteriores análises térmicas e avaliação do efeito das ramificações longas e da degradação termo oxidativa.

1.5.1 Degradação de polímeros

A degradação do polímero é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse do material ou de um composto polimérico, como flexibilidade, resistência

mecânica, dureza, aspecto visual, etc. Essas reações químicas podem ser intra ou intermolecular. Pode ser um processo de cisão de ligações químicas, reticulação, oxidação ou despolimerização. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso.

O tipo de polímero e a sua forma de polimerização irão influenciar na estabilidade do material e a sua suscetibilidade para reações de degradação. Na polimerização, o tipo de grupo químico ou resíduo que permanece na cadeia polimérica pode atuar como ligação fraca facilitando a degradação térmica (DE PAOLI, 2008). Durante a polimerização do PELBD, são produzidas ligações laterais como resultado das reações de transferência intramolecular de hidrogênio, gerando ramificações curtas. Essas ramificações, quando presentes na cadeia molecular de forma lateral devem ser dispostas regularmente e simetricamente, pois esta estereoregularidade é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade, aumentando as forças intermoleculares e evitando a degradação polimérica. Caso contrário, essas ramificações podem gerar menor teor de ligações C-H (carbono-hidrogênio) para um carbono e, conseqüentemente, mais radicais livres na cadeia, facilitando o processo de degradação.

Qualquer que seja a forma de degradação, a iniciação estará sempre relacionada com o fornecimento de energia para o rompimento de uma ligação química covalente. Este rompimento vai gerar espécies reativas, geralmente radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo. Essa iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica (cisalhamento), ataque químico, etc. A cisão de ligações ocorre quando a energia fornecida na ligação química for maior que a energia de ligação (DE PAOLI, 2008).

A termólise consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia de ligação dependerá do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos na polimerização, etc. Dependendo da forma como essa energia se propaga na cadeia, podendo ocorrer até à temperatura ambiente (DE PAOLI, 2008).

A cisão mecânica de ligações químicas pode ocorrer em polímeros quando esses são submetidos a esforços de cisalhamento. No caso da poliolefina, que são obtidas por processos de polimerização por reação de adição, a quebra de ligação química corresponde à quebra de ligação C-C, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para polímeros obtidos por reação de condensação, a cisão da cadeia principal pode ocorrer principalmente por hidrólise, que consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes

(DE PAOLI, 2008). Após a formação de radicais livres, pode haver uma recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. No caso da recombinação intramolecular, ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na combinação intermolecular têm-se a reticulação. A reticulação é mais observada e causa ganho de massa molar média (DE PAOLI, 2008).

A oxidação de polímeros é um processo auto catalítico que ocorre em três etapas. Pode ocorrer a partir de defeitos ou contaminações na cadeia polimérica gerados pela polimerização. Inicia-se a partir da reação de um radical alquila com O_2 , formando o primeiro radical peroxila. Esse radical reagirá com outra cadeia, abstraindo o hidrogênio e formando um novo macroradical alquila. Em seguida, pode ocorrer a recombinação de dois radicais livres ou dois radicais peroxila com a molécula de água formando um grupo álcool terminal hidroperóxido (DE PAOLI, 2008).

A despolimerização ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. É o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero. A cisão aleatória das ligações C-C ocorre em altas temperaturas e no estado fundido, como em processamentos, por exemplo, formando radicais livres e monômero (DE PAOLI, 2008).

Todo polímero passa por algum tipo de processamento para chegar ao formato final. Durante esse processo ele está sujeito a ação de temperatura, pressão, esforço de cisalhamento e menor ou maior exposição a oxigênio. Esses efeitos de processo são responsáveis por iniciar as reações de degradação. Neste trabalho será abordado, de forma mais específica, os efeitos da degradação durante o processo de extrusão, conhecido como degradação termo mecânica, e devido à exposição ao ultravioleta (UV), ou degradação termo-oxidativa, aos quais o material utilizado neste trabalho foi exposto.

Durante o processo de extrusão, o polietileno de baixa densidade pode sofrer degradação por efeito de aquecimento e cisalhamento dentro do canhão ou no picotador. Isso ocorre porque o processamento em altas temperaturas causa a degradação térmica do material. E a influência das tensões e deformações mecânicas causa a degradação mecânica do polímero. Já a degradação por radiação ocorre porque, quando se expõe o polímero à radiação ultravioleta, o mesmo absorve a radiação e induz a reações químicas (DILARA e BRIASSOULIS, 2000).

A degradação térmica de polímeros é um estudo comum em análises térmicas, principalmente com relação à cinética de degradação em atmosfera inerte ou oxidativa. As análises cinéticas mostram o mecanismo de degradação de polímeros e sua estabilidade térmica. Moléculas de polímeros são estáveis apenas abaixo de uma temperatura aproximada

de 100 a 200°C. Em temperaturas acima da temperatura crítica (400-600°C), pode ocorrer deterioração da estrutura do polímero e de suas propriedades, devido ao fornecimento de energia suficiente para quebra de ligações e rápida cisão de cadeias. O polietileno é estável até aproximadamente 100°C, em atmosfera inerte, por isso, despolimerização devido ao tratamento térmico de polietileno ocorre apenas para efeitos negligenciáveis. No entanto, as temperaturas elevadas podem aumentar de modo significativo a taxa de várias reações químicas, tais como oxidação, e levar de maneira indireta a degradação do polímero (DILARA e BRIASSOULIS, 2000).

A degradação mecânica compreende os campos de fratura e mudanças químicas ocorridas devido a tensões mecânicas. Na degradação mecânica de macromoléculas radicais livres são produzidos por ruptura de ligações químicas durante a submissão a temperaturas. A ruptura das ligações depende da energia elástica que a molécula é capaz de armazenar e do tempo que fica sob tensão. No entanto, a cisão de cadeia ainda é um processo raro quando comparado com outros processos de dissipação de energia. Por exemplo, quando comparado aos processos não químicos, que incluem o deslizamento de cadeias, as mudanças na conformação das cadeias e na cristalinidade.

Os polietilenos não possuem fortes ligações entre cadeias, permitindo o deslizamento de cadeias e menor ocorrência de cisão de ligações. Porém, os polietilenos de baixa densidade ainda sofrem degradação quando submetidos à carga mecânica. Através de estudos, o aumento da degradação também foi observado em PEBD sob tensão, mas esse processo não pode ser explicado por mudanças no grau de cristalinidade, orientação ou mobilidade da cadeia. A taxa de oxidação diminuiu com o aumento da orientação e observou-se uma relação linear entre a tensão e degradação (DILARA e BRIASSOULIS, 2000). Isso ocorre devido ao fato de PEBD apresentar pouco ou nenhum teor de ramificações longas. No entanto, estudos vêm sendo realizados para explicar o aumento da degradação do PELBD devido ao grau de cristalinidade, orientação ou mobilidade da cadeia e presença de ramificações.

A radiação ultravioleta pode ser absorvida pelo polímero e levar à quebra de ligações e despolimerização, causando degradação por radiação. Os radicais livres produzidos irão reagir com o oxigênio atmosférico e levar à degradação por oxidação. Enquanto a degradação por radiação afeta todo o filme, quando ele é transparente, a degradação por oxidação afeta apenas a superfície, uma vez que o oxigênio não pode alcançar as camadas internas com facilidade. Os filmes de polietileno comerciais, em geral, possuem impurezas capazes de absorver a radiação e se tornam iniciadores de degradação, os quais podem ser introduzidos no material durante a polimerização ou durante o processamento. No entanto, o processamento pode ser

modificado para reduzir a ação desse tipo de degradação, como é o caso do polietileno metalocênico (DILARA e BRIASSOULIS, 2000). Os polímeros que serão analisados neste trabalho possuem em sua formulação aditivos antioxidantes, os quais podem retardar o efeito da degradação, devido à presença de oxigênio, durante o processamento. No entanto, estes materiais não são protegidos contra a radiação ultravioleta, o que pode causar maiores efeitos degradativos no material exposto à radiação (BRASKEM a e BRASKEM b, 2019).

1.6 Uso do polietileno em embalagens flexíveis

O PELBD é utilizado na fabricação de filmes soprados ou planos. Como o polímero é linear e semicristalino, o filme adquire ótimas propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades ópticas, quanto maior a cristalinidade, mais opaco se torna o polímero. Quando comparado ao PEAD, possui baixa resistência à tração e dureza, devido ao aumento de teor de ramificações, e maior resistência ao rasgamento para filmes (SILVEIRA, 2012).

É um termoplástico com propriedades para ser empregado em embalagens de gênero de primeira necessidade, tais como: filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, lonas, brinquedos, artigos farmacêuticos, revestimentos de cabos, embalagens para pão e ração animal, sacarias e artigos flexíveis. O polietileno linear de baixa densidade possui elevada capacidade de selagem a quente (SILVEIRA, 2012).

Para atender as necessidades da indústria de empacotamento automático, a resina deve resistir à solda a quente, pois a embalagem tende a ser soldada antes do seu total resfriamento. Durante a selagem entre dois filmes, ocorrem os mecanismos de fusão do polímero, contato das interfaces, difusão das cadeias através da interface e recristalização (PIRES *et al.*, 2005). Processo que ocorre sob condições de tempo, temperatura e pressão. No caso de polímeros semicristalinos, a temperatura de selagem deve ser próxima à temperatura de fusão dos cristalitos para permitir a mobilidade macromolecular na interface.

Um polímero após o processo de múltipla extrusão pode sofrer alteração estrutural e em decorrência disto mudar a característica de solda. Para analisar essa ocorrência, o comportamento térmico do PELBD pode ser avaliado através da cinética de cristalização, presença e orientação de ramificações, obtendo parâmetros sobre a soldabilidade de uma embalagem flexível desse tipo de material.

Desta forma, torna-se essencial o conhecimento das propriedades térmicas e de selagem do polímero para melhor aplicação durante a reciclagem. Considerando que esse trabalho consiste em usar polímeros a base de polietileno, como o mPELBD, para avaliar suas propriedades térmicas através da cinética de cristalização, serão realizadas análises térmicas básicas com posterior levantamento de modelos cinéticos e, em seguida, as análises cinéticas do polímero. Nesta última, também serão estudados os efeitos das ramificações na cristalização do polímero. Com isso, será avaliada a aplicabilidade do material após a reciclagem. As amostras a serem utilizadas sofreram processo de múltiplas extrusões, simulando a reciclagem mecânica do polímero, e foram expostas a radiação ultravioleta (OLIVEIRA e MOREIRA, 2015).

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o processo de cristalização, através da cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica, de diferentes *grades* de mPELBD, submetidos a processos que simulam a reciclagem. A proposta é observar as modificações e o processo de cristalização em função de múltiplas passagens em extrusora, simulando a degradação termomecânica, e exposição à radiação ultravioleta, simulando a degradação oxidativa, comparativamente à presença ou não das ramificações longas.

O estudo da cinética de cristalização em conjunto com processos de reciclagem são ferramentas importantes para a avaliação da capacidade de aplicação do polímero, mesmo após o processo induzido de degradação.

O objetivo será alcançado através da realização dos seguintes prosseguimentos:

1. Realizar análises de DSC para os diferentes mPELBD já submetidos à processos de simulação de reciclagem termomecânica e oxidativa.
2. Estudar a cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica das amostras de mPELBD.
3. Avaliar o efeito da presença ou não das ramificações longas na cristalização, isotérmica e não isotérmica, das amostras submetidas a múltiplas passagens em extrusora e expostas à radiação ultravioleta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Para a elaboração desse projeto, foram utilizados polietilenos lineares de baixa densidade metalocênicos, fornecidos pela Braskem, são eles: o MF-1806S3 e o Flexus 9211. A Tabela 1 mostra as principais características desses materiais.

Tabela 1 - Características típicas dos materiais

Produto	Densidade (g/cm³)	Índice de fluidez (g/10min) @ 190°C/2,16kg	Observações
Flexus 9211	0,917	1,0	Metalocênico HPR
MF1806S3	0,918	0,6	Metalocênico EZP

Legenda: (*HPR*) - *high performance* (alta performance); (*EZP*) - *easy process* (fácil processamento).
Fonte: O autor, 2019.

Esses materiais permitem a obtenção de filmes com boa aparência e resistência mecânica. Apresentam desempenho de selagem superior em relação ao PELBD convencional, sendo amplamente empregados em formulações para embalagens flexíveis, uma vez que o desempenho de vedação é um fator determinante para um pacote flexível. O selo mantém o produto seguro do contato externo e a atmosfera interna (MOREIRA *et al.*, 2016).

3.2 Métodos aplicados

As amostras foram tratadas anteriormente por múltiplas extrusões, com cinco passagens em extrusora dupla rosca (Leistritz ZSE 18 MAXX). Sendo assim, submetidas a processos de degradação para simular a reciclagem de embalagens flexíveis, conforme trabalho anterior (OLIVEIRA e MOREIRA, 2015). A primeira passagem foi realizada com perfil de temperatura de 190/220/210/210/210/220/220/220/220, da zona de alimentação em direção a matriz. Para todas as demais passagens, até a quinta, foi elevado o perfil de

temperatura em 10°C. A matriz foi mantida a 220°C para todas as passagens, assim como a rotação da rosca em 550rpm e a produtividade em 2,3kg/h. As amostras após processamento foram pelletizadas e armazenadas para análise (OLIVEIRA e MOREIRA, 2015).

As amostras avaliadas neste trabalho são da primeira e quinta passagem na extrusora, além de avaliar os materiais após exposição à radiação ultravioleta por 1000 horas, simulando a reciclagem pós-consumo. Foram analisados três grupos de amostras (Tabela 2): o grupo 0% LCB (*long chain branching* – ramificações de cadeia longa) referente ao PELBD metalocênico Flexus 9211 com 0% de ramificações de cadeias longas, o grupo 50% LCB que é a mistura no estado fundido de 50% MF-1806S3 e 50% Flexus 9211 com 50% de ramificações de cadeias longas e o grupo 100% LCB referente ao PELBD metalocênico MF-1806S3 com 100% de ramificações de cadeias longas. Os materiais processados em extrusora foram identificados como B e D, sendo processado 1X e 5X em extrusora dupla rosca. A amostra do primeiro processamento representa o material com características próximas ao material virgem. A amostra processada 5X simula o material reciclado de aparas de processos industriais. E, fim as amostras E foram submetidas à câmara com luz UV por alguns meses, simulando a reciclagem de material pós-consumo. As amostras foram organizadas em três grupos conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Grupo de amostras estudadas

Amostras	0% LCB	50% LCB	100% LCB
	Flexus 9211	50% Flexus 9211 / 50% MF-1806S3	MF-1806S3
Grupo B: processadas 1X	B0	B50	B100
Grupo D: processadas 5X	D0	D50	D100
Grupo E: expostas à luz UV	E0	E50	E100

Fonte: O autor, 2019.

3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A determinação das temperaturas de transição térmica (T_c e T_m) e as análises de cinética de cristalização não isotérmica e isotérmica foram realizadas através da calorimetria diferencial exploratória, empregando o equipamento PerkinElmer STA 6000 (Figuras 10 e 11). Através deste equipamento é possível medir o fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo e obter os dados da calorimetria diferencial exploratória. As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Biomateriais no Instituto Politécnico (IPRJ-UERJ).

Outras análises como medições de variação de massa em função da temperatura ou do tempo podem ser realizadas neste equipamento. Desta forma, é possível obter dados de perda de massa da análise termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG).

Figura 10 - PerkinElmer STA 6000



Fonte: O autor, 2019.

Figura 11 - Recipiente para amostra



Fonte: O autor, 2019.

As amostras de mPELBD, MF 1806S3 e Flexus 9211, são usualmente comercializadas na forma de pellets, assim como as amostras reprocessadas por Oliveira e Moreira (2015). Portanto, todos os materiais foram prensados a quente (180°C), em prensa hidráulica Carver, para serem transformadas em filmes finos. Para serem colocados no recipiente para amostra de DSC, conhecido como panelinha ou cadinho, os filmes foram cortados em pedaços muito pequenos. Foram utilizados cerca de 20 mg de massa para análise de cada amostra.

Na determinação das temperaturas de transição térmica, as amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento, seguido de resfriamento e um segundo aquecimento, conforme Tabela 3. Entre o primeiro aquecimento e o resfriamento, a amostra foi mantida a 300°C durante 5 minutos. O processo foi realizado com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

Tabela 3 - Condições de análise de DSC utilizadas

Corrida	Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento / resfriamento (°C/min)	Tempo
Primeiro Aquecimento	30-300	30	---
Isoterma	300	---	5 min
Resfriamento	300-30	10	---
Segundo Aquecimento	30-300	10	---

Fonte: O autor, 2019.

A temperatura de fusão (T_m) foi obtida na segunda curva de aquecimento através do ponto mínimo da curva. A temperatura de cristalização (T_c) foi obtida da curva de resfriamento através do ponto máximo da curva. O grau de cristalinidade (X_c) foi obtido a partir da entalpia de fusão do cristal (ΔH_m) de cada amostra, quando submetido ao segundo aquecimento, e da referência do polietileno 100% cristalino ($\Delta H_0=289,6$ J/g) (DARTORA *et al.*, 2015) conforme Equação (18).

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \right) \times 100\% \quad (18)$$

A partir das informações obtidas foi possível elaborar os métodos de análise da cinética de cristalização isotérmica e não-isotérmica.

3.2.1.1 Método de análise da cinética de cristalização isotérmica

A partir dos resultados obtidos através da determinação das temperaturas de transição térmica, foi possível estabelecer as condições de análise de cristalização isotérmica. Foi obtida a linha de base através de uma corrida com a panelinha vazia nas condições de análise. Esse procedimento deve gerar uma linha praticamente reta tendendo a uma paralela ao eixo das abscissas. Desta vez, todas as análises foram feitas em atmosfera inerte de argônio.

A partir de testes preliminares, foram definidas para cada amostra quatro temperaturas para a cristalização isotérmica, baseadas no pico observado durante o resfriamento para determinação das temperaturas de transição térmicas. As amostras com massa na faixa de 20

mg foram colocadas em panelinhas de alumina, aquecidas a 80 °C/min até 200°C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos até a completa fusão de todos os cristalitos, apagando a história térmica do polímero. Em seguida, resfriou-se a uma taxa de 70°C/min até 109°C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, e então um novo aquecimento a 10 °C/min até 200°C foi realizado, mantido durante 10 minutos. O procedimento foi repetido para as quatro temperaturas escolhidas para o processo de cristalização isotérmica, 109°C, 107°C, 105°C e 103°C, obtendo-se assim as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), bem como as entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c).

Com base neste método, foi possível realizar o experimento com as amostras de polietileno, obter dados, analisá-los e discuti-los, de modo a prever a influência das cadeias de ramificações longas no processo de cristalização e o comportamento desses materiais quando submetidos ao processo de reciclagem.

3.2.1.2 Método de análise da cinética de cristalização não isotérmica

Assim como para o método isotérmico, a partir dos resultados obtidos através da determinação das temperaturas de transição térmica, também foi possível estabelecer as condições de análise de cristalização não-isotérmica. A linha de base foi determinada através de uma corrida com a panelinha vazia nas condições de análise. E as análises foram feitas em atmosfera inerte de argônio.

Primeiro, as amostras de mPELBD passaram por um aquecimento da temperatura ambiente (30°C) até 180°C a uma taxa de 40°C/min. Em seguida, manteve-se uma isoterma de 5 minutos a 180°C. E, por último, foi feito o resfriamento até 30°C (temperatura ambiente) utilizando diferentes taxas: 2,5; 5; 7,5 e 10°C/min, com uma corrida de aquecimento, seguida da isoterma de 5 minutos, entre os resfriamentos, para limpar o histórico térmico da amostra.

Com base neste método não-isotérmico, também foi possível realizar o experimento com as amostras de polietileno, e prever o comportamento desses materiais quando submetidos a degradação termo-oxidativa e a radiação ultravioleta, além do efeito das ramificações longas.

Todos os cálculos necessários para realizar os ajustes e as comparações entre os dados experimentais e as previsões das teorias (Avrami, Ozawa, Jeziorny, Mo e Kissinger) foram realizados com um software de aplicação *OriginPro*® 8.5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras estudadas (Flexus 9211 e MF-1806S3) são de uma mesma família de polietilenos, a família dos metalocenos, e possuem mesma ordem de grandeza de massas molares e densidades, como mostra a Tabela 1. A massa molar não foi medida diretamente, mas pode ser comparada através dos dados de índice de fluidez (IF=1,0 g/10min para Flexus 9211 e IF=0,6 g/10min para MF-1806S3). Portanto, as amostras possuem massas molares similares.

A densidade nos indica o grau de empacotamento das cadeias poliméricas e tem relação direta com o teor de ramificações curtas e longas nos polietilenos (BUTLER, 2010). Estes polímeros foram caracterizados detalhadamente por Dartora *et al.* (2015) e mostra que ambos têm o mesmo teor de comonômero hexeno, ou seja, o mesmo teor de ramificações curtas. Contudo, existem diferenças significativas nas suas arquiteturas moleculares, conforme descrito no item (1.1): o Flexus 9211 é um polímero linear com ramificações curtas e o MF-1806S3 é um polímero linear com ramificações curtas e longas.

Adiante serão apresentados os resultados das análises de cinética de cristalização isotérmica e não isotérmicas de DSC para essas amostras. Assim como os estudos e resultados dos métodos e teorias aplicados nestas análises.

4.1 Cinética de Cristalização Isotérmica

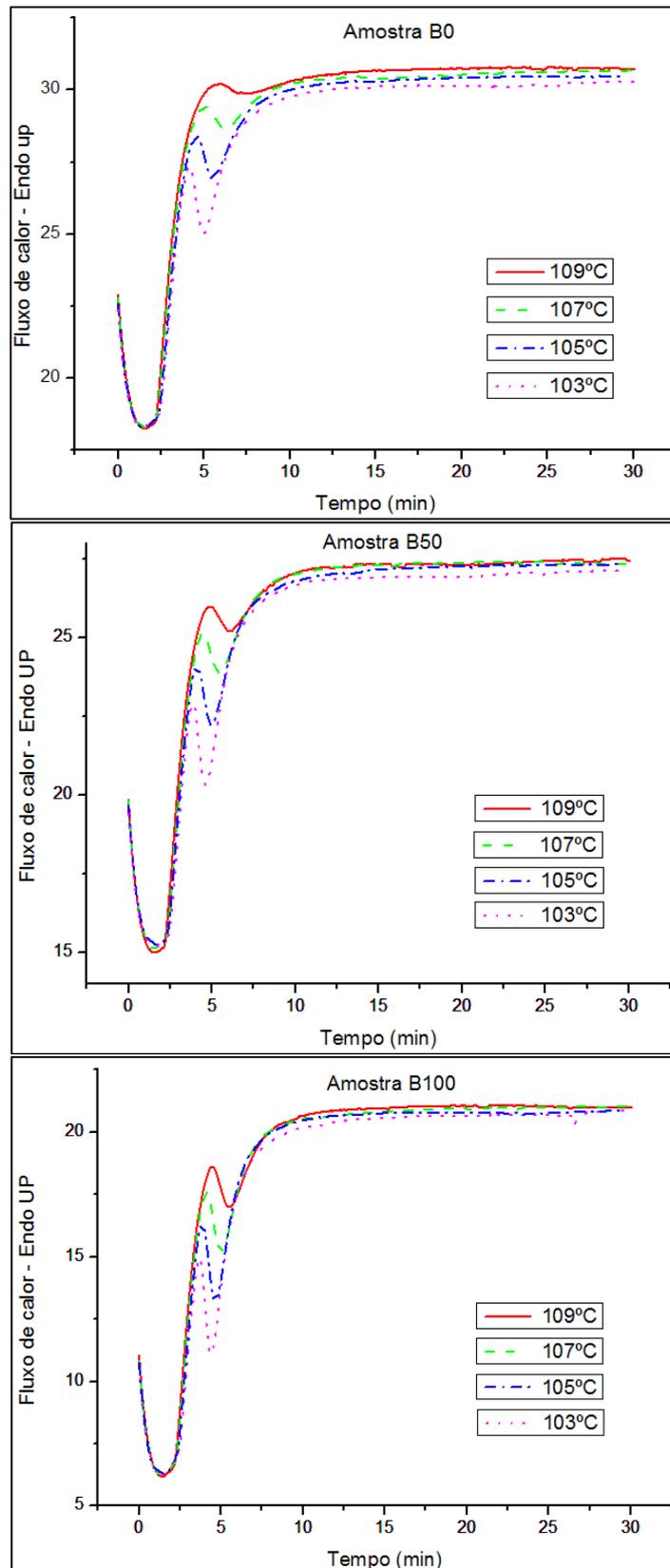
De forma a entender o comportamento das transições térmicas destas amostras foram realizadas análises de DSC através da cinética de cristalização isotérmica. Os resultados foram comparados com a Teoria de Avrami. O processo de cristalização isotérmica foi escolhido porque segundo Moreira *et al.* (2016), o processo de selagem de filmes plásticos tem sido estudado em função da temperatura. No trabalho realizado Moreira *et al.* (2016), para investigar os processos de selagem térmica, algumas caracterizações de microestrutura foram feitas. Amostras de PELBD foram analisadas para investigar o conteúdo de ramificações de cadeias curtas e longas e a sua distribuição, características térmicas e cinética de cristalização. As propriedades de selagem foram obtidas pelo teste de resistência a quente, e uma correlação entre a microestrutura e o desempenho de selagem foi determinada.

