



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação do efeito de diferentes tipos de antibloqueantes nas propriedades de filmes de PEBD.

Autora: Gabriela Fraga

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, dezembro de 2021.

Autora: Gabriela Fraga

Avaliação do efeito de diferentes tipos de antibloqueantes nas propriedades de filmes de PEBD.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Marla Azário Lansarin

Banca Examinadora:

Prof. Dr., Nilo Sergio Medeiros Cardozo, UFRGS

Prof. Dr., Pedro Juarez Melo, UFRGS

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram na realização deste trabalho e me incentivaram a seguir em frente.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin por todo apoio, incentivo, persistência e dedicação durante o período de realização deste trabalho.

À Braskem pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e incentivo à pesquisa, disponibilizando seus recursos no laboratório para o desenvolvimento desse estudo.

Aos meus pais, Zili Fraga e Edna Teresinha Kemper Fraga, e minha irmã, Júlia Fraga, pelo amor, apoio, paciência e compreensão nos momentos de ausência. Sem eles, nada seria possível.

Aos meus colegas da Braskem, principalmente ao Time de Desenvolvimento de Produto, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e atenção dedicada.

Aos meus amigos da UFRGS, principalmente ao Daniel Baldin Franceschini, Daniela Luft, Eduardo Souza Quadros Pereira, Eduardo Bortolon, Henrique Cortoni Caporal, Júlia de Borba Rafainer, Laura Grabin Scherer, Letícia Weidlich Sfreddo, Luca Zart Klafke, Murilo Becher Dewes e Vicente Camargo Visentini pela parceria, ajuda, companheirismo e muito estudo dos últimos cinco anos.

Às minhas amigas de longa data, que mesmo com o passar dos anos continuam ao meu lado, torcendo por mim e me apoiando. O meu muito obrigada à Larissa Berto Rech, Letícia Jacinto Bahia, Luana Letícia dos Santos, Rafaela Cristine da Silva, Nathália Locatelli Cezar e Vanessa Barreira.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a influência de diferentes agentes antibloqueantes nas características de um PEBD do portfólio Braskem, referência para a empresa em propriedades óticas. Além de compreender os mecanismos de atuação dos aditivos, avaliou-se a possibilidade de substituição do aditivo atualmente utilizado. Foram comparadas oito formulações: aquela que está sendo usada no momento; na ausência de antibloqueante e deslizante; dois tipos de sílica (Si-1 e Si-2, em duas proporções cada um) e duas proporções com carbonato de cálcio. Essas amostras foram denominadas F0, F1, F2A, F2B, F3A, F3B, F4A e F4B, por questões de sigilo industrial. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto ao seu coeficiente de fricção (COF), propriedades de bloqueio a frio e a quente, rebloqueio, formação de géis e opacidade.

As receitas com Si-2 apresentaram valores de opacidade semelhantes às aquelas com Si-1. Já as receitas com carbonato de cálcio indicaram maior incremento da opacidade que as sílicas, tendendo a valores acima da especificação atual do produto, mesmo em dosagens inferiores. De modo geral, as receitas com maiores teores de deslizante apresentaram valores satisfatórios de COF, estando abaixo da especificação; o contrário foi observado no nível mais baixo de deslizante. Quanto ao bloqueio à quente e ao rebloqueio, não foi observada diferença significativa entre os antibloqueantes utilizados, sendo considerados acima dos valores desejáveis para aplicação do PEBD no mercado. Para a opacidade, as receitas com Si-2 apresentaram valores semelhantes às aquelas com Si-1, em ambas dosagens. As formulações com carbonato de cálcio, por sua vez, sofreram maior incremento da opacidade que as sílicas, resultando em valores acima da especificação atual do PEBD, mesmo com dosagens inferiores à atualmente empregada. Finalmente, indica-se o caminho para expandir esta avaliação para outros aditivos, como talco e nanocarbonato de cálcio, bem como para alternativas mais inovadoras que possam atuar tanto como antibloqueante quanto deslizante.