Para cada uma das amostras estudadas é possível obter dados como a temperatura de cristalização (T_c), variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). A temperatura de fusão (T_m) e a variação da entalpia de fusão (ΔH_m) são dados obtidos a partir da curva de fusão cristalina.

As amostras do grupo B representam os materiais que foram processados 1 vez, por extrusão. Espera-se que a passagem da resina uma única vez pela extrusora não tenha alterado as características do produto original, ou seja, não tenha gerado degradação e alteração estrutural. As curvas de cristalização isotérmicas das amostras do primeiro processamento: B0 (Flexus 9211), B50 (50/50 Flexus/MF) e B100 (MF-1806 S3) são apresentadas na Figura 12. Os dados experimentais são obtidos por DSC na etapa de cristalização das amostras de polietileno a diferentes temperaturas de cristalização. O aumento inicial nas curvas corresponde à estabilização térmica do equipamento. As amostras foram rapidamente resfriadas a $70^\circ\text{C}/\text{min}$ de 200°C até a temperatura de cristalização e as corridas isotérmicas foram iniciadas.

Pode-se observar através da Figura 12 que quanto maior a T_c , maior será o tempo no qual ocorrerá o pico da cristalização. A amostra B0 apresenta um perfil de curva um pouco diferente das amostras B50 e B100. Estas últimas amostras apresentam picos de cristalização mais intensos e períodos de cristalização maiores, comparados com a amostra B0. Moreira *et al.* (2016) afirma que o PE com presença de LCB tendem a cristalizar de forma mais lenta comparados a polietilenos com ramificações de cadeias curtas e sem ramificações. Estes dados serão mais bem discutidos quando avaliado o tempo de meia-vida destes polímeros.

Figura 12 - Curvas de cristalização isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.



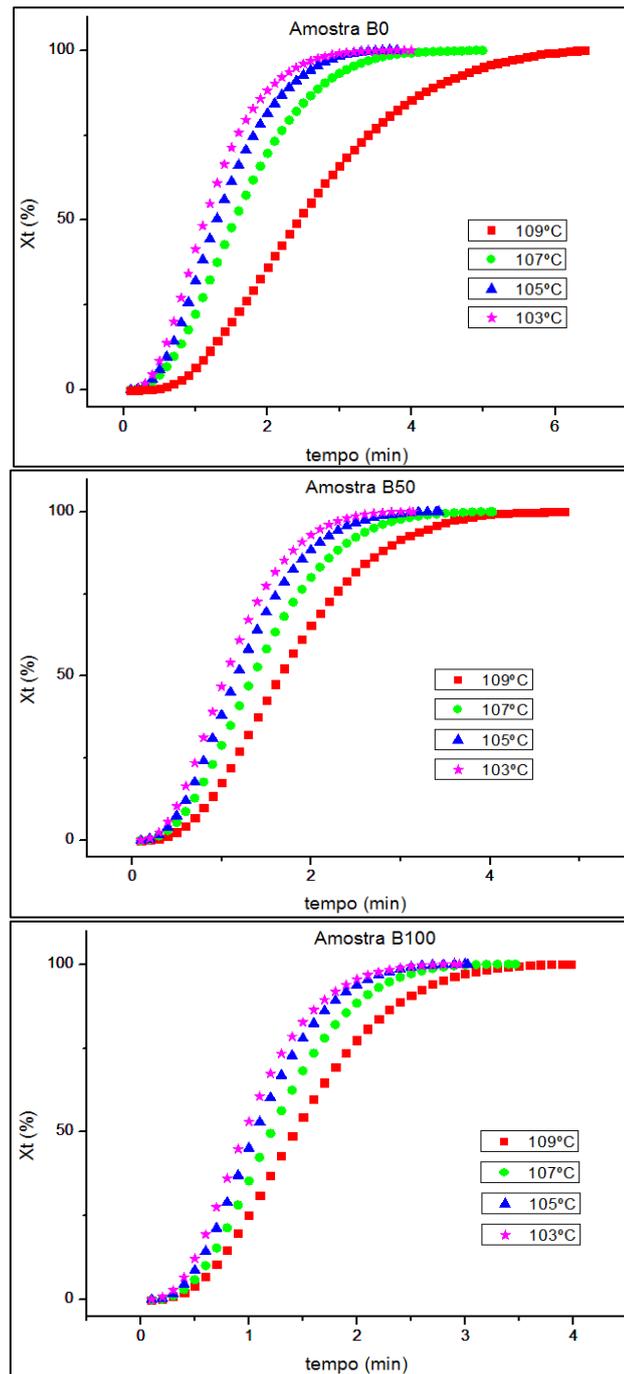
Fonte: O autor, 2019.

De forma a melhor entender o processo de cristalização isotérmica, foram obtidas as curvas de cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo para as amostras. A cristalinidade relativa é definida através da Equação (7). A razão dH/dt é a variação de calor em função do tempo, medido do início da cristalização até um dado tempo e relacionado com o tempo inicial e final de cristalização. Assim é possível obter a curva típica de cristalinidade relativa em função do tempo para amostras mantidas por um período em uma dada temperatura isoterma de cristalização. Todas as curvas de cristalinidade relativa em função do tempo devem exibir uma forma sigmoideal, indicando que no início existe um período de baixa taxa de cristalização devido ao processo de nucleação. E, no final, também observa-se a redução da taxa de cristalização, o que pode estar relacionado a restrição ao crescimento dos cristais. A maior taxa de cristalização ocorre na região central ($20\% < X_t < 80\%$) (CHEN *et al.*, 2014).

Para as amostras B0, B50 e B100 foram feitos os cálculos de cristalinidade relativa e obtidos os resultados na forma de curvas. A Figura 13 mostra os gráficos da cristalinidade relativa em função do tempo para essas amostras.

Todas as amostras apresentam o comportamento esperado da curva sigmoideal para a cristalinidade relativa. Assim como observado por Qin *et al.* (2008), os gráficos de cristalinidade relativa versus tempo deslocam-se para a direita com o aumento da temperatura de cristalização, mostrando a diminuição da taxa de cristalização, ou seja, quanto maior o tempo para que ocorra a cristalização menor será a velocidade de cristalização. Este comportamento também indica que a cristalização é aumentada à medida que a temperatura diminui. É visto que a amostra com 0% de LCB possui cristalização mais lenta em maiores T_c , o que pode estar relacionado com as ramificações de cadeia curta que possuem estrutura mais ordenada e cadeias homogêneas. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) também pode ser calculado diretamente a partir do gráfico relativo de cristalinidade em função do tempo. Estes fatores serão estudados adiante e de forma mais detalhada.

Figura 13 - Cristalinidade relativa em função do tempo para cristalização isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.

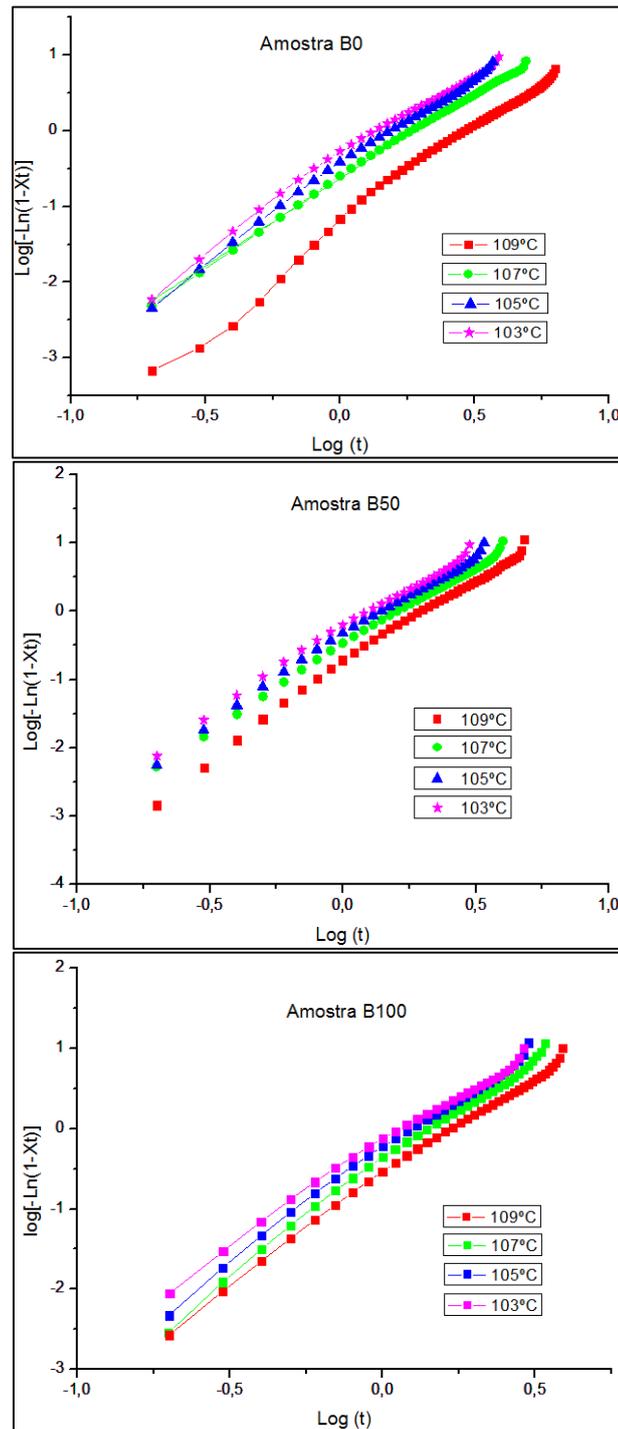


Fonte: O autor, 2019.

A cinética de cristalização isotérmica destes materiais foi avaliada utilizando o modelo de Avrami, discutido no item 1.4.1.1 da revisão bibliográfica. Aplicando-se um duplo logarítmico na Equação (1) é possível obter a Equação (3). Ao expressar graficamente $\log[-\ln(1-X_t)]$ versus $\log t$ o resultado deve apresentar-se na forma de retas paralelas, onde n é

obtido como coeficiente angular da reta, representando a nucleação e o crescimento cristalino, e o parâmetro K é a interseção da reta, representando a constante de velocidade de cristalização. Lorenzo *et al.* (2007) concluíram que o coeficiente de correlação (r^2) deve ser alto para se obter uma boa cristalinidade, aproximadamente 0,999. A Figura 14 mostra os gráficos do Modelo de Avrami para as amostras do primeiro processamento.

Figura 14 - Gráficos de Avrami – Amostras B0, B50 e B100.



Fonte: O autor, 2019.

Os gráficos obtidos não apresentam retas perfeitamente paralelas. Conforme descrito por Lorenzo *et al.* (2007), o modelo de Avrami raramente descreve o processo completo de cristalização, sendo usualmente válido para o processo de cristalização primária.

A cristalização do polietileno é considerada mais complexa do que outros polímeros, pois existe um processo mais lento de cristalização, chamado de cristalização secundária, onde ocorre um acréscimo no grau de cristalinidade total. No entanto, de acordo com estudos anteriores (Lorenzo *et al.*, 2007), a conversão do estado fundido para o estado semicristalino de um polímero pode ser escolhida dentro do intervalo de cristalização primária da amostra em estudo, com o objetivo de maximizar os valores do coeficiente de correlação obtido de Avrami. É admissível negligenciar a fase inicial devido a estabilização do equipamento, assim como a cristalização secundária devido a não linearidade nos gráficos de Avrami. Por isso, neste trabalho, as constantes de Avrami n e K foram obtidos considerando a parte principal das curvas de Avrami, negligenciando a cristalização inicial e secundária, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0, B50 e B100

T_c (°C)	B0			B50			B100		
	n	K (min ⁻¹)	r^2	n	K (min ⁻¹)	r^2	n	K (min ⁻¹)	r^2
109	2,26	0,09	0,999	2,86	0,17	0,997	2,76	0,27	0,997
107	2,30	0,23	0,998	2,41	0,30	0,997	2,95	0,42	0,995
105	2,60	0,35	0,996	2,52	0,42	0,995	2,88	0,60	0,995
103	2,61	0,49	0,994	2,48	0,56	0,993	2,67	0,75	0,996

Legenda: r^2 : coeficiente de correlação.

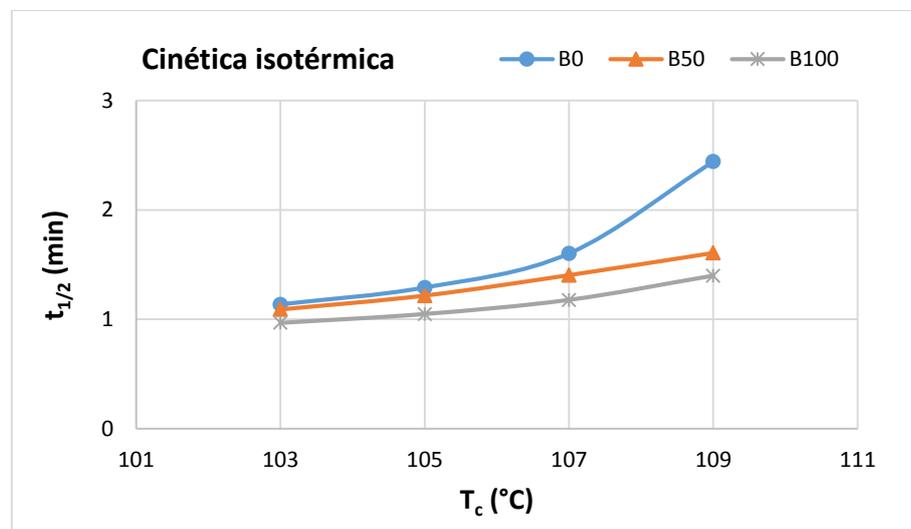
Fonte: O autor, 2019.

Desta forma, para as amostras do primeiro processamento os resultados encontrados de r^2 foram, aproximadamente, 0,996. Os valores de n , dependente do tipo de nucleação e do crescimento cristalino, apresentaram valores entre 2 e 3, correspondendo a uma cristalização com entidades bi ou tridimensionais, conforme esperado. A amostra com 0% de ramificações longas (B0) apresenta aumento da nucleação e crescimento cristalino com a redução da temperatura de cristalização (T_c), conseqüentemente um aumento na velocidade de cristalização (K). O mesmo comportamento não foi observado para a amostra B100, onde observa-se variação dos valores de n e aumento da velocidade de cristalização em função de menores valores da T_c . Esta variação de n pode estar relacionada com a presença de LCB, as quais dificultam a mobilidade molecular, dificultando a cristalização em baixas T_c . Além

disso, a amostra com presença de LCB apresentou valores de n ligeiramente maiores do que a amostra com 0% de LCB, indicando maior índice de nucleação e crescimento cristalino, diferente do que foi observado através dos dados da literatura (QIN, J. *et al.*, 2008).

Outro parâmetro importante obtido a partir da cinética de cristalização isotérmica foi o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) relativo ao tempo necessário para que 50% da amostra cristalize. A Figura 15 apresenta o gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para as amostras com uma passagem em extrusora.

Figura 15 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica - Amostras B0, B50 e B100



Fonte: O autor, 2019.

Quanto menor a T_c , mais rápido será o processo de cristalização e menor o tempo de meia vida. De acordo com a literatura, as amostras com maior porcentagem de LCB correspondem a um processo de cristalização mais lento. Os valores do tempo de meia vida das amostras B100 e B50 parecem um pouco menores do que para amostra B0, principalmente com relação a maior temperatura de cristalização, o que está relacionado a um desvio acentuado do modelo para estas amostras, possivelmente a dificuldade de aplicação de altas taxas de resfriamento no aparelho de DSC. Este comportamento não era esperado pois, de acordo com Moreira *et al.* (2016), a dificuldade da mobilidade molecular deve resultar das cadeias longas e o rearranjo das cadeias são necessários para deslocar pequenos fragmentos de cadeias para posições adequadas e incorporá-las no cristal em crescimento.

4.1.1 Efeito da Degradação Mecânica sobre a cinética de cristalização isotérmica.

As amostras do grupo D foram processadas cinco vezes (5x) em extrusora dupla rosca, simulando a reciclagem primária de resíduos poliméricos, transformando-os em produtos com menor desempenho do que o produto obtido com o polímero virgem (primeiro processamento). Durante o processamento dessas amostras espera-se induzir e simular a degradação termo mecânica do polietileno.

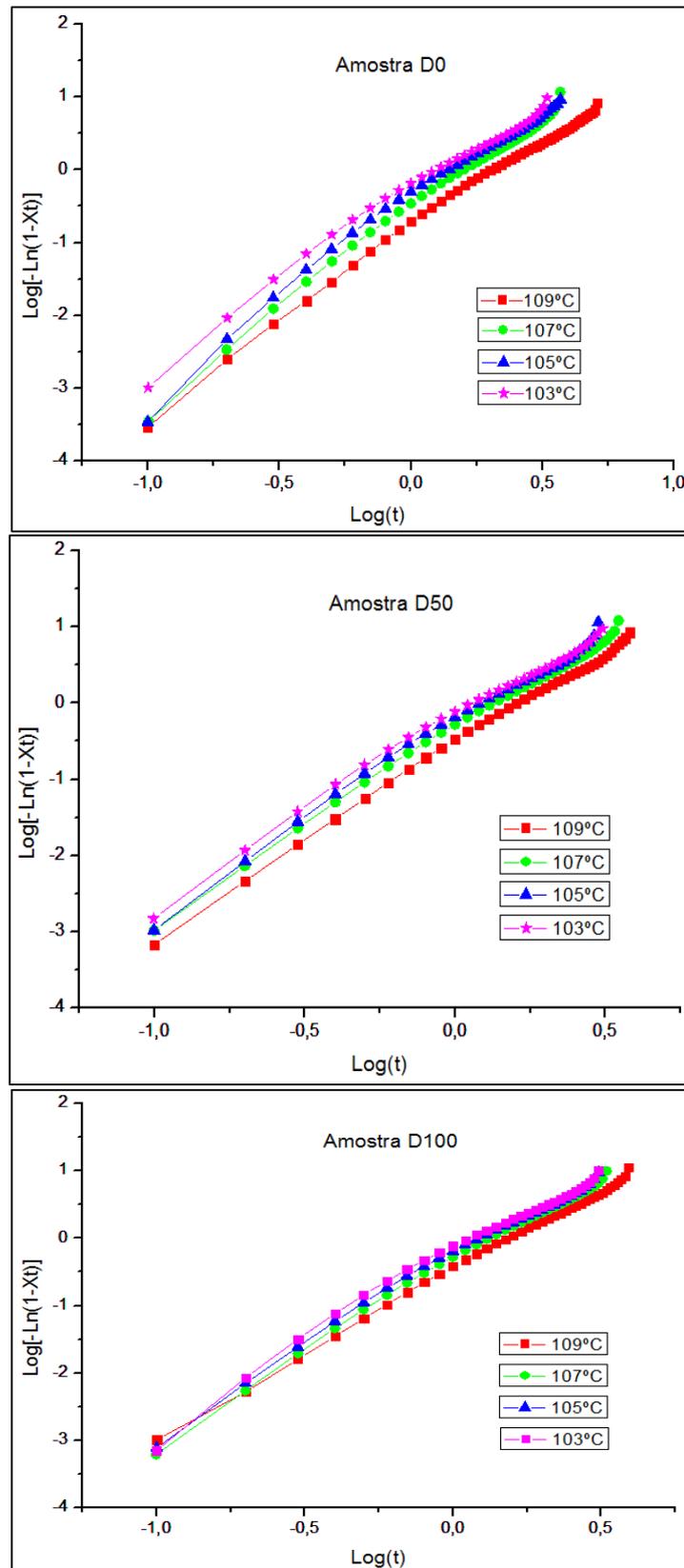
A degradação termo mecânica compreende o campo de fraturas e mudanças químicas devido a tensões mecânicas. Os polietilenos não possuem fortes ligações entre cadeias, o que permite o deslizamento e menor ocorrência de cisões de cadeia. O principal produto deste tipo de degradação para polietilenos é a formação de ramificações, pela formação de radicais livres que se recombinam de forma intramolecular. Além disso, podem ocorrer reações de oxidação gerando compostos oxigenados, em decorrência da presença de oxigênio ao longo dos processos de extrusão (DILARA e BRIASSOULIS, 2000). Entretanto, os polímeros empregados foram usados como recebidos, sem qualquer pré tratamento. Segundo dados do fornecedor ambos os polietilenos (MF-1806S3 e Flexus 9211) possuem pacotes de antioxidantes, portanto não deve haver alterações significativas após o processo de múltiplas extrusões.

As curvas de cristalização isotérmicas das amostras do quinto processamento: D0 (Flexus 9211), D50 (50/50 Flexus/MF) e D100 (MF-1806 S3), foram construídas conforme Equação (7) e encontram-se no Apêndice A, não apresentando diferença significativa em relação às amostras de referência do primeiro processamento.

Para essas amostras também foram feitos os cálculos de cristalinidade relativa e obtidos os resultados na forma de curvas de cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo (t), as quais podem ser vistas no Apêndice A. Estes apresentaram forma sigmoideal, indicando períodos de baixa taxa de cristalização durante a nucleação e, no final, devido à restrição ao crescimento dos cristais.

O modelo de Avrami foi expresso através dos gráficos $\log[-\ln(1-X_t)]$ versus $\log t$ para as amostras submetidas ao processo de degradação mecânica, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 - Gráficos de Avrami – Amostras D0, D500 e D100.



Fonte: O autor, 2019.

De forma similar aos resultados do grupo B, os gráficos do quinto processamento não apresentaram retas perfeitamente paralelas, devido ao processo de cristalização secundária. Para essas amostras, as contantes de Avrami n e K também foram obtidos a partir do gráfico de Avrami, conforme Tabela 5. Os valores do coeficiente de correlação linear obtidos se aproximam de 0,995, bem próximo do definido por Lorenzo *et al.* (2007) para um bom resultado de cristalização.

Tabela 5 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0 e D0, B50 e D50, B100 e D100

B0				D0		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²
109	2,26	0,09	0,999	2,55	0,17	0,997
107	2,30	0,23	0,998	2,64	0,31	0,995
105	2,60	0,35	0,996	2,62	0,44	0,992
103	2,61	0,49	0,994	2,40	0,6	0,991
B50				D50		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²
109	2,86	0,17	0,997	2,53	0,31	0,998
107	2,41	0,30	0,997	2,49	0,48	0,996
105	2,52	0,42	0,995	2,61	0,66	0,996
103	2,48	0,56	0,993	2,53	0,80	0,995
B100				D100		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²
109	2,76	0,27	0,997	2,45	0,34	0,996
107	2,95	0,42	0,995	2,64	0,49	0,995
105	2,88	0,60	0,995	2,63	0,61	0,994
103	2,67	0,75	0,996	2,65	0,78	0,992

Legenda: r²: Coeficiente de correlação.

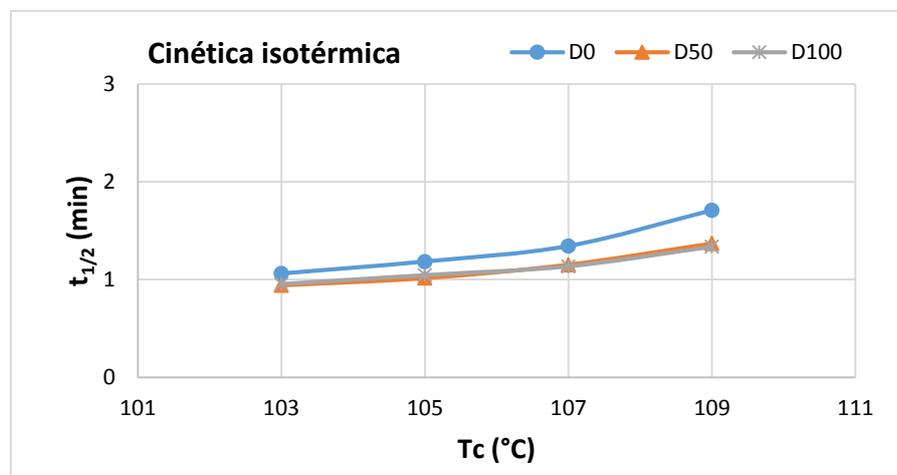
Fonte: O autor, 2019.

Os expoentes de Avrami n apresentaram valores entre 2 e 3, correspondendo a uma cristalização bi ou tridimensional, assim como as amostras do grupo B. Observa-se que as amostras sem LCB (B0 e D0) sofreram maior alteração de “ n ” e de “ K ”, o que pode ser resultado de uma maior ação da termo degradação sobre estas amostras. O que não se

observou para as amostras com LCB, que praticamente mantiveram seu comportamento inicial.

A Figura 17 mostra os gráficos do tempo necessário para que ocorra 50% da cristalização das amostras submetidas ao processo de degradação termo mecânica. Quanto menor a T_c , mais rápido será o processo de cristalização e menor o tempo de meia vida.

Figura 17 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica - Amostras D0, D50 e D100.



Fonte: O autor, 2019.

Observa-se que, assim como a amostra de referência sem LCB (B50), a amostra D50 também apresentou valores ligeiramente maiores para o tempo de meia vida. Estes resultados confirmam a existência de um desvio observado que afeta de alguma forma a análise do tempo de meia vida para estas amostras. Considerando que a cinética de cristalização deve estudar o processo sem nenhum cristal previamente formado antes de atingir a T_c , é possível que a dificuldade de aplicação de altas taxas de resfriamento no aparelho de DSC, possa ter afetado as análises de cristalização isotérmica para estas amostras de polietileno.

Sobretudo, observa-se que as amostras com presença de LCB submetidas ao processo de degradação termo mecânica não apresentaram diferenças significativas no processo de cristalização isotérmica quando comparados as amostras do primeiro processamento.

4.1.2 Efeito da Degradação à Luz UV sobre a cinética de cristalização isotérmica.

As amostras do grupo E foram expostas à luz ultravioleta por 1000 horas, cerca de 42 dias, e em seguida foi avaliado o processo de cristalização.

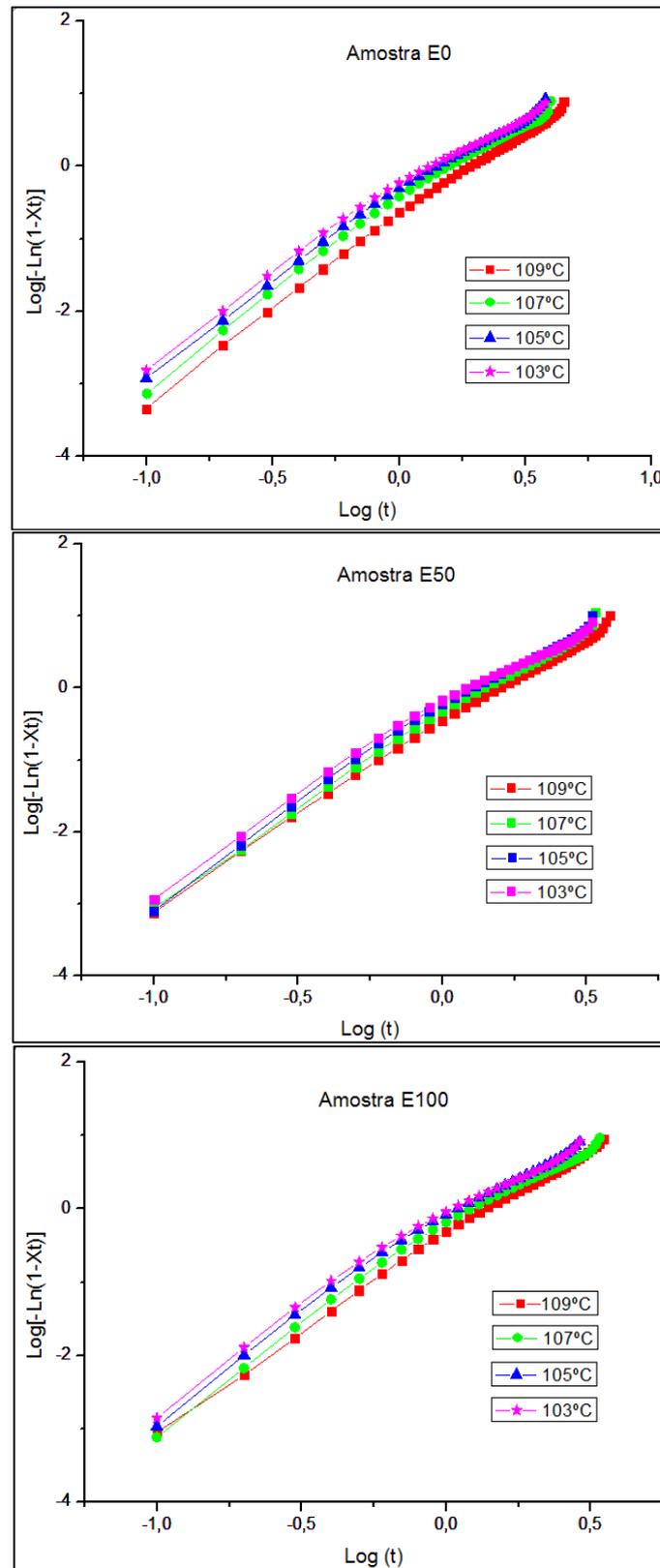
A radiação ultravioleta, ao ser absorvida pelo polímero, pode levar à quebra de ligações causando degradação por radiação. Os radicais livres normalmente se combinam com o oxigênio e geram compostos oxigenados na estrutura do polímero. Um dos produtos dessa reação é o radical carbonila (C=O), e o seu aumento coincide com a redução de propriedades mecânicas, menor massa molar devido à quebra das cadeias e aumento da cristalinidade, devido aos cristalitos formados na região amorfa (DILARA E BRIASSOULIS, 2000). Segundo Dilara e Briassoulis (2000) nem todos os estudos concordam com o aumento na cristalinidade, mas todos concordam que a oxidação ocorre na fase amorfa, devido à queda observada na permeabilidade do oxigênio. Ambos os polietilenos, MF-1806S3 e Flexus 9211, possuem pacotes de antioxidantes e não deve haver alterações significativas após exposição à Luz UV.

As curvas de cristalização isotérmicas das amostras do grupo E: E0 (Flexus 9211), E50 (50/50 Flexus/MF) e E100 (MF-1806 S3) são apresentadas no Apêndice A.

Para facilitar a compreensão do processo de cristalização isotérmica, foram obtidas as curvas de cristalinidade relativa em função do tempo para as amostras E0, E50 e E100 (Apêndice A). Assim como as amostras do primeiro e quinto processamento, o comportamento de curva sigmoideal foi observado para a cristalinidade relativa das amostras do grupo E.

Utilizando o modelo de Avrami foi possível avaliar graficamente $\log[-\ln(1-X_t)]$ versus $\log t$, conforme Figura 18. O resultado não apresenta-se na forma de retas totalmente paralelas. No entanto, o coeficiente de correlação (R^2) aproxima-se de 0,997 sendo este valor alto e caracterizando boa cristalinidade (Lorenzo *et.al*, 2007) para as amostras submetidas ao processo de degradação por radiação UV.

Figura 18 - Gráficos de Avrami – Amostras E0, E50 e E100.



Fonte: O autor, 2019.

Comparando os gráficos $\log[-\ln(1-X_t)]$ em função de $\log(t)$ das amostras expostas à radiação UV (Grupo E) com os gráficos do primeiro processamento, aparecem retas mais bem definidas, mesmo considerando que trata-se de um processo de cristalização complexo devido à cristalização secundária e que o material pode ter sofrido fotodegradação e alteração das propriedades mecânicas.

A constante de Avrami n e o fator de cinética K foram obtidos a partir do gráfico de Avrami e podem ser analisados através da Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de Avrami – Amostras B0 e E0, B50 e E50, B100 e E100.

		B0			E0		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²	
109	2,26	0,09	0,999	2,44	0,20	0,997	
107	2,30	0,23	0,998	2,45	0,35	0,996	
105	2,60	0,35	0,996	2,39	0,44	0,994	
103	2,61	0,49	0,994	2,34	0,54	0,993	
		B50			E50		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²	
109	2,86	0,17	0,997	2,46	0,33	0,998	
107	2,41	0,30	0,997	2,62	0,45	0,996	
105	2,52	0,42	0,995	2,66	0,59	0,995	
103	2,48	0,56	0,993	2,62	0,70	0,995	
		B100			E100		
T_c (°C)	n	K (min⁻¹)	r²	n	K (min⁻¹)	r²	
109	2,76	0,27	0,997	2,64	0,45	0,996	
107	2,95	0,42	0,995	2,69	0,64	0,994	
105	2,88	0,60	0,995	2,61	0,84	0,993	
103	2,67	0,75	0,996	2,58	0,99	0,993	

Legenda: r²: Coeficiente de correlação.

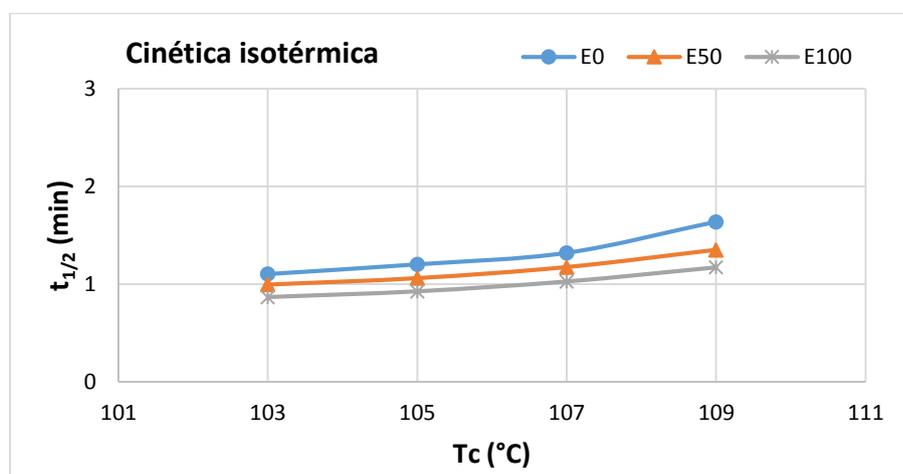
Fonte: O autor, 2019.

Os valores de n , dependente do tipo de nucleação e do crescimento cristalino, caracterizam um processo bi e tridimensional de cristalização. As amostras expostas à luz UV apresentaram pouca variação da nucleação e crescimento cristalino com a redução da temperatura de cristalização (T_c).

Observa-se que, comparadas às amostras do Grupo B, as amostras simulando materiais submetidos à radiação UV apresentam alterações nos valores de n e K , o que pode ser resultado da ação da degradação por radiação sobre estas amostras, a qual tende a gerar compostos oxigenados na estrutura reduzindo a massa molar e propriedades mecânicas do material, assim como, a nucleação e crescimento cristalino.

Os dados do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) em função da temperatura de cristalização (T_c), para as amostras submetidas a luz UV, podem ser analisados através da Figura 19, onde observa-se menores valores de $t_{0,5}$ para T_c mais baixas.

Figura 19 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.



Fonte: O autor, 2019.

Assim como para as amostras do grupo B, nas amostras E100 e E50, correspondeu a um processo de cristalização mais rápido, o que pode estar relacionado a um desvio acentuado do modelo para estas amostras, também associado a dificuldade de aplicação de altas taxas de resfriamento no aparelho de DSC. Os produtos decorrentes da foto degradação de polímeros podem ser grupos oxigenados inseridos na cadeia polimérica ou formação de novas ramificações, podendo também influenciar de forma negativa ou positiva na cristalização.

Sobretudo, observa-se que os polímeros referentes às amostras submetidas ao processo de foto degradação apresentaram diferenças significativas no processo de cristalização isotérmica comparados as amostras de referência do primeiro processamento.

4.1.3 Energia de ativação da cinética de cristalização isotérmica.

A energia de ativação é conhecida como a energia necessária para que o processo de cristalização ocorra. A energia de ativação da cristalização isotérmica do PELBD é um processo termicamente ativado. Desta forma, pode ser descrita aproximadamente pelo Equação de Arrhenius (8) (QIN, J. *et al.*, 2008) e linearizada pela Equação (9) (WELLEN, 2010). A relação da energia de ativação e a constante dos gases (E_a/R) é determinada através da inclinação do gráfico Arrhenius de $(1/n) \ln K$ versus $1/T_c$. Os gráficos de Arrhenius para as amostras da cinética de cristalização isotérmica estão apresentados no Apêndice B. De acordo com a equação de Arrhenius, um aumento da temperatura deve produzir um aumento da velocidade da reação. Os dados de energia de ativação da cinética de cristalização isotérmica podem ser observados na Tabela 7:

Tabela 7 - Energia de Ativação (E_a) da cinética de cristalização isotérmica

E_a (kJ/Mol)			
Grupo B	B0	B50	B100
	-155,03	-74,99	-71,94
Grupo D	D0	D50	D100
	-91,03	-75,01	-67,04
Grupo E	E0	E50	E100
	-74,92	-62,41	-59,14

Fonte: O autor, 2019.

Surpreendentemente a energia de ligação para as amostras de mPELBD com LCB mostraram valores menores do que as amostras sem LCB, necessitam de menor energia para cristalizar. Também foi possível destacar que as amostras sem LCB, (B0, D0 e E0) mostraram maior variação com os processos de reciclagem, indicando mais sensibilidade aos processos para a amostras sem LCB. Mas, segundo Mandelkern (2004), alto teor de cristais e fácil processo de cristalização não está relacionado com esferulitos perfeitos que garantam selagem perfeita.

4.2 Cinética de cristalização não isotérmica

A cinética de cristalização do mPELBD é um processo complexo comparado a outros polietilenos ou outros polímeros. O alto teor e a estreita distribuição de massa molar podem ocasionar interações inter e intra moleculares, dificultando a cristalização (CHIU *et al.*, 2001).

O processo de cristalização não isotérmica ocorre em diferentes taxas de resfriamento. Dados de literatura mostraram ser possível empregar taxas elevadas de resfriamento, como 20, 30 e até 40°C/min (CHIU *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2012), contudo o equipamento empregado não possui sistema de refrigeração e não foi capaz de reduzir a temperatura empregando altas taxas de resfriamento. Por isso, para este trabalho, as amostras foram analisadas nas taxas de 2,5, 5, 7,5 e 10°C/min.

Observa-se na Tabela 8 que, para as amostras do grupo B que sofreram o primeiro processamento em extrusora dupla rosca, a temperatura de início de cristalização (T_0) e a temperatura de cristalização (T_c) tendem a decrescer com taxas mais altas de resfriamento.

Tabela 8 - Valores de T_0 e T_c para diferentes taxas de resfriamento.

Taxas de resfriamento (°C/min.)	B0		B50		B100	
	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_0 (°C)	T_c (°C)
2,5	109,6	98,6	109,7	104,1	112,1	106,5
5	108,4	95,6	108,1	101,4	109,3	102,9
7,5	104,1	92,6	106,0	97,6	107,6	100,7
10	104,6	92,5	105,8	96,5	106,5	98,2

Fonte: O autor, 2019.

Este comportamento é observado na literatura, uma vez que taxas maiores de resfriamento significam processo mais rápido e menos tempo em uma dada temperatura, o que dificulta o processo de ordenação molecular da matriz polimérica, reduzindo a temperatura de cristalização. (CHEN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2005).

Surpreendentemente observam-se valores mais altos de T_c para a amostra B100 (mPELBD, com ramificação longa). Yang *et al.* (2012) observaram comportamento diferente ao estudar polietilenos metalocênicos com ramificações longas. Eles concluíram que a presença das ramificações longas intensifica a imperfeição dos cristalitos e este efeito aumenta com o aumento do teor de ramificações longas, ocasionando uma T_c menor. No caso

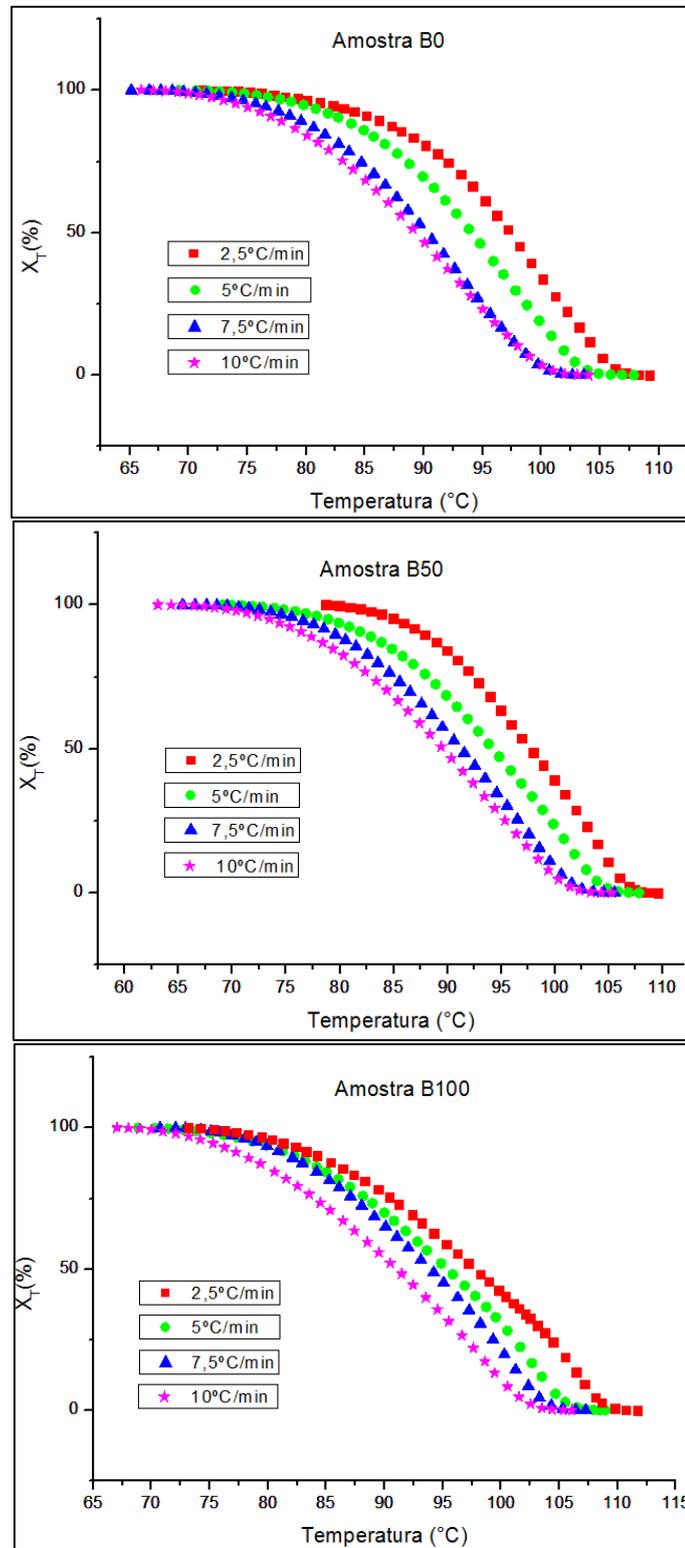
deste projeto, o MF1806S3 possui um alto teor de ramificações longas, desta forma acredita-se que a alta concentração dessas ramificações pode segregar as regiões mais lineares e ordenadas, dando origem a um melhor processo de cristalização, o que explica o maior valor de T_c .

De forma a entender o processo de cristalização das amostras, foram obtidas as curvas de cristalinidade relativa. Sendo estas definidas através da Equação (12), onde dH/dT é obtido da temperatura de início até uma dada temperatura e relacionado com a temperatura inicial e final da cristalização. Com ela obtêm-se a curva típica de cristalinidade relativa (X_T) versus temperatura (T) para as amostras resfriadas a partir do ponto fusão em diferentes taxas.

Assim como na análise isotérmica, todas as curvas de cristalinidade relativa em função de temperatura devem exibir uma forma sigmoideal. A região central ($20\% < X_T < 80\%$) é onde encontram-se as maiores taxas de cristalização. Para as amostras do grupo B (B0, B50 e B100) foram feitos os cálculos de cristalinidade relativa em função da temperatura, obtendo-se os resultados na forma de curvas, conforme Figura 20.

Como resultado foram encontrados comportamento típico de curva sigmoideal para a cristalinidade relativa. O gráfico de X_T versus T muda para a região de baixa temperatura à medida que a taxa de resfriamento aumenta. A menor taxa de resfriamento fornece mais fluidez e difusividade para as moléculas devido à menor viscosidade relativa e mais tempo para cristalizar, induzindo assim maior cristalinidade e mais perfeita cristalização em condições de baixas taxas de resfriamento (QIN, J. *et al.*, 2008).

Figura 20 - Cristalinidade relativa em função da temperatura para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.



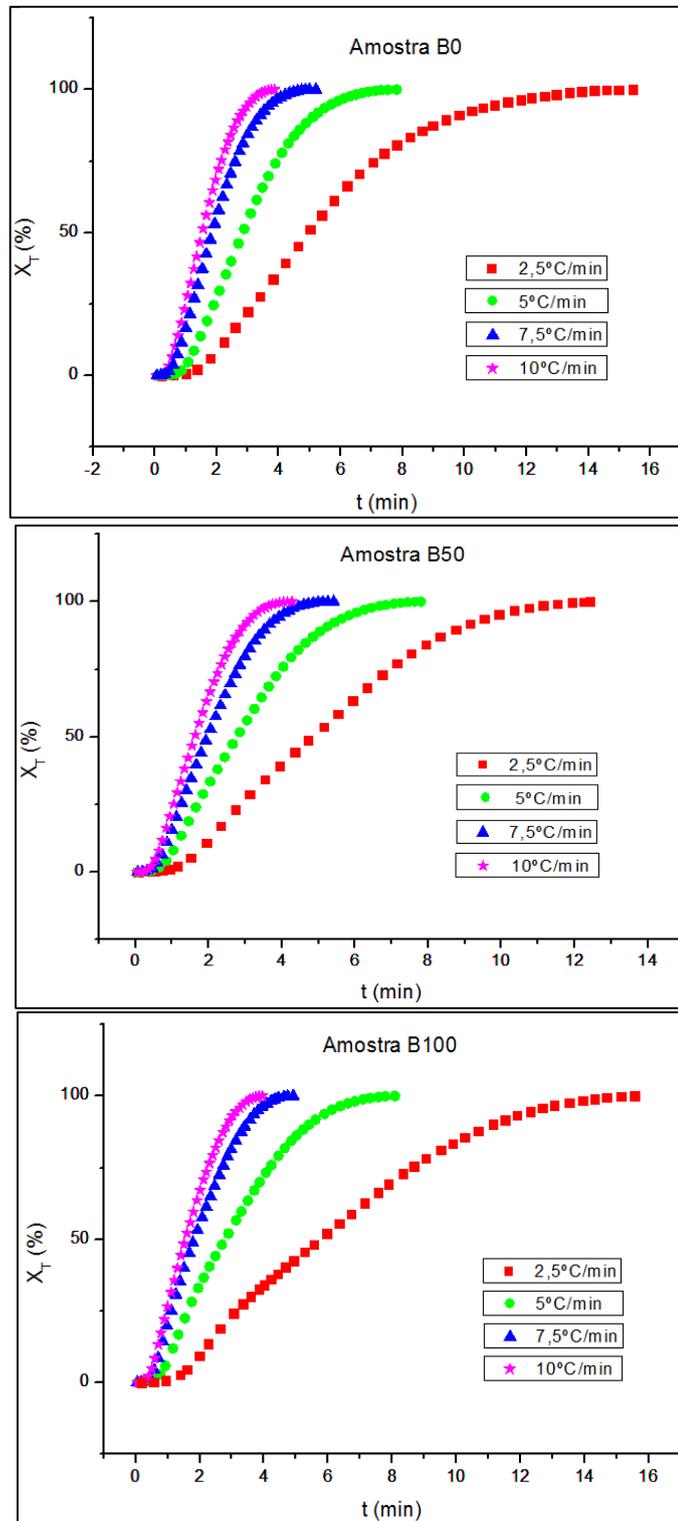
Fonte: O autor, 2019.

A equação de Ozawa é uma modificação da equação de Avrami, onde foi incorporado o fator de resfriamento, e pode ser utilizada para analisar a cristalização não isotérmica de muitos polímeros, inclusive o mPELBD. A cinética de cristalização das amostras deste trabalho foi avaliada utilizando o modelo de Ozawa, o qual é descrito através da Equação (10). Aplicando um duplo logaritmo, obtêm-se a Equação (11), que pode ser expressa graficamente como $\ln[-\ln(1-X_T)]$ em função de $-\ln(C)$. O gráfico do modelo de Ozawa deve apresentar retas paralelas e através dele são encontrados os índices de Ozawa: m dependente do mecanismo de nucleação e crescimento cristalino e $K(T)$ o fator cinético de resfriamento.

Conforme descrito por QIN, J. *et al.* (2008), os expoentes deduzidos da cristalização não-isotérmica utilizando a teoria de Ozawa não são exatos porque as temperaturas de cristalização mudam continuamente. Desta forma, a constante de taxa de cristalização $K(T)$ deve ser corrigida conforme o Modelo de Jeziorny (JEZIORNY, 1978). A temperatura de cristalização pode ser convertida para o tempo de cristalização t conforme a Equação (13). E o eixo x de temperatura da Figura 20 é transformado na escala de tempo (t), conforme pode ser observado na Figura 21.

Os gráficos de X_T versus t mostram que o tempo de cristalização aumenta à medida que a taxa de resfriamento diminui. A menor taxa de resfriamento fornece mais fluidez para as moléculas devido à menor viscosidade relativa, induzindo a maior cristalinidade e maior tempo de cristalização a baixas taxas de resfriamento.

Figura 21 - Cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.



Fonte: O autor, 2019.

Os dados relacionados ao tempo de meia vida dos polímeros estudados podem ser obtidos diretamente do gráfico de cristalinidade relativa (X_T) versus tempo, conforme mostra a Tabela 9.

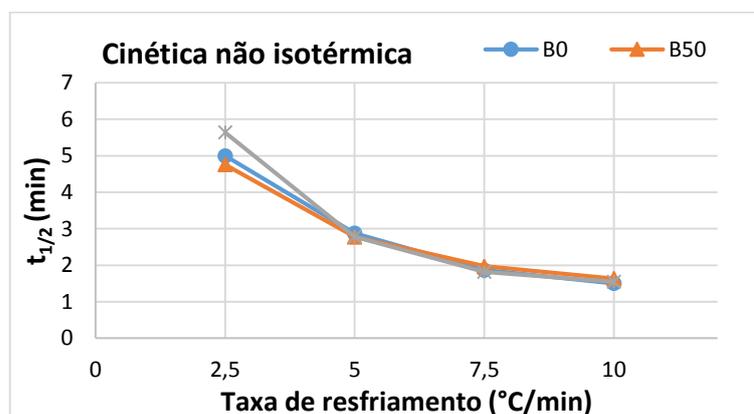
Tabela 9 - Valores de $t_{1/2}$ para as diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0, B50 e B100.

	B0	B50	B100
C (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}$ (min)
2,5	5,0	4,7	5,6
5	2,8	2,7	2,7
7,5	1,8	1,9	1,8
10	1,5	1,6	1,5

Fonte: O autor, 2019.

Estes resultados afirmam o que foi dito por Qin, J. *et al.* (2008) e demonstrado nos gráficos da Figura 22. Quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tempo em dada temperatura, logo, menor será o tempo de meia vida.

Figura 22 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras B0, B50 e B100.



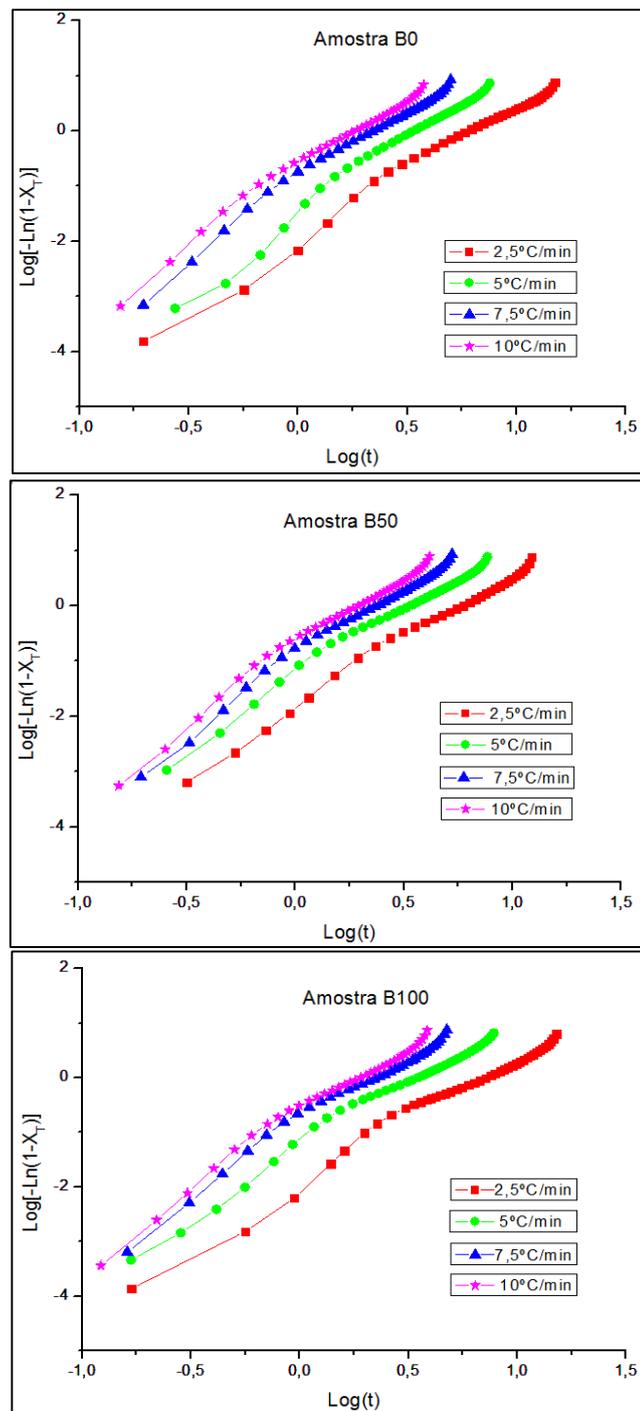
Fonte: O Autor, 2019.

Através dos dados da Tabela 9 e das curvas da Figura 22 observa-se que não foram encontradas mudanças significativas para o tempo de meia vida entre as amostras do Grupo B, com da taxa de 2,5°C/min, que mostrou aumento do tempo para maior percentual de LCB.

A Figura 23 mostra os gráficos de $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$ para cinética de cristalização não isotérmica das amostras submetidas ao primeiro processamento (Grupo B).

As linhas não apresentam formas de retas paralelas, tendendo a se cruzar em algum ponto. Segundo relatos de QIN, J. *et al.* (2008), este comportamento indica que os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais não são semelhantes.

Figura 23 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0, B50 e B100.



Fonte: O autor, 2019.

Os parâmetros de Ozawa são estimados a partir do gráfico $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$ considerando a região principal das curvas. Foram obtidos altos valores para os coeficientes de correlação linear, conforme mostra a Tabela 13. Os parâmetros $K(T)$ e o expoente de Ozawa (m), foram determinados para todas as amostras do Grupo B. Para a cinética de cristalização isotérmica, os expoentes de Avrami podem ser definidos independente da composição do material e taxas de resfriamento. Mas os expoentes deduzidos da cristalização não-isotérmica não são exatos porque as temperaturas da cristalização estão mudando continuamente, e a constante de taxa de cristalização $K(T)$ deve ser corrigida conforme Equação (14). Assim, é possível corrigir o fator $K(T)$ da cristalização não isotérmica em função da taxa de cristalização C , obtendo análise adequada do material em função da constante de velocidade de cristalização final corrigida (K').

Os valores do expoente de Ozawa (m) variam de 1 a 4 dependendo se a nucleação acontece de forma instantânea ou esporádica e das dimensões nas quais o crescimento ocorre (EDER e WLOCHOWICZ, 1983). Os valores obtidos para o expoente m , nas amostras do primeiro processamento, estão na faixa de 1,65 a 2,44, conforme pode ser observado através da Tabela 10, confirmando o que foi relatado na literatura com relação à forma de nucleação e crescimento dos cristais (EDER e WLOCHOWICZ, 1983; CHUAH *et al*, 1998; CHEN *et al*, 2014).

Tabela 10 - Parâmetros da cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0, B50 e B100.

Amostra	C (°C/min)	T _c (°C)	X _T (%)	r ²	m	K'
B0	2,5	98,6	39,51	0,995	2,01	-0,62
	5	95,6	42,86	0,996	2,27	-0,24
	7,5	92,6	42,97	0,994	2,28	-0,10
	10	92,5	44,57	0,989	2,44	-0,05
B50	2,5	104,1	37,43	0,997	1,88	-0,57
	5	101,4	38,62	0,997	1,95	-0,20
	7,5	97,6	39,88	0,999	2,03	-0,10
	10	96,5	40,93	0,998	2,11	-0,06
B100	2,5	106,5	32,71	0,991	1,65	-0,56
	5	102,9	35,51	0,997	1,78	-0,19
	7,5	100,7	37,34	0,997	1,87	-0,08
	10	98,2	38,18	0,998	1,92	-0,05

Legenda: r² = coeficiente de correlação.

Fonte: O autor, 2019.

Todas as amostras do Grupo B possuem cristalização uni ou bidimensional. O MF-1806S3 (B100) apresenta o processo mais superficial de cristalização, pois apresentou o menor valor para m nas diferentes taxas de resfriamento, comparado as amostras B0 e B50. Este resultado é coerente com o observado a partir da cristalização isotérmica, avaliado por Dartora *et al.* (2015). As ramificações longas da resina MF 1806S3 atuam de forma significativa para reduzir a velocidade de cristalização deste polímero. O Flexus 9211 (B0) apresenta valores de m entre 2,01 e 2,44 o que também o deixaria com cristalização superficial, porém bidimensional e mais superficial do que a mistura entre eles (B50). A amostra B50 apresenta nucleação superficial (uni e bidimensional), pois valores de m entre 1,88 e 2,11 foram obtidos. Isto indica um processo de nucleação homogêneo e bidimensional para o crescimento do cristalito (CHUAH *et al.*, 1998).

Pode-se observar que os valores de K' (Tabela 10) diminuem com o aumento da taxa de resfriamento, indicando que a cristalização ocorre em temperaturas menores. Este é um comportamento esperado observado em outros tipos de polímeros, como o poli(tereftalato de etileno) (PET). (CHIU *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2014).

4.2.1 Efeito da Degradação Mecânica sobre a cinética de cristalização não isotérmica.

As amostras do grupo D, processadas cinco vezes em extrusora dupla rosca, simulando a reciclagem primária de resíduos poliméricos, também foram avaliadas através da cinética de cristalização não isotérmica utilizando o modelo de Ozawa e a modificação por Jeziorny. Conforme explicado anteriormente (DILARA e BRIASSOULIS, 2000), o processamento dessas amostras espera induzir e simular a degradação termo mecânica do polietileno.

Para as amostras do Grupo D, a temperatura de início de cristalização (T_0) e a temperatura de cristalização (T_c) tendem a decrescer com taxas mais altas de resfriamento, conforme esperado (Tabela 11) (CHEN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2005).

Assim como para as amostras do primeiro processamento, observam-se valores mais altos de T_c para a amostra D100 (mPELBD com ramificação longa). Diferente dos estudos realizados por Yang *et al.* (2012), acredita-se que a alta concentração de ramificações longas da resina MF1806S3 pode segregar as regiões mais lineares e ordenadas, facilitando o processo de cristalização, o que explica o maior valor de T_c . Ao comparar os dados de T_0 e T_c das amostras do Grupo B com o quinto processamento, foram encontrados valores próximos

de temperaturas, com exceção da mistura de MF1806S3 com o Flexus 9211. A amostra D50 mostra uma queda acentuada na T_c , quando comparado ao grupo B, aproximando-se mais da amostra D0 do que da amostra D100.

Os resultados dos cálculos de cristalinidade relativa para as amostras do Grupo D foram obtidos na curva típica de cristalinidade relativa (X_T) versus temperatura (T), conforme Apêndice C. As amostras apresentam o mesmo comportamento apresentado para as amostras do Grupo B.

Tabela 11 - Valores de T_0 e T_c para diferentes taxas de resfriamento. – Amostras B0 e D0, B50 e D50, B100 e D100.

Taxas de resfriamento (°C/min.)	B0		D0	
	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_0 (°C)	T_c (°C)
2,5	109,6	98,6	109,5	97,3
5	108,4	95,6	104,8	94,4
7,5	104,1	92,6	104,1	92,0
10	104,6	92,5	104,5	91,4
Taxas de resfriamento (°C/min.)	B50		D50	
	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_0 (°C)	T_c (°C)
2,5	109,7	104,1	109,9	97,9
5	108,1	101,4	108,8	95,0
7,5	106,0	97,6	107,1	95,1
10	105,8	96,5	106,9	92,1
Taxas de resfriamento (°C/min.)	B100		D100	
	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_0 (°C)	T_c (°C)
2,5	112,1	106,5	114,5	106,1
5	109,3	102,9	109,2	101,6
7,5	107,6	100,7	108,6	100,3
10	106,5	98,2	109,4	97,5

Fonte: O autor, 2019.

A cinética de cristalização não isotérmica dessas amostras foi avaliada utilizando o modelo de Ozawa, cujo gráfico \ln versus \ln deve apresentar retas paralelas e, através dele, obtém-se os índices de Ozawa m e $K(T)$. Como os expoentes deduzidos da teoria de Ozawa não são exatos porque as temperaturas de cristalização mudam continuamente (QIN, J. *et al.*, 2008), a constante de taxa de cristalização $K(T)$ foi corrigida conforme o Modelo de Jeziorny (JEZIORNY, 1978). Através da Equação (13), a temperatura de cristalização foi convertida

para o tempo de cristalização t , e obtém-se os gráficos X_T versus t (Apêndice C). Assim como o primeiro processamento, todas as amostras do Grupo D apresentam o comportamento comum das curvas sigmoidais para a cristalinidade relativa. O tempo de meia vida das amostras D0, D50 e D100 pode ser calculado diretamente do gráfico X_T versus tempo (Tabela 12).

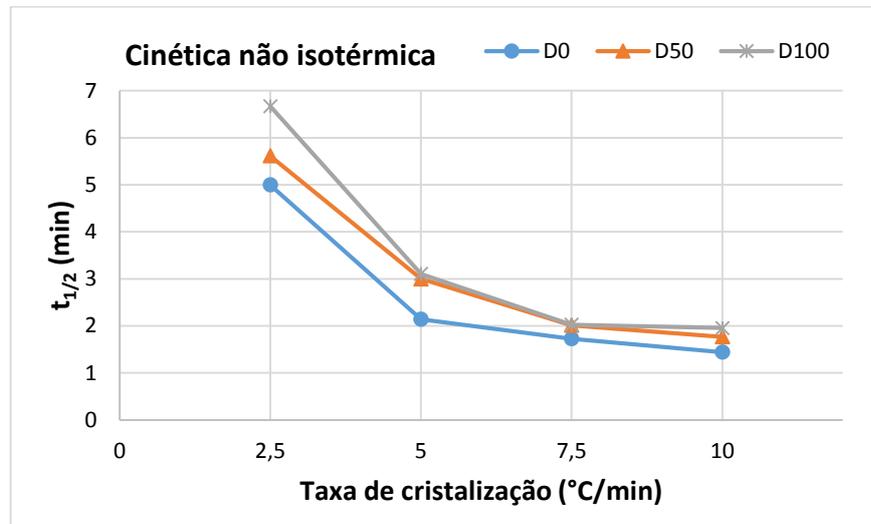
Tabela 12 - Valores de $t_{1/2}$ para diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0 e D0, B50 e D50 e B100 e D100

	B0	D0	B50	D50	B100	D100
C (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)					
2,5	5	5,5	4,7	5,6	5,6	6,6
5	2,8	2,5	2,7	2,9	2,7	3,1
7,5	1,8	1,9	1,9	2,0	1,8	2,0
10	1,5	1,6	1,6	1,7	1,5	1,9

Fonte: O autor, 2019.

Através dos resultados observados na Figura 24 é possível afirmar o que foi relatado na literatura (Qin, J. *et al.*, 2008). Quanto maior a taxa de resfriamento para que ocorra o processo de cristalização, menor será o tempo de meia vida. Assim como para o primeiro processamento, as amostras com presença de LCB (D50 e D100) demonstraram levar mais tempo para cristalizar para as diferentes taxas de resfriamento. No entanto, pode ser observado um aumento nos valores do $t_{1/2}$ quando comparadas às amostras do primeiro com o quinto processamento. Estes dados estão relacionados às mudanças químicas e à formação de ramificações, principalmente em relação ao PE, sinalizando que este polímero tende a sofrer mais formação de ramificações do que quebra de cadeia.

Figura 24 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras D0, D50 e D100



Fonte: O Autor, 2019.

Os gráficos de $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$, para cinética de cristalização não isotérmica das amostras do quinto processamento, podem ser observados na Figura 25. Assim como para as amostras do Grupo B, os gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny, apresentados na Figura 25, não formam retas paralelas e observa-se que elas tendem a se cruzar em alguns pontos. Este comportamento indica que o método não se ajusta perfeitamente à cinética de cristalização não isotérmica das amostras do Grupo D.

Figura 25 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras D0, D50 e D100 (continua)

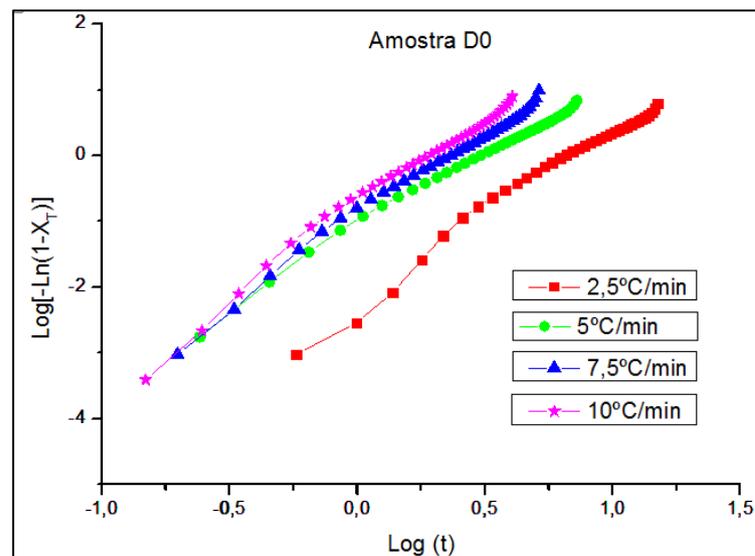
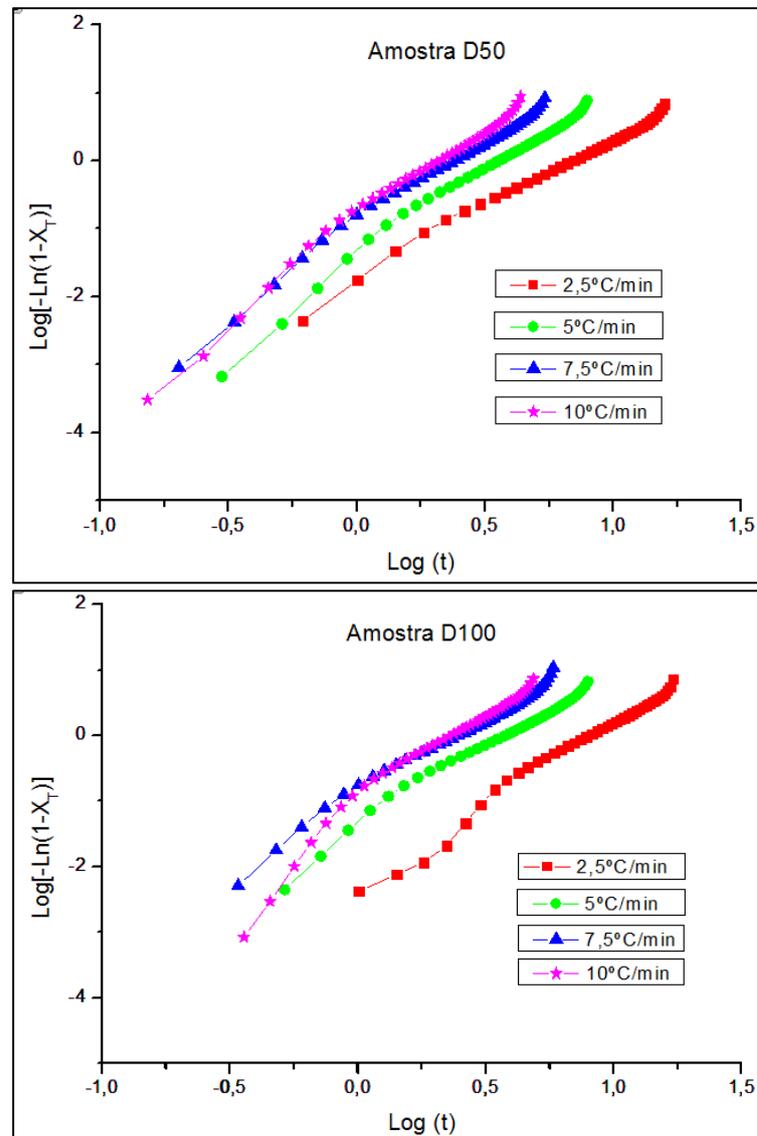


Figura 25 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny
 – Amostras D0, D50 e D100 (conclusão)



Fonte: O autor, 2019.

Os parâmetros de Ozawa para as amostras do quinto processamento (D0, D50 e D100) foram estimados a partir do gráfico $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$. Para as regiões principais de cristalização foram obtidos altos coeficientes de correlação linear (Tabela 13). O parâmetro $K(T)$ e o expoente de Ozawa também foram determinados para todas as amostras do Grupo D. O fator $K(T)$ para cristalização não isotérmica foi corrigido em função da taxa de cristalização C , obtendo análise adequada do material com base na constante de velocidade de cristalização final corrigida (K').

Para as amostras do quinto processamento, os valores obtidos para o expoente m estão na faixa de 1,78 a 2,20, conforme apresentado na Tabela 13. Desta forma, todas as amostras do Grupo D possuem cristalização uni ou bidimensional. Assim como para a amostra do MF-1806S3 do primeiro processamento (B100), a amostra D100 apresenta valores menores ou iguais para o expoente m , nas diferentes taxas de resfriamento, quando comparados aos das amostras D0 e D50, caracterizando um processo mais superficial de cristalização.

No entanto, após o quinto processamento, os valores de m apresentaram pequenas variações, comparados ao primeiro processamento, indicando que a degradação termomecânica não apresenta modificações significativas na nucleação e crescimento cristalino dos mPELBD analisados.

Os valores de K' aumentaram com o aumento da taxa de resfriamento e com a redução da temperatura de cristalização, indicando um processo mais rápido de crescimento cristalino. Este é um comportamento esperado observado, anteriormente e em outros estudos, em diferentes tipos de polímeros, como no PET. (CHIU *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2014). Comparado aos resultados do Grupo B, para essas análises foram observados valores menores de velocidade de cristalização para todas as amostras e atribuídos à presença de grupos laterais ou cadeias de ramificações longas que podem surgir após o processo de degradação termo mecânica.

Tabela 13 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e D0, B50 e D50, D100 e D100 (continua)

Amostra	C (°C/min)	Tc (°C)	\bar{X}_T (%)	r^2	m	K'
B0	2,5	98,6	39,51	0,995	2,01	-0,62
	5	95,6	42,86	0,996	2,27	-0,24
	7,5	92,6	42,97	0,994	2,28	-0,10
	10	92,5	44,57	0,989	2,44	-0,05
D0	2,5	97,3	41,94	0,997	2,19	-0,71
	5	94,4	39,14	0,999	1,98	-0,19
	7,5	92,0	41,43	0,999	2,15	-0,10
	10	91,4	42,05	0,999	2,20	-0,06
B50	2,5	104,1	37,43	0,997	1,88	-0,57
	5	101,4	38,62	0,997	1,95	-0,20
	7,5	97,6	39,88	0,999	2,03	-0,10
	10	96,5	40,93	0,998	2,11	-0,06

Tabela 14 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e D0, B50 e D50, D100 e D100 (conclusão)

Amostra	C (°C/min)	T _c (°C)	X _T (%)	r ²	m	K'
D50	2,5	97,9	35,58	0,999	1,78	-0,59
	5	95,0	40,42	0,999	2,07	-0,23
	7,5	95,1	40,39	0,999	2,07	-0,10
	10	92,1	41,93	0,999	2,19	-0,07
B100	2,5	106,5	32,71	0,991	1,65	-0,56
	5	102,9	35,51	0,997	1,78	-0,19
	7,5	100,7	37,34	0,997	1,87	-0,08
	10	98,2	38,18	0,998	1,92	-0,05
D100	2,5	106,1	39,72	0,999	2,02	-0,73
	5	101,6	39,27	0,995	1,99	-0,22
	7,5	100,3	38,43	0,998	1,94	-0,10
	10	97,	42,11	0,999	2,20	-0,08

Fonte: O autor, 2019.

4.2.2 Efeito da Degradação à Luz UV sobre a cinética de cristalização não isotérmica.

As amostras do grupo E, expostas à luz ultravioleta por 1000 horas, durante 42 dias, simulando a degradação termo oxidativa, também foram avaliadas através da cinética de cristalização não isotérmica, utilizando o modelo de Ozawa e a modificação por Jeziorny.

A partir desta análise observa-se que as amostras do Grupo E apresentam o comportamento esperado para as temperaturas de transição térmica. A temperatura de início de cristalização (T₀) e a temperatura de cristalização (T_c) decrescem com taxas mais altas de resfriamento (CHEN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2005), conforme Tabela 14.

Tabela 15 - Valores de T₀ e T_c para diferentes taxas de resfriamento – Amostras B0 e E0, B50 e E50, B100 e E100.

Taxas de resfriamento (°C/min.)	B0		E0	
	T ₀ (°C)	T _c (°C)	T ₀ (°C)	T _c (°C)
2,5	109,6	98,6	108,4	97,7
5	108,4	95,6	106,5	95,0
7,5	104,1	92,6	106,3	94,7
10	104,6	92,5	104,7	92,1
Taxas de resfriamento (°C/min.)	B50		E50	
	T ₀ (°C)	T _c (°C)	T ₀ (°C)	T _c (°C)
2,5	109,7	104,1	112,7	97,6
5	108,1	101,4	109,5	95,3
7,5	106,0	97,6	107,7	93,1
10	105,8	96,5	106,9	90,3
Taxas de resfriamento (°C/min.)	B100		E100	
	T ₀ (°C)	T _c (°C)	T ₀ (°C)	T _c (°C)
2,5	112,1	106,5	112,5	106,5
5	109,3	102,9	111,8	103,2
7,5	107,6	100,7	111,5	102,4
10	106,5	98,2	109,0	97,1

Fonte: O autor, 2019.

Para todas as amostras expostas à luz UV, o processo de cristalização iniciou em temperaturas mais altas e o pico da cristalização ocorreu em temperaturas ligeiramente menores, comparado ao primeiro processamento, com exceção da amostra E100, a qual possui temperaturas de cristalização ligeiramente maiores. De forma que alguma alteração estrutural decorrente do processo oxidativo altera a cristalização do polímero.

Através dos cálculos de cristalinidade relativa para as amostras expostas à Luz UV, resfriadas a partir do ponto fusão em diferentes taxas, foram obtidas as curvas sigmoidais típicas de cristalinidade relativa versus temperatura (Apêndice C). As curvas dos gráficos de X_T versus T para as amostras do Grupo E apresentam comportamento similar ao primeiro processamento.

A cinética de cristalização não isotérmica também foi avaliada utilizando o modelo de Ozawa corrigido por Jeziorny (JEZIORNY, 1978). As curvas de cristalinidade relativa (X_T) em função do tempo, para as amostras E0, E50 e E100, podem ser vistas no Apêndice C.

O tempo de meia vida foi calculado diretamente do gráfico de cristalinidade relativa (X_T) versus tempo, conforme dados da Tabela 15.

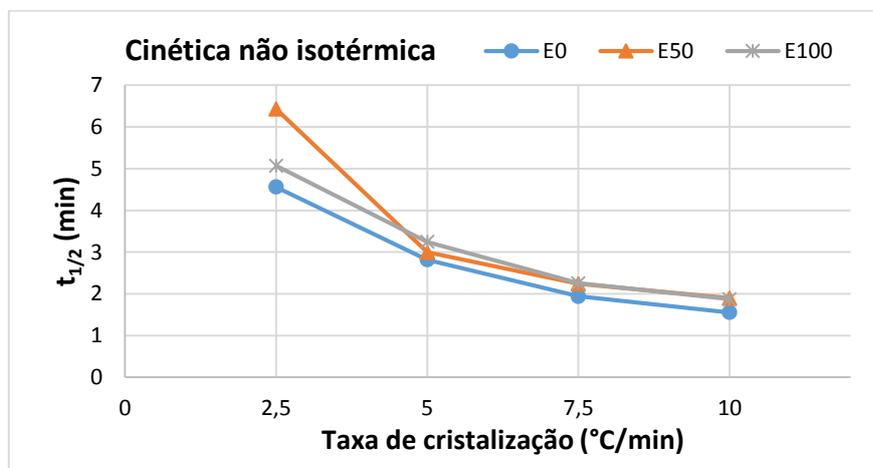
Tabela 16 - Valores de $t_{1/2}$ para diferentes taxas de resfriamento. – Amostra B0 e E0, B50 e E50 e E100 e E100.

	B0	E0	B50	E50	B100	E100
C (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)					
2,5	5,0	4,5	4,7	6,4	5,6	5,0
5	2,8	2,8	2,7	2,9	2,7	3,2
7,5	1,8	1,9	1,9	2,2	1,8	2,2
10	1,5	1,5	1,6	1,8	1,5	1,8

Fonte: O autor, 2019.

As amostras com presença de LCB demoram mais para cristalizar para as diferentes taxas de resfriamento, do que as amostras com presença apenas de cadeias de ramificações curtas. Assim como no quinto processamento, no geral, as amostras expostas à luz UV possuem $t_{1/2}$ maior quando comparadas as amostras do Grupo B (Figura 26). Os produtos decorrentes da foto degradação de polímeros podem ser grupos oxigenados ou formação de ramificações, os quais influenciam de diferentes formas na cristalização, podendo levar a uma cristalização lenta.

Figura 26 - Gráfico do $t_{1/2}$ em função da temperatura de cristalização (T_c) para cristalização não isotérmica – Amostras E0, E50 e E100.

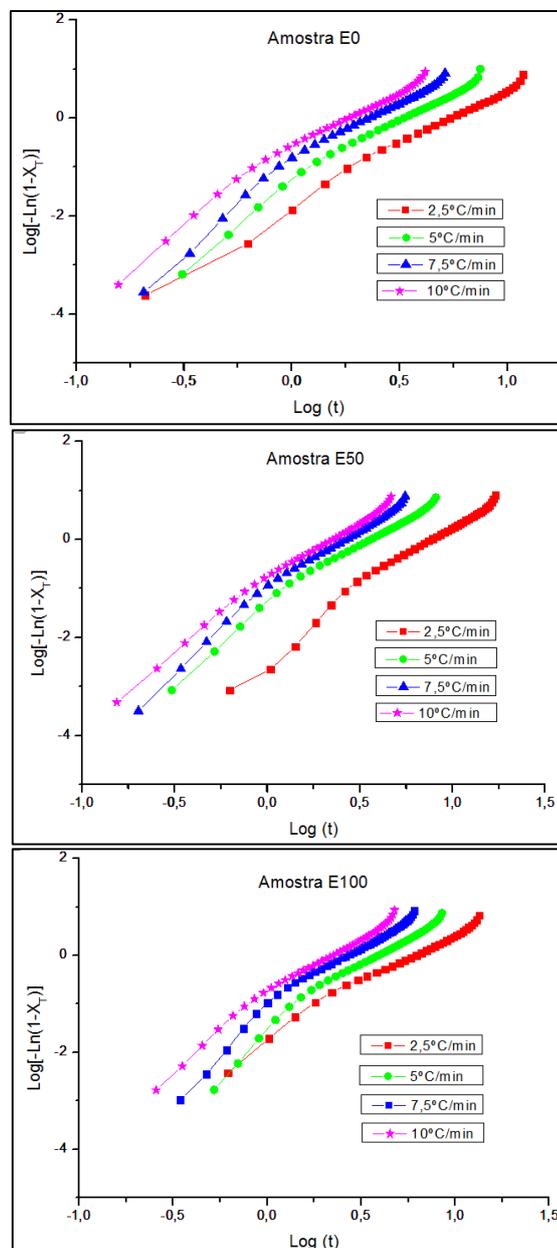


Fonte: O Autor, 2019.

Os gráficos de Ozawa $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$ para cinética de cristalização não isotérmica das amostras expostas à luz UV são mostrados na Figura 27.

Os gráficos não apresentam retas paralelas, assim como as amostras do grupo B, segregando visivelmente a cristalização primária da secundária e indicando que o modelo não ajusta perfeitamente a cinética de cristalização não isotérmica para amostras expostas à radiação ultravioleta. Os parâmetros de Ozawa para as amostras E0, E50 e E100 foram estimados a partir do gráfico $\log[-\ln(1-X_T)]$ versus $\log(t)$.

Figura 27 - Gráficos de Ozawa modificado por Jeziorny
– Amostras E0, E50 e E100.



Fonte: O autor, 2019.

Considerando as regiões principais de cada gráfico, foram obtidos altos coeficientes de correlação linear, conforme Tabela 16. Para as amostras do grupo E também foram determinados o expoente de Ozawa (m) e constante de velocidade de cristalização final corrigida (K'). Os valores obtidos para o expoente m estão na faixa de 1,86 a 2,20, ou seja, as amostras expostas à radiação UV apresentam processo de cristalização bidimensional para praticamente todas as amostras em diferentes taxas de resfriamento.

Assim como para a amostra do primeiro processamento com 100% de LCB (B100), a amostra E100 apresenta valores próximos para o expoente m , comparado às amostras E0 e E50, caracterizando também um processo mais superficial de cristalização. Porém, após a exposição à luz UV, foi observado uma pequena redução dos valores de m para a amostra com cadeias de ramificações curtas e um acréscimo desses valores na presença de LCB, comparados ao primeiro processamento. Isso indica que a fotodegradação leva a uma modificação na estrutura do polímero e, possivelmente, presença de ramificações de cadeias longas.

Tabela 17 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e E0, B50 e E50 e B100 e E100 (continua)

Amostra	C (°C/min)	T _c (°C)	X _T (%)	R ²	m	K'
B0	2,5	98,6	39,51	0,995	2,01	-0,62
	5	95,6	42,86	0,996	2,27	-0,24
	7,5	92,6	42,97	0,994	2,28	-0,10
	10	92,5	44,57	0,989	2,44	-0,05
E0	2,5	97,7	40,08	0,999	2,05	-0,60
	5	95,0	41,50	0,998	2,15	-0,22
	7,5	94,7	42,07	0,997	2,20	-0,10
	10	92,1	41,01	0,999	2,11	-0,05
B50	2,5	104,1	37,43	0,997	1,88	-0,57
	5	101,4	38,62	0,997	1,95	-0,20
	7,5	97,6	39,88	0,999	2,03	-0,10
	10	96,5	40,93	0,998	2,11	-0,06
E50	2,5	97,6	40,28	0,999	2,06	-0,73
	5	95,3	39,17	0,999	1,98	-0,22
	7,5	93,1	41,58	0,999	2,16	-0,12
	10	90,3	41,27	0,999	2,13	-0,07

Tabela 18 - Parâmetros de cristalização não isotérmica – Método de Ozawa modificado por Jeziorny – Amostras B0 e E0, B50 e E50 e B100 e E100 (conclusão)

Amostra	C (°C/min)	T _c (°C)	X _T (%)	R ²	m	K'
B100	2,5	106,5	32,71	0,991	1,65	-0,56
	5	102,9	35,51	0,997	1,78	-0,19
	7,5	100,7	37,34	0,997	1,87	-0,08
	10	98,2	38,18	0,998	1,92	-0,05
E100	2,5	106,5	37,05	0,999	1,86	-0,58
	5	103,2	39,99	0,999	2,04	-0,24
	7,5	102,4	40,74	0,999	2,09	-0,12
	10	97,1	40,41	0,999	2,07	-0,07

Fonte: O autor, 2019.

O Flexus 9211 (E0) apresenta valores de m acima de 2,0 o que deixaria com cristalização superficial assim como o MF1806S3, porém bidimensional. A amostra E50 apresenta nucleação superficial uni e bidimensional, pois valores de m entre 1,98 e 2,16 foram obtidos. Porém, mais bidimensionais do que unidimensional, comparado a mesma amostra do Grupo B.

Conforme pode ser visto na Tabela 16, os valores de K' pouco se alteram com o aumento da taxa de resfriamento e com a redução da temperatura de cristalização, indicando um processo mais rápido de nucleação e crescimento cristalino. Este é um comportamento esperado observado em outros tipos de polímeros, como o PET. (CHIU *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2014). Comparado aos resultados do Grupo B, foram observadas poucas alterações no fator K', indicando que a fotodegradação pouco influencia na velocidade de cristalização, apenas alterando o tipo de nucleação e crescimento cristalino.

4.2.3 Energia de Ativação da cinética de cristalização não isotérmica.

A energia necessária para que o processo de cristalização não isotérmica do PELBD ocorra, conhecida como energia de ativação, pode ser estimada a partir da variação da temperatura de pico de cristalização T_c com a taxa de resfriamento C pela abordagem de Kissinger (equação 17) (QIN, J. *et al.*, 2008). A relação entre a energia de ativação e a constante dos gases (E_a/R) pode ser determinada pela inclinação do gráfico de Kissinger de

$\ln(C/T_c^2)$ versus $1/T_c$. Os gráficos de Kissinger para as amostras da cinética de cristalização não isotérmica estão apresentados no Apêndice D. Os dados de energia de ativação da cinética de cristalização não isotérmica podem ser observados na Tabela 17:

Tabela 19 - Energia de Ativação (E_a) da cinética de cristalização não isotérmica

E_a (kJ/Mol)			
Grupo B	B0	B50	B100
	-101,40	-87,71	-89,14
Grupo D	D0	D50	D100
	-99,86	-114,23	-82,62
Grupo E	E0	E50	E100
	-114,23	-113,61	-79,69

Fonte: O autor, 2019.

O processo de cristalização de um polímero ocorre no resfriamento, por isso, os valores encontrados para a energia de ativação são negativos. De acordo com os dados da Tabela 17, os mPELBD com presença de LCB necessitam de menor energia para cristalizar, tornando o processo mais fácil. Comparadas as amostras do Grupo B, as amostras dos Grupos D apresentam alto valor de energia de ativação, em função da degradação termomecânica. Já as amostras do Grupo E possuem maior energia de ativação principalmente 100% de LCB, provavelmente devido à degradação foto oxidativa que pode se intensificar na presença de ramificações longas.

Surpreendentemente, assim como na análise isotérmica, a energia de ativação para as amostras de mPELBD com LCB mostraram valores menores do que as amostras sem LCB, ou seja, necessitam de menor energia para cristalizar. Mas, segundo Mandelkern (2004), alto teor de cristais e fácil processo de cristalização não está relacionado com esferulitos perfeitos que garantam selagem perfeita.

Segundo Bansal e Doremus (1984), nas transformações isotérmicas a E_a geralmente não é função de tempo ou grau de transformação. Em faixas estreitas de temperatura a E_a pode se constante, mas em maiores amplitudes de temperatura pode depender de taxas de nucleação e crescimento de cristais, os quais têm grande dependência da temperatura. Para cinética de cristalização não isotérmica, a E_a deve ser assumida como independente da temperatura. Em cada temperatura T em um experimento DSC, a deflexão da linha base é

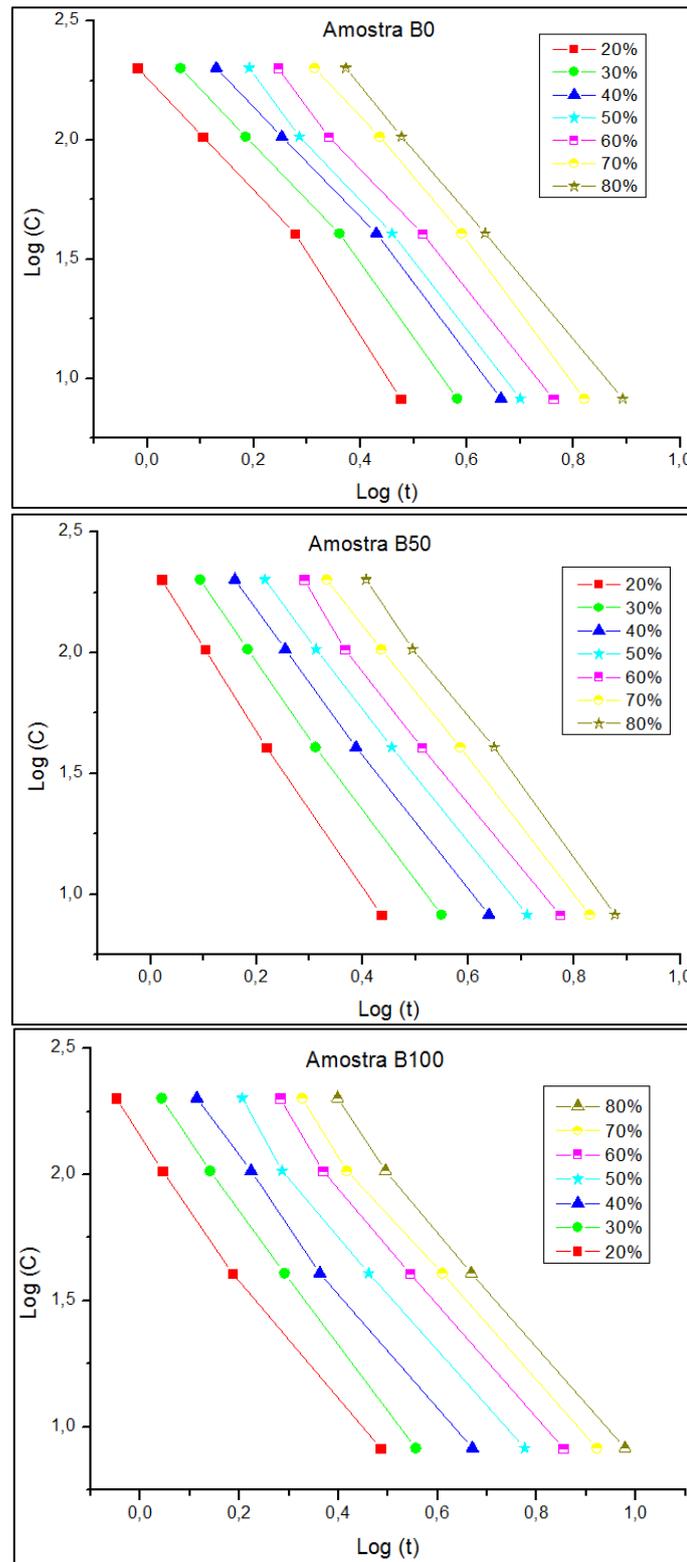
considerada proporcional à taxa de reação instantânea. Essa suposição exige que a temperatura da amostra seja uniforme, de modo que a temperatura da interface seja afetada de maneira insignificante pela liberação do calor latente de transformação na interface de crescimento. No entanto, se a taxa de crescimento de cristais for alta, a temperatura pode não ser uniforme e causar desvios no método aplicado.

4.3 Aplicação da Teoria de Mo na cinética de cristalização não isotérmica

A teoria proposta por Mo foi desenvolvida combinando conceitos presentes na teoria de Avrami e na teoria de Ozawa. Durante o processo de cristalização não isotérmica, a relação entre o tempo t e a temperatura T de cristalização é dada pela Equação 10. Como o grau de cristalinidade está relacionado com a taxa de resfriamento C e com o tempo de cristalização t , segundo Mo *et al.* (1997) a relação entre C e t é construída em um dado grau de cristalinidade.

Assim como estudos realizados por QIN, J. *et al.* (2008), a velocidade de cristalização (K') aumenta e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) diminui com a taxa de resfriamento. Estes valores aumentaram de forma significativa comparado com a cristalização isotérmica. Para comparação e análise desses resultados, o método proposto por Mo é empregado (Equação 15) e são gerados os gráficos $\log C \times \log t$, através da Equação (16), para diferentes cristalinidades relativas. Esses gráficos devem apresentar retas paralelas e, através deles são obtidos os parâmetros de Mo: $F(T)$, caracterizado como o intercepto da reta, e o parâmetro “ a ”, a inclinação da reta (MO *et al.*, 1997). Os gráficos de Mo foram obtidos para as amostras do primeiro processamento, simulando o material virgem, conforme Figura 28.

Figura 28 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras B0, B50 e B100.



Fonte: O Autor, 2019.

Pode ser visto que os gráficos produzem uma série de linhas a um dado grau de cristalinidade relativa, assim como observado por Mo *et al.* (1997) em suas análises. A Tabela 18 mostra o parâmetro $F(T)$ e os valores de a , estimados a partir da Figura 28 para as amostras do Grupo B. Os valores de $F(T)$ aumentam com o grau de cristalinidade e os valores de a são quase constantes para todas as amostras do Grupo B na análise de cristalização não isotérmica a partir do estado fundido, conforme descrito por Mo *et al.* (1997).

Tabela 20 - Parâmetros de Mo para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras B0, B50 e B100.

X_T (%)	B0		B50		B100	
	F(T)	a	F(T)	a	F(T)	a
20	197,01	2,78	228,39	3,33	137,92	2,57
30	315,96	2,65	374,60	3,03	253,17	2,68
40	461,62	2,58	561,11	2,88	420,61	2,59
50	645,73	2,68	781,60	2,78	544,32	2,37
60	878,64	2,64	1199,78	2,81	768,55	2,32
70	1569,44	2,75	1704,41	2,78	1016,53	2,28
80	1955,00	2,66	3025,30	2,91	1476,35	2,31

Fonte: O Autor, 2019.

Entretanto, na mesma cristalinidade relativa, os valores de $F(T)$ das amostras com 100% de LCB são menores que os do Flexus 9211 e da mistura, indicando que baixa taxa de resfriamento é necessária para atingir tal cristalinidade. Ou seja, implica numa cristalização mais lenta o que reflete num processo mais fácil de cristalização. Esta conclusão não é bem consistente com os resultados obtidos da análise de Ozawa modificada por Jeziorny, porque a presença de ramificações longas tende a baixar as temperaturas em que ocorrem o pico de cristalização, e as taxas de cristalização são determinadas também pela temperatura (QIN, J. *et al.*, 2008).

Os valores do parâmetro a apresentam pouca variação para cada amostra em diferentes cristalinidades relativas. E, são maiores na mistura (B50) aproximando-se mais da amostra B0 do que da amostra B100, indicando que a presença de LCB dificulta a nucleação e crescimento cristalino. O efeito das cadeias das ramificações longas não é o mesmo em cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica. Na cristalização isotérmica, o aumento no índice de Avrami “ n ” ocorre para as amostras com ramificação longa. Já no processo não

isotérmico observa-se uma redução no índice de Ozawa e na velocidade de cristalização para as amostras com LCB.

4.3.1 Teoria de Mo e o Efeito da Degradação Mecânica sobre a cinética de cristalização não isotérmica.

Para as amostras submetidas à degradação mecânica a partir do quinto processamento, também foram avaliados a velocidade de cristalização (K') e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) em função da taxa de resfriamento (C). Em seguida, os dados foram comparados com a cinética de cristalização isotérmica utilizando o método proposto por Mo.

A Figura 29 mostra os gráficos de $\log C \times \log t$ obtidos para as amostras do Grupo D, os quais também apresentam uma série de linhas a diferentes graus de cristalinidade relativa (Mo *et al.*, 1997).

Figura 29 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras D0, D50 e D100 (continua)

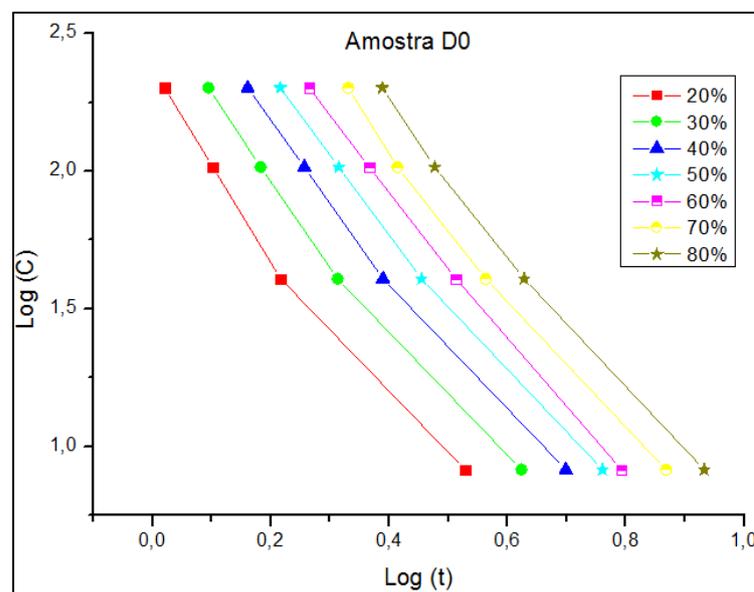
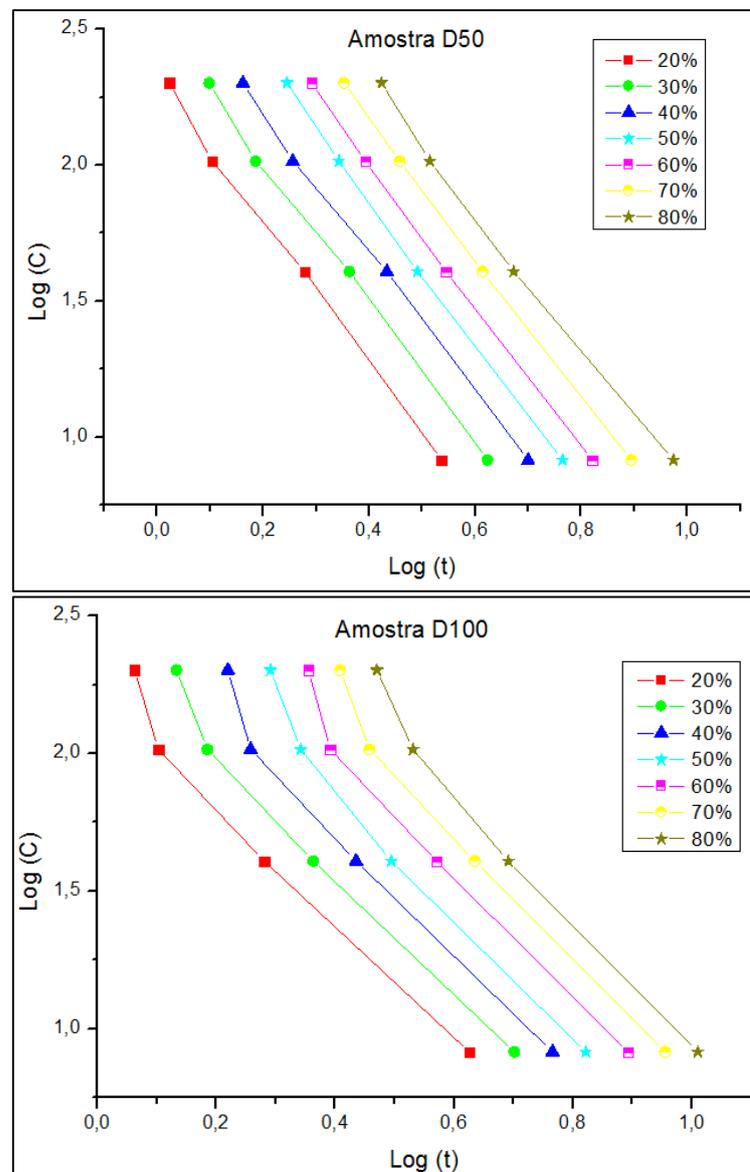


Figura 29 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras D0, D50 e D100 (conclusão)



Fonte: O Autor, 2019.

O gráfico da amostra D100 possui um desvio na taxa de 10°C/min relacionado a algum desvio na aplicação do modelo, indicando que o método não se aplica perfeitamente para análise dessas amostras. A Tabela 19 mostra o parâmetro $F(T)$ e os valores de a , estimados a partir da Figura 29 para as amostras D0, D50 e D100. Assim como para o primeiro processamento, os valores de $F(T)$ aumentam com o grau de cristalinidade e os valores de a são quase constantes para todas as amostras do quinto processamento (Mo *et al.*, 1997).

Diferente das amostras do Grupo B, na mesma cristalinidade relativa, os valores de $F(T)$ das amostras com LCB (D100) são maiores que os do Flexus 9211 (D0) e menores que a amostra D50. Este comportamento indica que alta taxa de resfriamento é necessária para atingir a cristalinidade, desta forma, o processo de cristalização se torna mais difícil. A conclusão é consistente com os resultados obtidos da análise de Ozawa modificada por Jeziorny, visto que a presença de ramificações longas tende a diminuir as velocidades de cristalização.

Tabela 21 - Parâmetros de Mo para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras D0, D50 e D100.

X_T (%)	D0		D50		D100	
	F(T)	a	F(T)	a	F(T)	a
20	195,88	2,67	215,31	2,64	214,14	2,31
30	313,17	2,58	342,33	2,59	326,26	2,32
40	471,07	2,55	495,41	2,53	515,16	2,38
50	652,64	2,52	859,05	2,65	840,65	2,49
60	950,67	2,61	1112,17	2,60	1119,03	2,42
70	1228,76	2,53	1545,66	2,55	1555,75	2,41
80	1717,54	2,51	2068,01	2,48	2403,55	2,47

Fonte: O Autor, 2019.

Assim como para o primeiro processamento, os valores do parâmetro a apresentam pouca variação para cada amostra em diferentes cristalinidades relativas. Entre as amostras do Grupo D, os valores de “ a ” ainda são maiores para a mistura (D50) aproximando mais da amostra com 0% de LCB, indicando que a presença de LCB pode dificultar a nucleação e crescimento cristalino após degradação termomecânica. Assim como avaliado anteriormente, o comportamento das amostras com cadeias das ramificações longas não é o mesmo em cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica. Na primeira, observa-se o aumento no índice de Avrami “ n ”. E, na segunda, ocorre redução no índice de Ozawa para as amostras com LCB.

4.3.2 Teoria de Mo e o Efeito da Degradação à Luz UV sobre a cinética de cristalização não isotérmica.

O efeito da degradação no PE quando submetido à luz UV também foi avaliada através da teoria proposta por Mo para análise da cinética de cristalização não isotérmica. Os gráficos de $\log C \times \log t$ para diferentes cristalinidades relativas das amostras expostas à radiação ultravioleta (Grupo E) são demonstrados na Figura 30.

Figura 30 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras E0, E50 e E100 (continua)

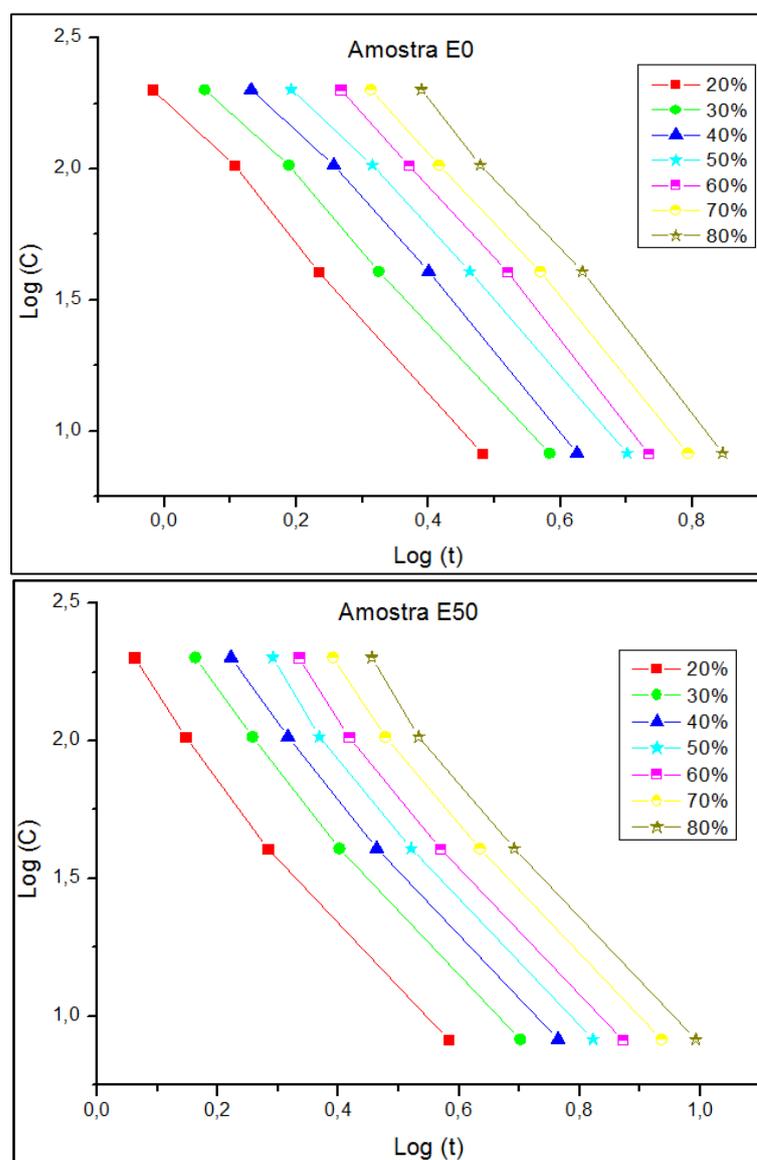
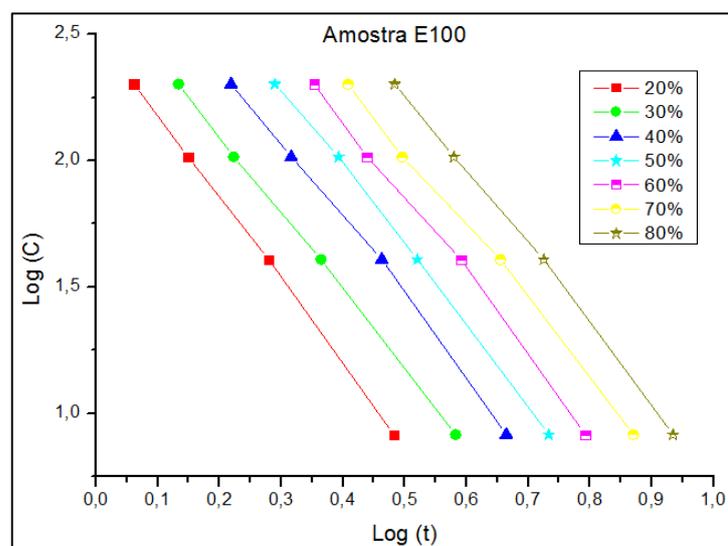


Figura 30 - Gráficos de Mo para diferentes cristalinidades relativa – Amostras E0, E50 e E100 (conclusão)



Fonte: O Autor, 2019.

Assim como para o primeiro processamento, os gráficos produzem uma série de linhas paralelas com relação à um dado grau de cristalinidade relativa (Mo *et al.*, 1997), demonstrando que o método utilizado se aplica à esta análise.

A Tabela 20 mostra o parâmetro $F(T)$ e os valores do parâmetro a , obtidos dos gráficos de $\log(C)$ versus $\log(t)$ para as amostras do Grupo E. Os valores de $F(T)$ aumentam consideravelmente com o grau de cristalinidade e os valores de “ a ” apresentam algumas variações.

Tabela 22 - Parâmetros de Mo para cristalização não isotérmica em diferentes cristalinidades relativas – Amostras E0, E50 e E100.

X_T (%)	E0		E50		E100	
	F(T)	a	F(T)	a	F(T)	a
20	188,29	2,81	260,33	2,62	323,48	3,28
30	307,28	2,68	481,24	2,55	514,38	3,07
40	514,53	2,83	674,75	2,53	994,40	3,09
50	720,03	2,74	975,93	2,55	1711,46	3,14
60	1298,72	2,97	1258,69	2,53	2541,22	3,11
70	1641,56	2,87	1725,91	2,50	3221,90	2,95
80	2975,79	3,00	2494,70	2,52	6255,74	3,06

Fonte: O Autor, 2019.

Assim como as amostras submetidas a degradação termomecânica e diferente das amostras do Grupo B, os valores de $F(T)$ das amostras com LCB (E100) são maiores que os da amostra sem LCB e do que a mistura (E0 e E50), tornando o processo de cristalização mais difícil. Desta forma, esta análise se torna coerente com os resultados da análise de Ozawa modificada por Jeziorny, uma vez que a presença de LCB tende a reduzir as velocidades de cristalização.

Os valores de “a” apresentaram um pouco mais de variação para cada amostra em diferentes cristalinidades relativas, apresentando características de nucleação e crescimento cristalino bi e tridimensional. Sendo estes valores maiores na amostra E100, o que indica que a exposição à luz UV gerou alguma alteração estrutural e aumentou a nucleação e o crescimento cristalino.

CONCLUSÃO

O mPELBD é um material pouco estudado devido ao difícil processo de cristalização. A determinação das transições térmicas para as amostras de mPELBD indicou uma cinética de cristalização complexa devido à estreita distribuição de massa molar destes polímeros. Ao avaliar os resultados de análise por DSC para cristalização isotérmica e não isotérmica com a primeira passagem na extrusora, não foi observada alteração no comportamento cristalino. O que já era esperado, pois a moldagem por extrusão do polímero tem como objetivo obter materiais com as mesmas características do produto original.

Aplicando-se o método de Avrami para as amostras, concluiu-se que o modelo pode ser utilizado na análise da cinética de cristalização isotérmica das amostras de mPELBD submetidas a reciclagem, devido a presença de linhas paralelas na região principal de cristalização. No entanto, a presença de ramificações longas tende a aumentar o tempo de cristalização do mPELBD, indicando que um desvio no método altera o resultado desta análise. Considerando que a cinética de cristalização deve estudar o processo sem nenhum cristal formado antes de atingir a temperatura de cristalização determinada, é possível que a dificuldade de aplicação de altas taxas de resfriamento no aparelho de DSC, tenha afetado as análises, impossibilitando o uso destes dados de Avrami.

Através da análise da cinética de cristalização não isotérmica, aplicando a teoria de Ozawa modificada por Jeziorny, concluiu-se que o método não se ajusta perfeitamente na análise das amostras. As retas do gráfico de Ozawa não se apresentam de forma paralela, indicando diferentes processos de nucleação e crescimento de cristais. As amostras submetidas à degradação termo mecânica não apresentaram alterações significativas, mas as amostras expostas à luz UV se comportaram de forma diferente, ambas comparadas ao primeiro processamento. Na presença de LCB, tanto as amostras do quinto processamento quando as expostas à radiação UV apresentaram maior tempo de meia vida, relacionados às mudanças químicas e a formação de ramificações.

O modelo de Mo se aplica na análise da cinética de cristalização não isotérmica para todas as amostras analisadas, com exceção das amostras com LCB do quinto processamento que, para a taxa de 10°C/min, apresentaram um desvio relacionado com a aplicação do modelo. Conforme relatado por Mo *et al* (1997) para todas as amostras analisadas os valores de F(T) aumentaram com o grau de cristalinidade e os valores do parâmetro a são quase constantes. Diferente do primeiro processamento, as amostras do Grupo D e expostas à

radiação UV apresentaram um processo mais difícil de cristalização, indicando que os processos degradativos afetam a cristalização do mPELBD na presença de LCB e, conseqüentemente, as propriedades dos polímeros pós consumo.

De forma surpreendente, foi observado através dos cálculos da energia de ativação, isotérmica e não isotérmica, que as amostras de mPELBD com LCB mostraram valores menores do que as amostras sem LCB, necessitando de menor energia para cristalizar.

O estudo dos mPELBD mostra que, a reciclagem primária de itens industriais pode ser realizada com pouca alteração no processo de cristalização. Contudo, a reciclagem de materiais pós-consumo, que ficam expostos à radiação UV durante seu uso ou descarte, deve alterar significativamente as propriedades finais destes materiais. A reciclagem mecânica de materiais poliméricos, principalmente de polietilenos, seja de materiais pós-consumo ou não, é uma solução viável para minimizar os impactos ambientais destes resíduos sólidos, contudo a tecnologia e a ciência devem acompanhar estes processos para adequar o produto final às necessidades de aplicações nas mais diversas áreas de atuação.

REFERÊNCIAS

BANSAL, N. B. e DOREMUS, R. H. Determination of reaction kinetic parameters from variable temperature DSC or DTA. Journal of Thermal Analysis, v.29, 115-119, 1984.

BECKER, M. R. Preparação e avaliação das propriedades de misturas de polietileno de baixa densidade com polietileno linear de baixa densidade. 2002. Dissertação Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BERNAL C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. Química Nova, v. 25, n. 5, p.849-855, 2002.

BRASKEM a. Folha de dados: Polietileno de Baixa Densidade Linear FLEXUS 9211. Disponível em: < <http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=153> >. Acesso em: 01 de fevereiro de 2019.

BRASKEM b. Folha de dados: Polietileno de Baixa Densidade Linear PROXESS 1806S3. Disponível em: < <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=180> >. Acesso em: 01 de fevereiro de 2019.

BRITO, A. C. Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PHB em diferentes concentrações. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

BUTLER, T.I. PE Process. In: WAGNER, John R., Jr. (eds.) Multilayer flexible packaging. New York: Elsevier, 2010. cap. 2, p.15-30.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p.705.

CANEVAROLO, S. V. J. Ciência dos Polímeros. 2.ed. São Paulo: Artiliber Editora Ltda., 2006. 280 p.

CARVALHO, B. M.; BRETAS, R. E. S. Determinação da constante cinética de cristalização não-isotérmica de polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maleico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 4, p. 305-311, 2006.

CASTRO, A. T. et al. Análises Térmicas e Aplicações. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/fisica/files/2010/08/Grupo-7-An%C3%A1lises-T%C3%A9rmicas-e-Aplica%C3%A7%C3%B5es.pdf>>. Acesso em: 03 de maio de 2019.

CHEN, J. et al. Crystallization kinetics of polyethylene/paraffin oil blend sheets formed by thermally induced phase separation with different molecular weights of polyethylene. Akadémiai kiadó, Budapest, Hungary, 2014.

CHIU, F.C. et al., Crystallization kinetics and melting behavior of metallocene short-chain branched polyethylene fractions. Journal of Polymer Science: Part b: Polymer Physics, v. 40, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e tecnologia, v.13, p.1-13, 2003.

DALMOLIN, C. Química de Polímeros: polímeros no estado sólido. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/materiais/06_EstadoSolido.pdf>. Acesso em: 16 de agosto de 2016a.

DALMOLIN, C. Química de Polímeros: propriedades térmicas de polímeros. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/materiais/07_Propriedades_Termicas.pdf>. Acesso em: 16 de agosto de 2016b.

DARTORA, P.C. et al. The influence of long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. Polímeros, v. 26, n. 6, p. 531-539, 2015.

DILARA, P. A.; BRIASSOULIS, D. Degradation and stabilization of low-density polyethylene films used as greenhouse covering materials. J. agric: Engng Res., v. 76, p. 309–321, 2000.

EDER, M.; WLOCHOWICZ, A. Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene. Polymer, v. 24, 1983.

FISHBERG, L. D. et al. Easy processing resins for film applications. In: WORLD CONFERENCE IN SPECIALTY PLASTICS FILMS, 14., 1998, Germany. 14th Annual World Conference. Germany, October 19-21, 1998.

FORLIN, F.J.; FARIA, J.A. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.

HAY, J. N.; PRZEKOP, Z. J. Extensions of the Avrami equation to various polymer crystallization models. J. Polym. Sci., Polym. Phys., v. 17, p. 951-959, 1979.

HORODYTSKA, O. et al. Plastic flexible films waste management – A state of art. Elsevier, abr. 2018.

HUANG, T.; KAMAL, M. R. Morphological modeling of polymer solidification. Polymer engineering and science, v.40, n. 8, 2000.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. v.19, p. 1142-1144, October 1978.

LORENZO, A. T. et al. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. Polymer Testing, v.26 p. 222-231, 2007.

MANDELKERN, L. Crystallization of Polymers – Kinetics and Mechanisms. 2.ed. New York: Cambridge University Press, 2004. 455p.

MOREIRA, A. C. F. et al. Polyethylenes in blown films: Effect of molecular structure on sealability and crystallization kinetics. Polymer engineering and science, 2016.

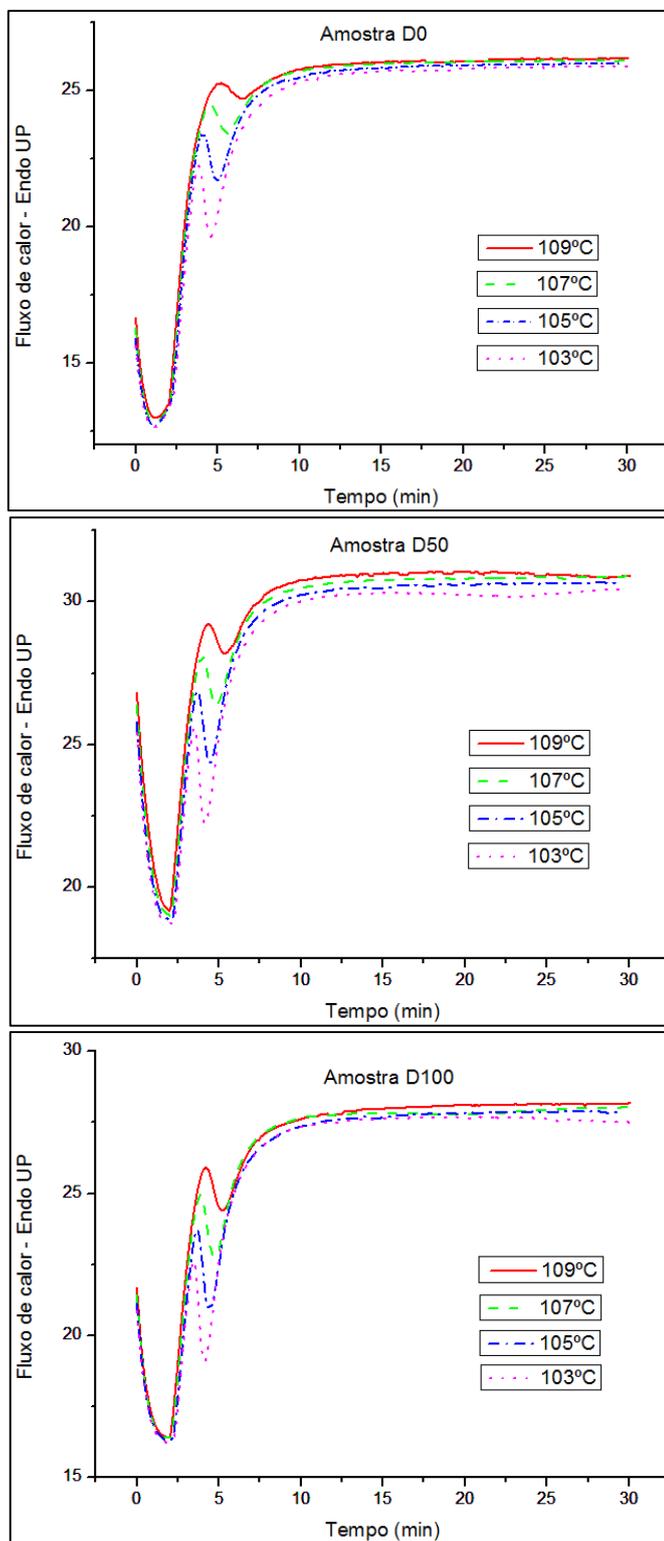
- OLIVEIRA, A. C. M. Avaliação dos parâmetros de processo na reticulação do polietileno de baixa densidade. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Guaratinguetá, 2011.
- OLIVEIRA, G.; MOREIRA, A. C. F. Embalagens flexíveis: Análise de reciclagem de PELBD por múltiplas extrusões. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13, 2015, Natal. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal, outubro, 2015.
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer, v.12, p. 150-158, 1971.
- PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades. 1.ed. Curitiba: Hemus, 2000. 349 p.
- PATEL, R. M. Crystallization kinetics modeling of high density and linear low density polyethylene resins. Journal of applied Polymer Science, v. 124, p. 1542-1552, 2012.
- PIRES, M. et al. Influência das propriedades térmicas no desempenho da solda a quente de filmes de PELBD + PEBD, Braskem S.A; III Polo Petroquímico, Via Oeste, lote 5 Passo Raso, Triunfo/Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8., 2005. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005.
- QIN, J. et al. Melting Behavior, Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of PP/mLLDPE Blends. Journal of Applied Polymer Science, v. 109, p. 1515–1523, 2008.
- QUENTAL, A. C. *et al.* Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 4, p. 281-288, 2005.
- REITER, G.; SOMMER, J.-U. Polymer Crystallization. In: SUNOL, J. J. Modeling Polymer Crystallization: DSC Approach, cap. 16, p. 297 – 311, 2003a.
- REITER, G.; SOMMER, J.-U. Polymer Crystallization. In: RASTOGI, S. Role of metastable phases in polymer crystallization: early stages of crystal growth. cap. 3, p. 17 – 47, 2003b.
- SALAU, N. P. G. Controle de temperatura em reatores de polimerização em fase gasosa. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- SILVA, A. C. Resinas metalocênicas de polietileno: Controle das variáveis de processo. 2012. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, Rio de Janeiro, 2012.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005
- WELLEN, R. M. R. Cristalização a frio do PET e das blendas PET/OS e PET/SAN. Trabalho de Pós Graduação (especialização em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2007.

WU, T. et al. Crystalline structure and phase structure of mLLDPE/LDPE blends. Polymer, v. 46, 2005.

YANG, B. et al. Effect of long chain branching on nonisothermal crystallization behavior of polyethylenes synthesized with constrained geometry catalyst. Polymer engineering and science, 2012.

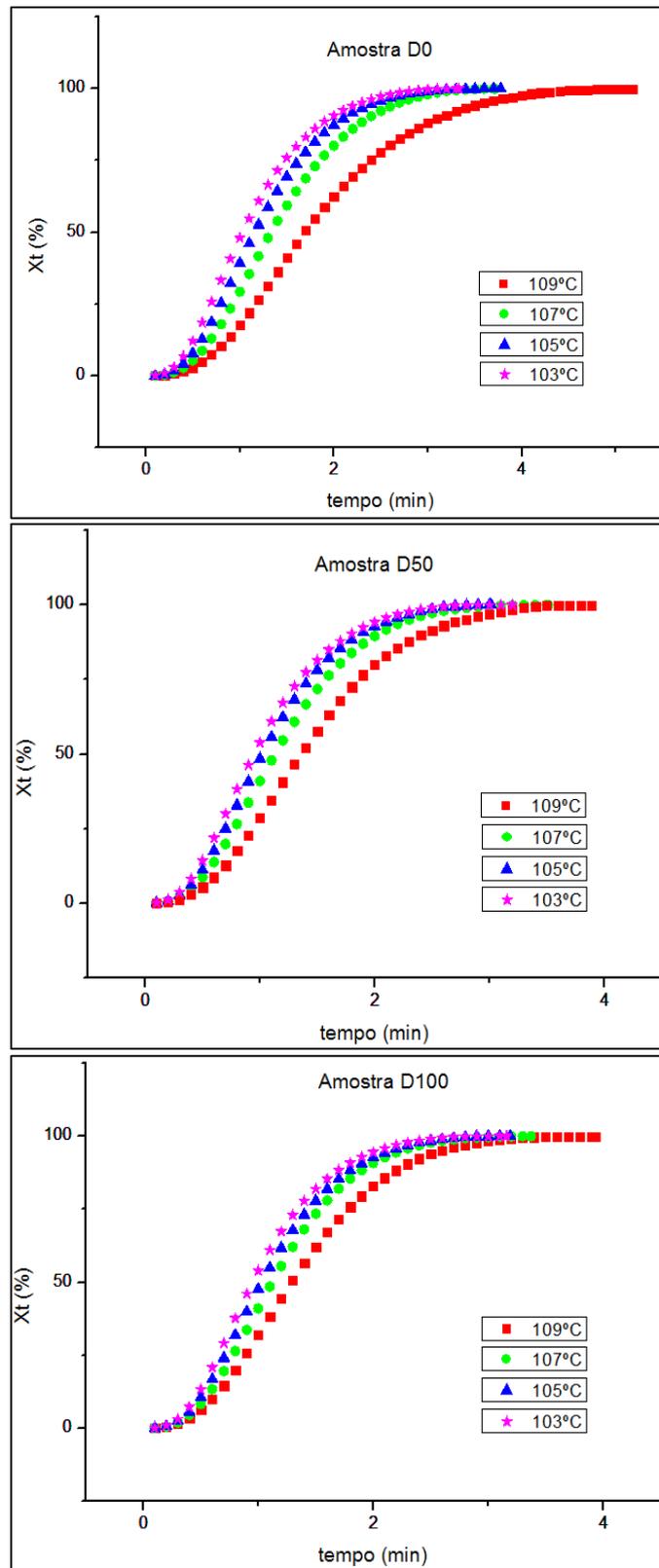
APÊNDICE A – Gráficos da Cristalização Isotérmica

Figura 31 - Curvas de cristalização isotérmica – Amostras D0, D50 e D100.



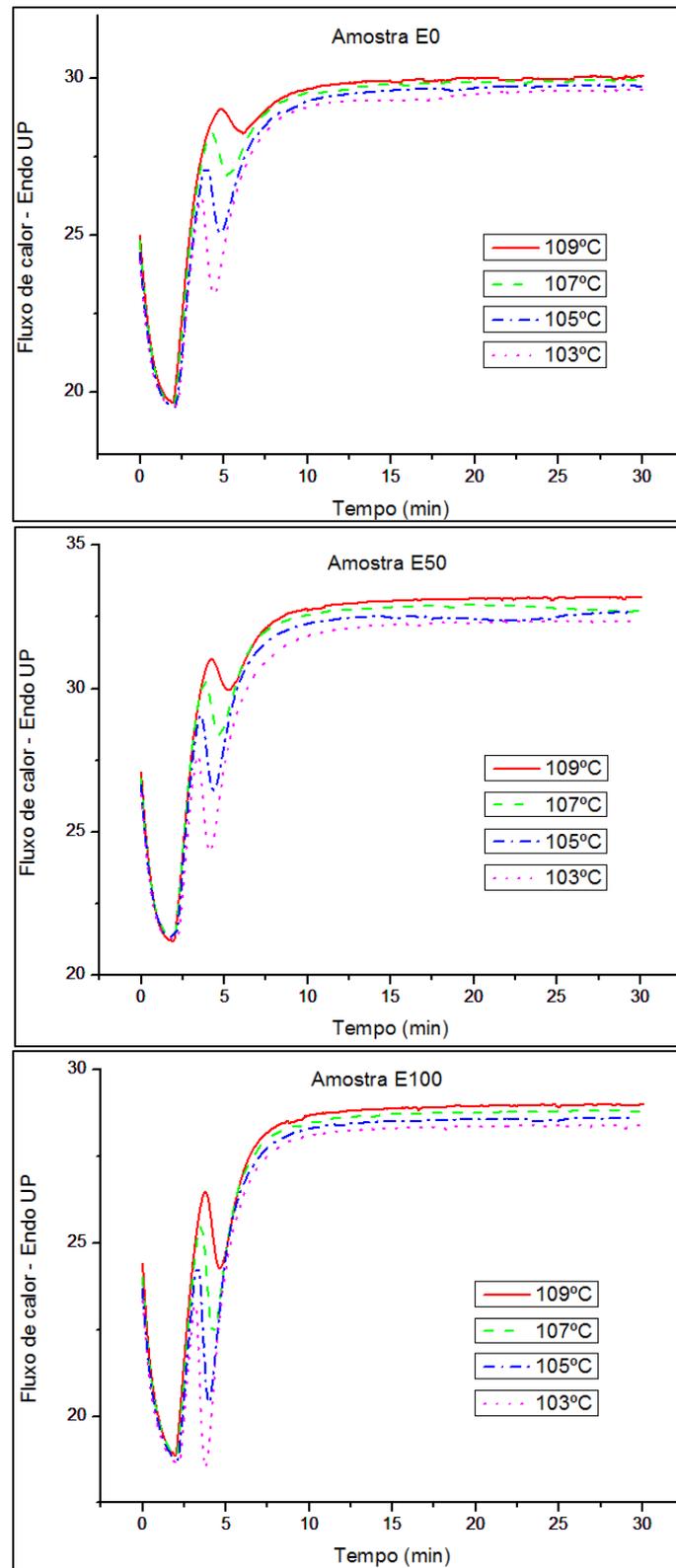
Fonte: O autor, 2019.

Figura 32 - Cristalinidade relativa em função do tempo – Amostras D0, D50 e D100.



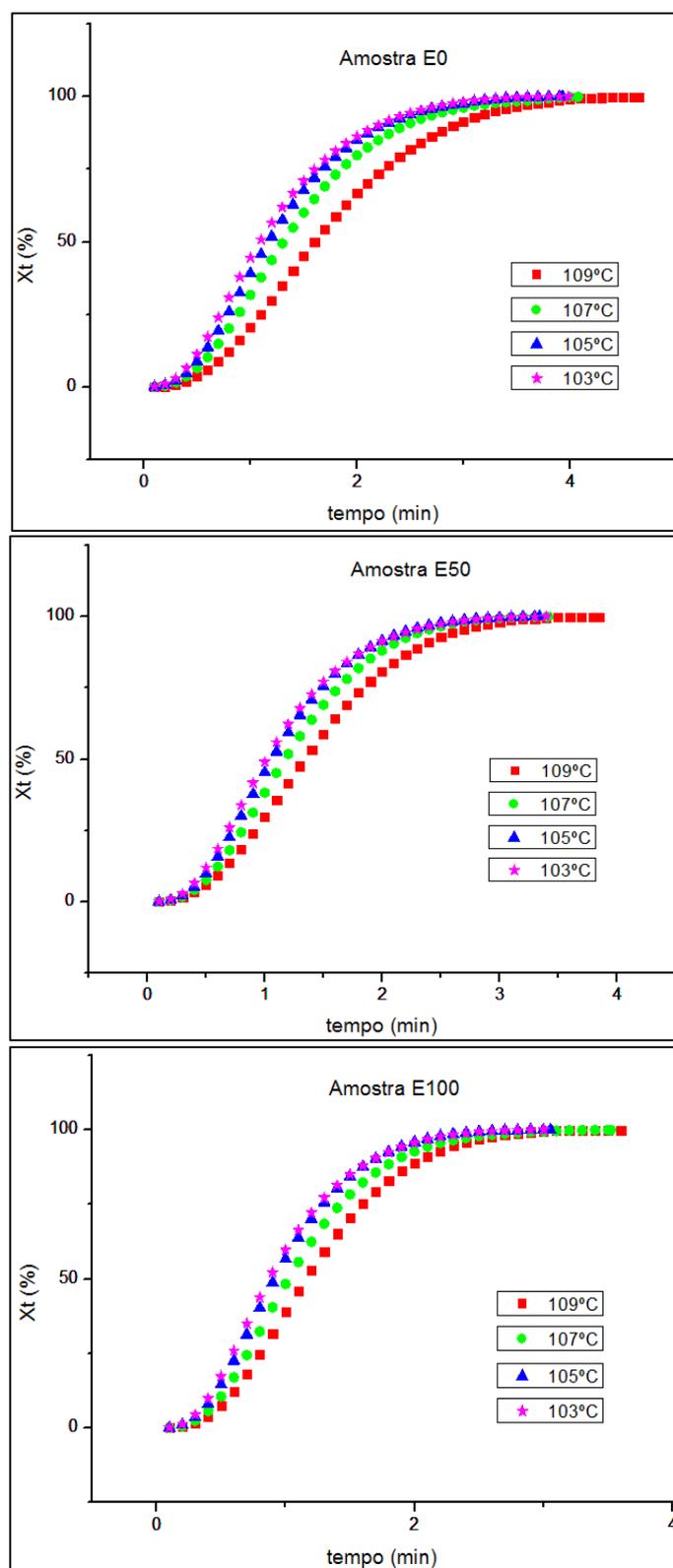
Fonte: O autor, 2019.

Figura 33 - Curvas de cristalização isotérmica –
Amostras E0, E50 e E100.



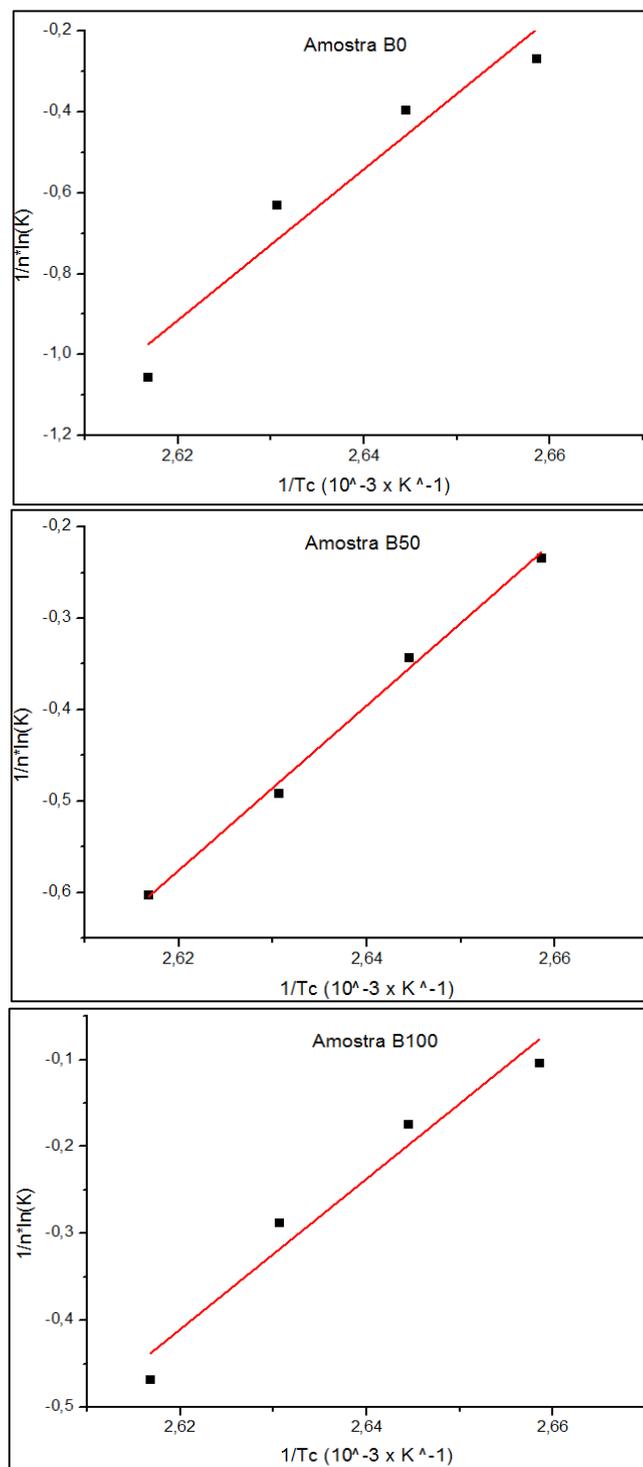
Fonte: O autor, 2019.

Figura 34 - Cristalinidade relativa em função do tempo – Amostras E0, E50 e E100.



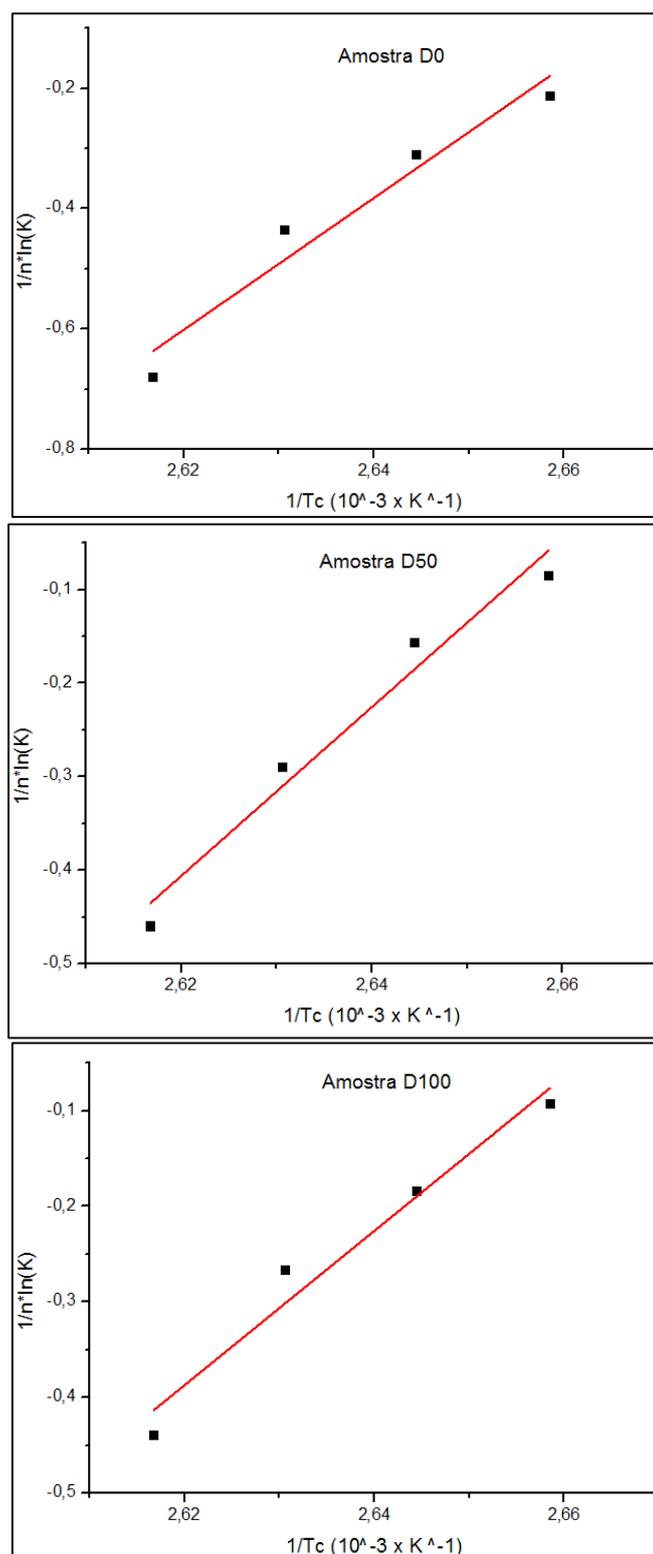
Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE B - Gráficos da Energia de Ativação da Cristalização Isotérmica

Figura 35 - Energia de ativação isotérmica –
Amostras B0, B50 e B100.

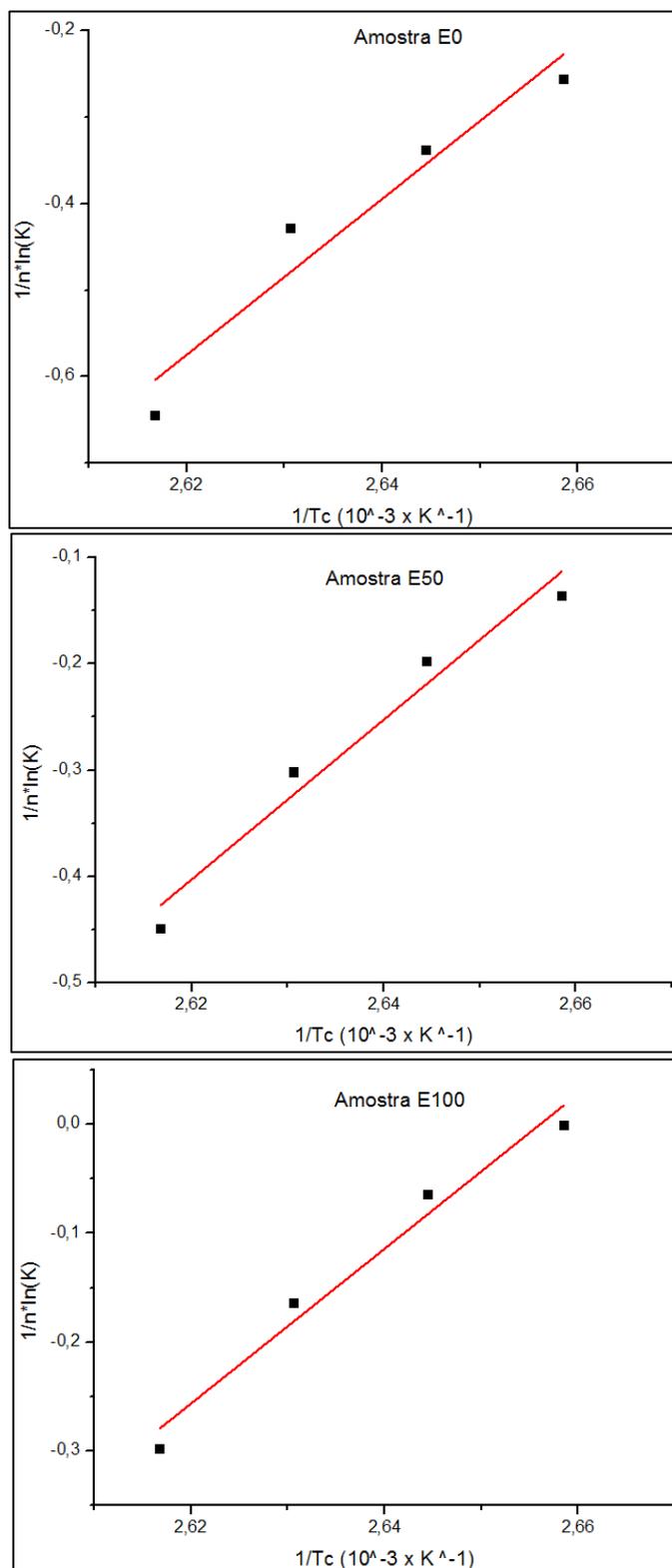
Fonte: O autor, 2019.

Figura 36 - Energia de ativação isotérmica –
Amostras D0, D50 e D100.



Fonte: O autor, 2019.

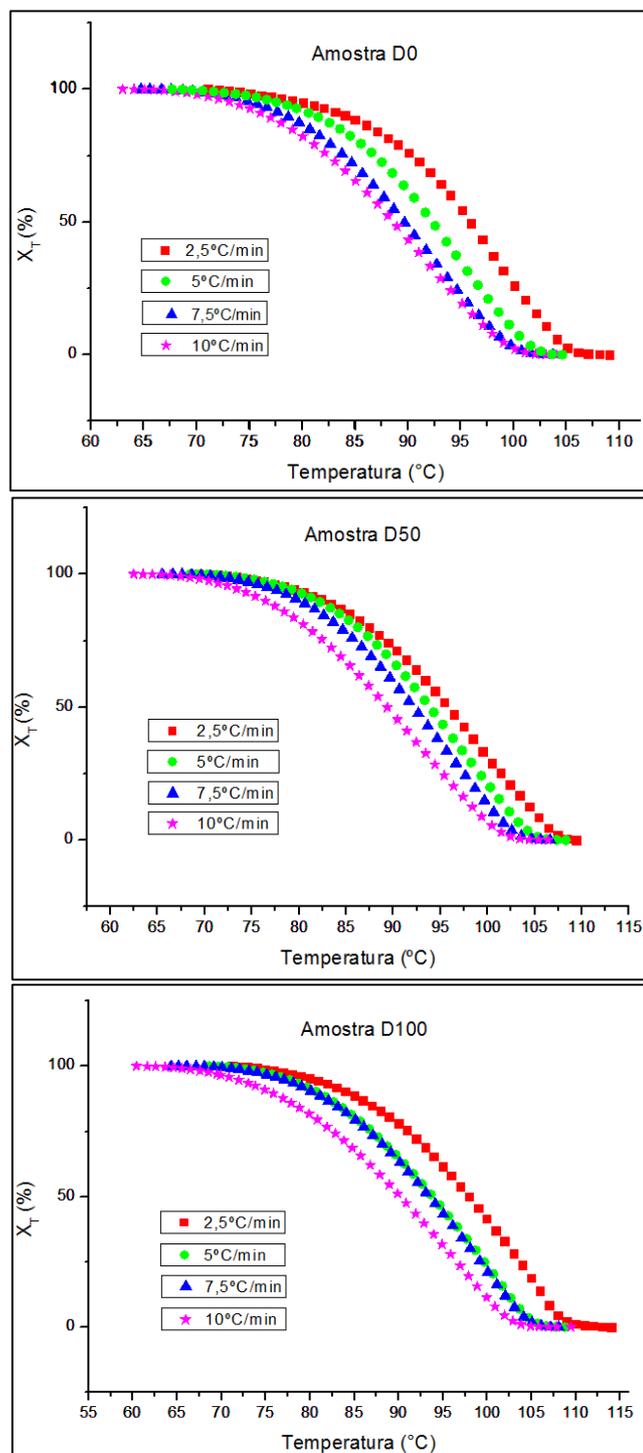
Figura 37 - Energia de ativação isotérmica –
Amostras E0, E50 e E100.



Fonte: O autor, 2019.

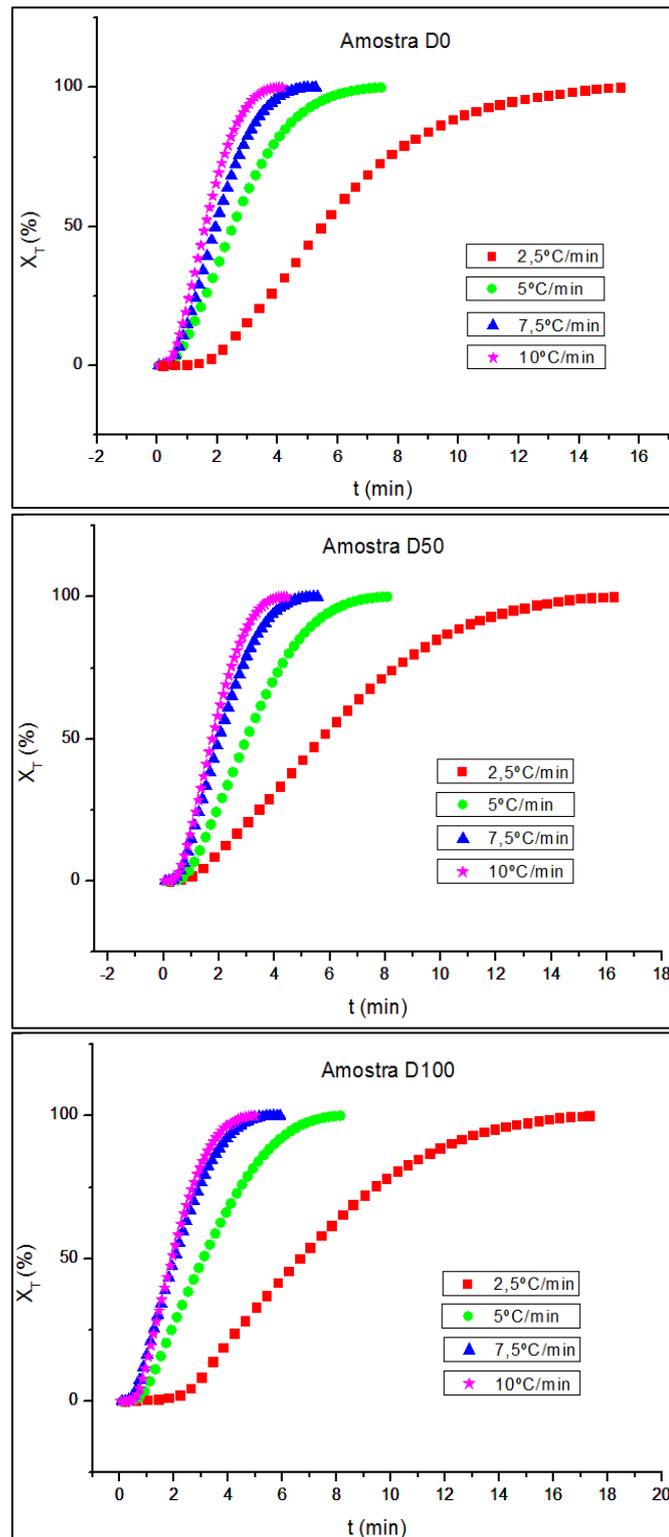
APÊNDICE C - Gráficos da Cristalização Não Isotérmica

Figura 38 - Cristalinidade relativa em função da temperatura. – Amostras D0, D50 e D100.



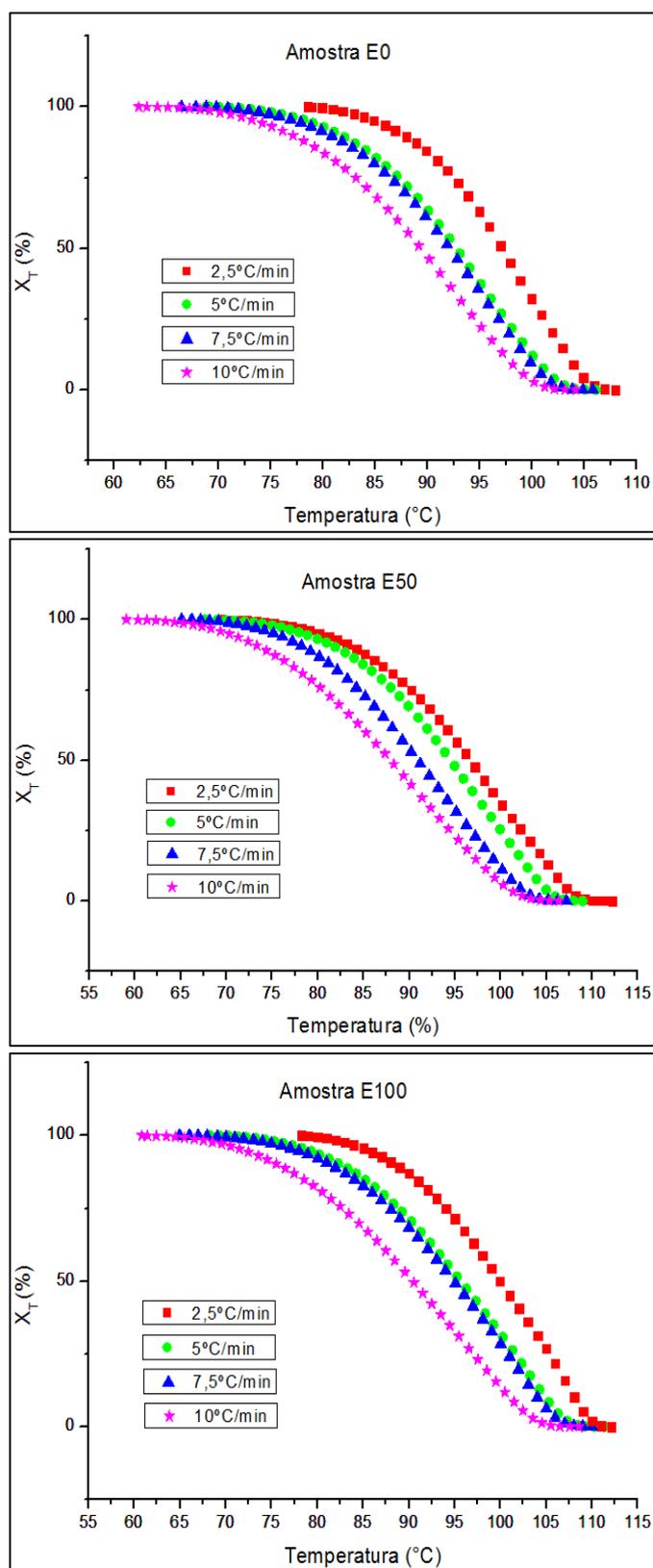
Fonte: O autor, 2019.

Figura 39 - Cristalinidade relativa (X_T) em função do tempo. – Amostras D0, D50 e D100.



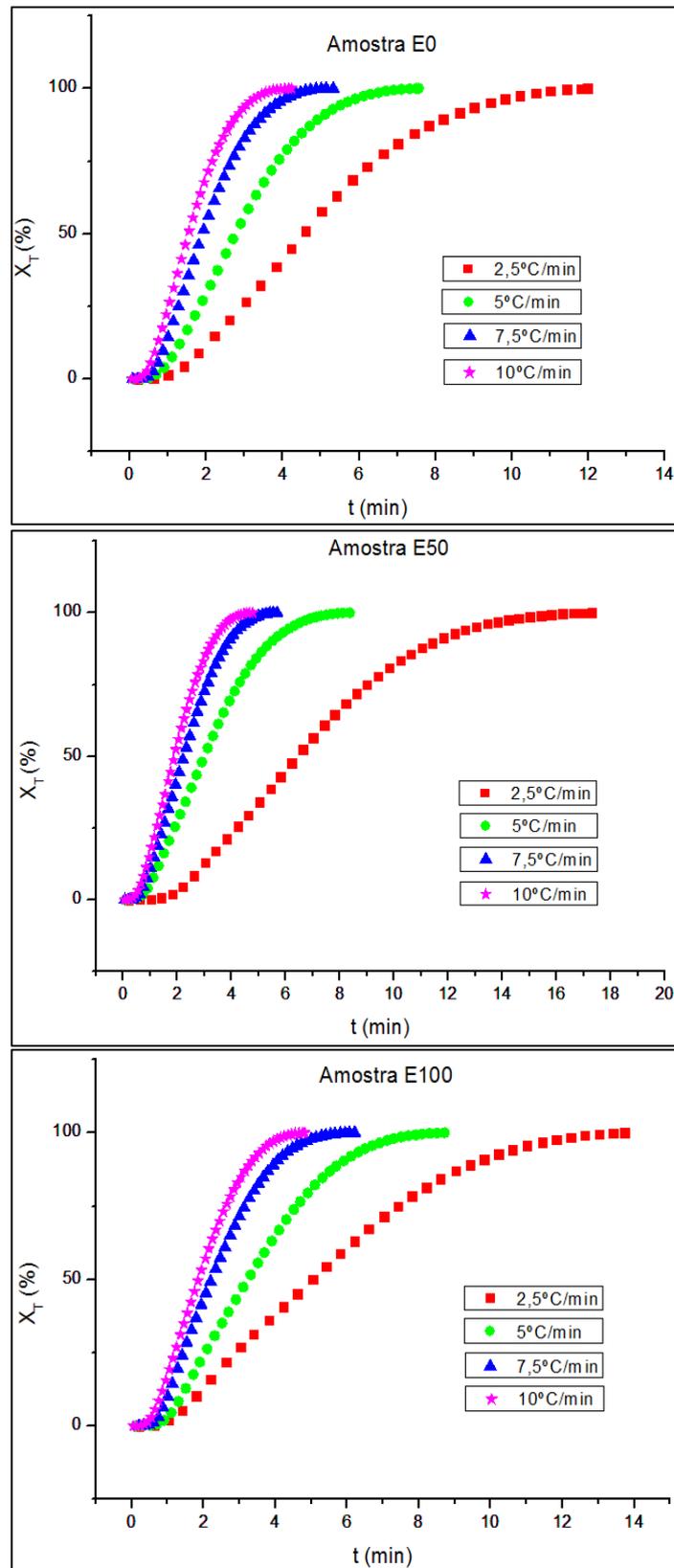
Fonte: O autor, 2019.

Figura 40 - Cristalinidade relativa em função da temperatura. – Amostras E0, E50 e E100.



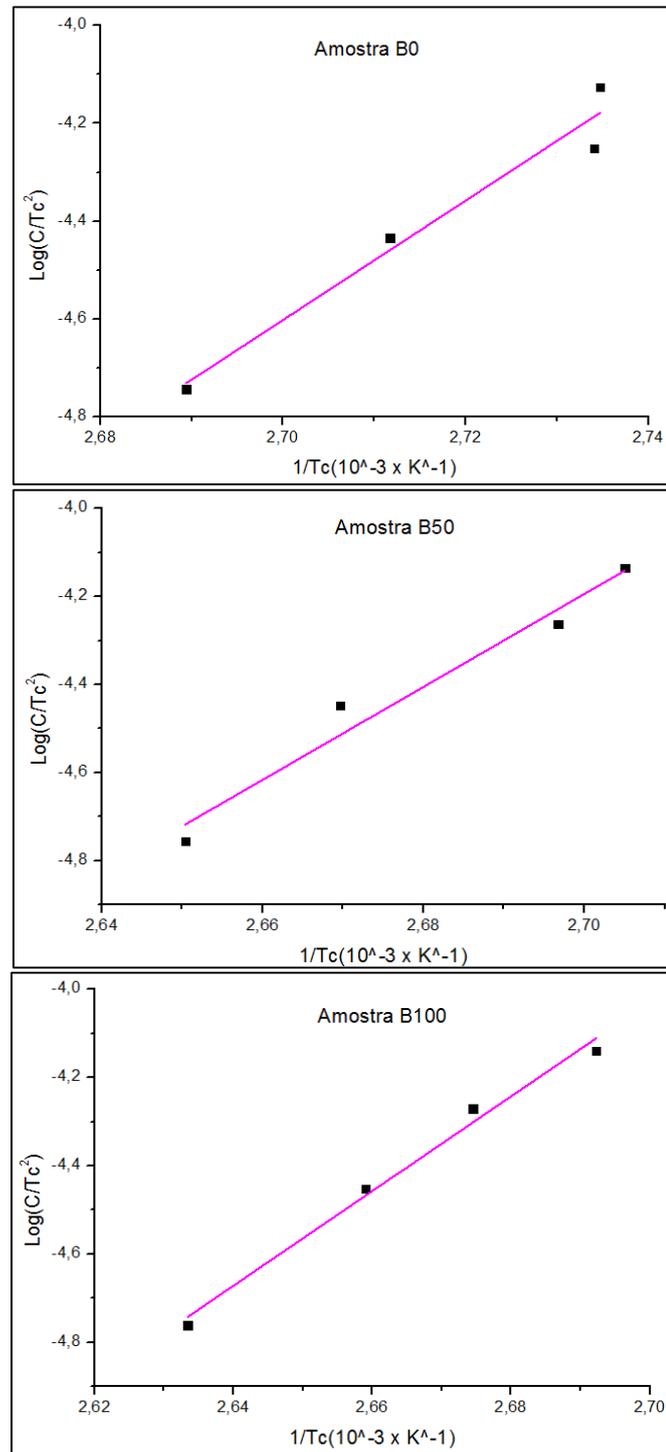
Fonte: O autor, 2019.

Figura 41 - Cristalinidade relativa (X_T) em função do tempo. – Amostras E0, E50 e E100.



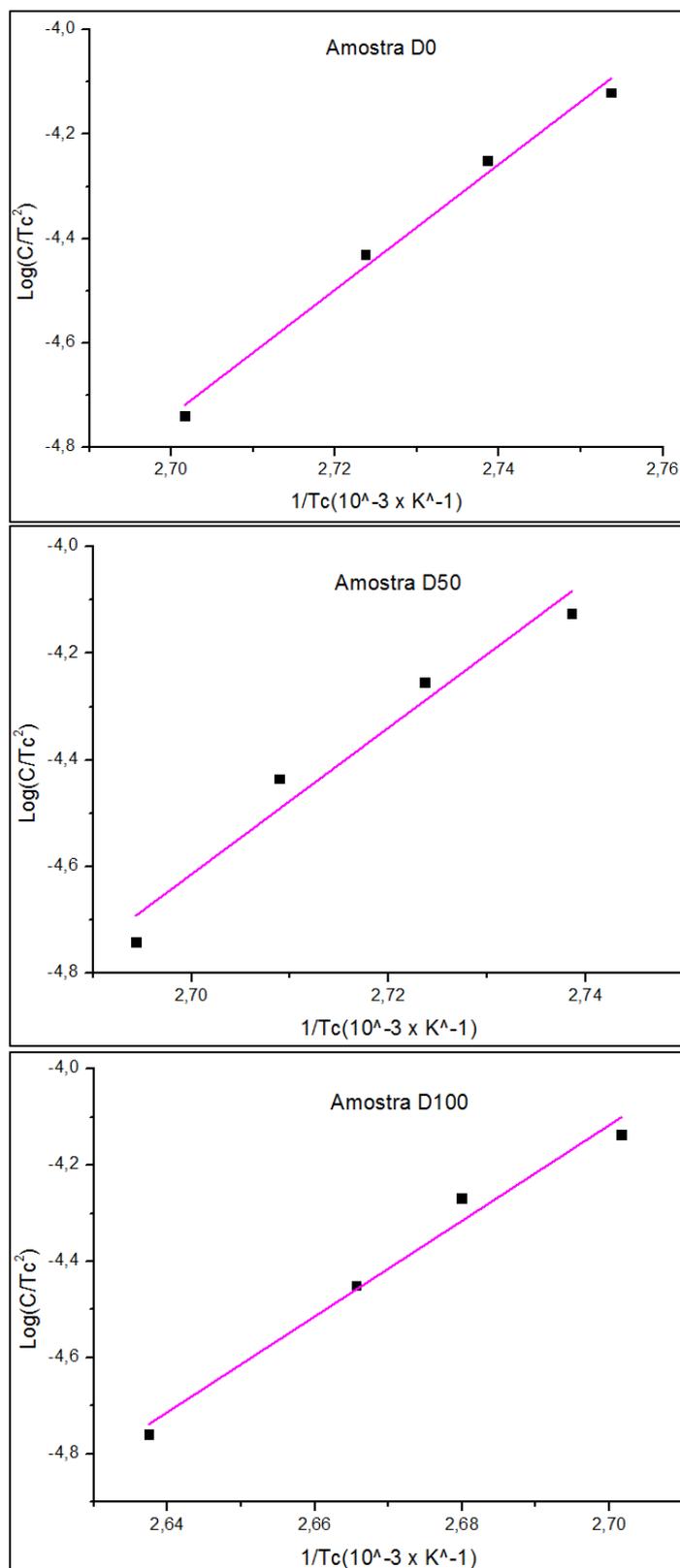
Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE D - Gráficos da Energia de Ativação da Cristalização Não Isotérmica

Figura 42 - Energia de ativação não isotérmica –
Amostras B0, B50 e B100.

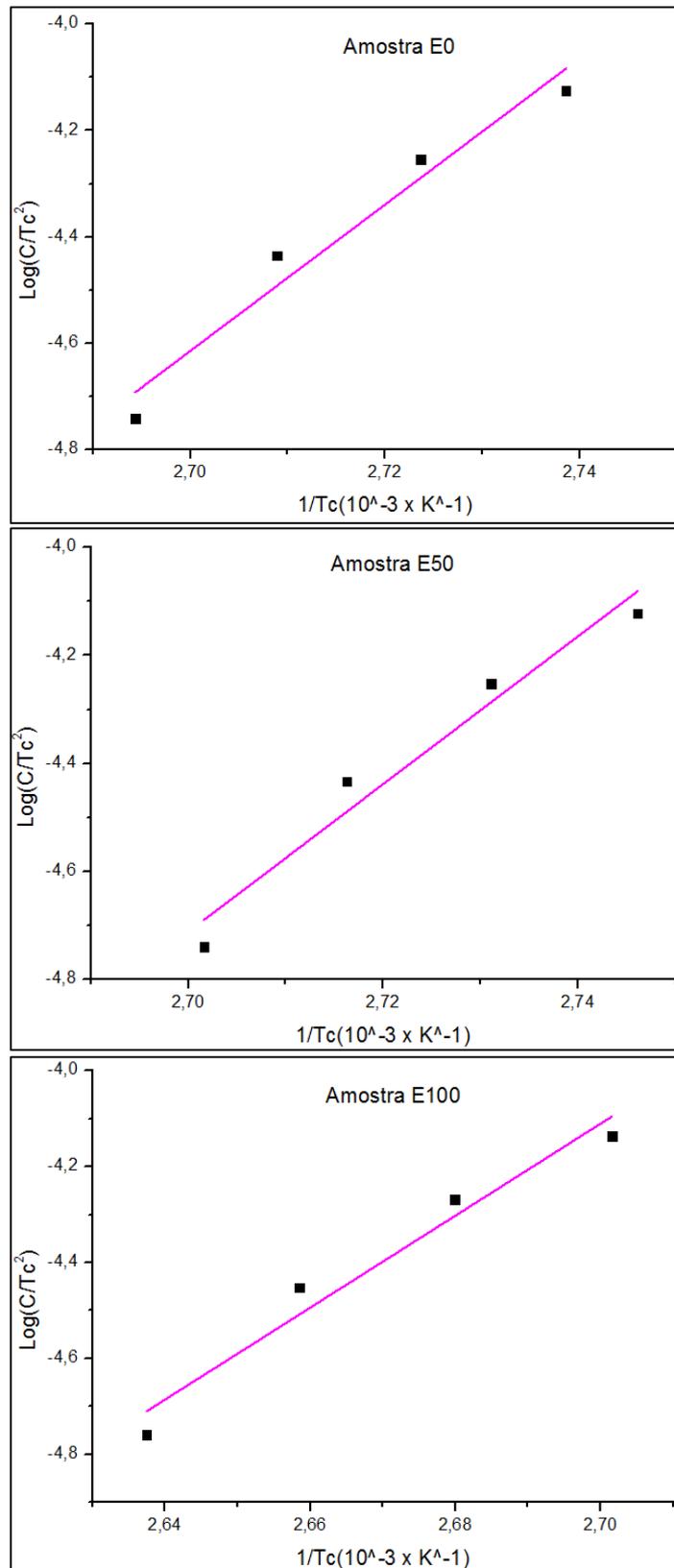
Fonte: O autor, 2019.

Figura 43 - Energia de ativação não isotérmica –
Amostras D0, D50 e D100.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 44 - Energia de ativação não isotérmica –
Amostras E0, E50 e E100.



Fonte: O autor, 2019..