Palavras-chave: *Polietileno de Baixa Densidade, antibloqueante, deslizante, filmes, Sílica, Carbonato de Cálcio*

ABSTRACT

In this present work, the influence of different antiblocking agents on the characteristics of a LDPE from Braskem's portfolio was studied, a reference for the company in optical properties. In addition, to understand the mechanisms of action of additives, the possibility of replacing the currently used additive was evaluated. Eight formulations were compared: the one currently being used; one in the absence of antiblocking and slip agent; two types of silica (Si-1 and Si-2, in two proportions each) and two proportions with calcium carbonate. These samples were named F0, F1, F2A, F2B, F3A, F3B, F4A and F4B, for reasons of industrial confidentiality. The films obtained were characterized as to their coefficient of friction (COF), cold and hot blocking properties, reblocking, gel formation and opacity.

Recipes with Si-2 showed opacity values similar to those with Si-1. On the other hand, calcium carbonate recipes indicated a greater increase in opacity than silicas, tending to values above the current specification of the product, even at lower dosages. In general, recipes with higher slip agent contents showed satisfactory COF values, being below specification; the opposite was observed at the lowest slip agent content. As for hot blocking and reblocking, no significant difference was observed between the antiblockers used, being considered above the desirable values for the application of LDPE in the market. For opacity, the recipes with Si-2 showed values similar to those with Si-1, in both dosages. Formulations with calcium carbonate suffered a greater increase in opacity than silicas, resulting in values above the current specification of LDPE, even with dosages lower than those currently used. Finally, it is indicated to expand this evaluation to other additives, such as talc and calcium nanocarbonate, as well as to more innovative alternatives that can act as both antiblocking and slip agent.

Keywords: *Low Density Polyethylene, antiblocking, slip agent, film, Silica, Calcium Carbonate*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes tipos de polietileno.	3
Figura 2 – Esquema da atuação do aditivo antibloqueio.	7
Figura 3 – Esquema do efeito de antibloqueio de partículas grandes e pequenas na superfície do filme.	9
Figura 4 – Orientação da superfície do agente de deslizamento e seu efeito no COF.	11
Figura 5 – Efeito da Sílica no COF e no bloqueio de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida.	12
Figura 6 – Equipamento para medição do coeficiente de fricção (TMI).	17
Figura 7 – Equipamento para medição de bloqueio.	18
Figura 8 – Bloqueio Quente em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.	21
Figura 10 – Rebloqueio em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.	22
Figura 11 – COF em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.	23
Figura 12 – Migração das amidas no filme.	24
Figura 13 – Géis em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.	24
Figura 14 – Opacidade em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características comparativas entre principais agentes antibloqueantes utilizados em filmes PE.	8
Tabela 2 – Diferentes formulações analisadas.	15
Tabela 3 – Parâmetros de granulação.	16
Tabela 4 – Parâmetros de extrusão.	17
Tabela 5 – Propriedades típicas do Polietileno de Baixa Densidade estudado.	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AB: Antibloqueante

AD: Agente Deslizante

ASTM: American Society for Testing and Materials

AOs: Antioxidantes

CaCO₃: Carbonato de Cálcio

COF: Coeficiente de Fricção

CTI: Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem S/A, localizado em Triunfo/RS

IF: Índice de Fluidez

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de Alta Densidade

PEBD: Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL: Polietileno de Baixa Densidade Linear

ppm: Parte por milhão

OCS: Optical Control Systems

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Informações básicas sobre o polietileno	2
	Polietileno de Baixa Densidade	3
2.2	Aditivos para filmes	4
2.2.1	Antioxidantes	4
2.2.2	Antibloqueante	4
2.2.2.1	Tipos de agentes antibloqueantes	5
2.2.2.2	Mecanismo de ação	6
2.2.3	Deslizante	9
2.3	Interação entre os componentes da formulação	11
2.4	Caracterização de filmes	13
2.4.1	Coeficiente de Fricção	13
2.4.2	Bloqueio	13
3	Materiais e Métodos ¹	15
3.1	Materiais	15
3.2	Preparação dos filmes	16
3.3	Caracterização das amostras	17
3.3.1	Coeficiente de Fricção	17
3.3.2	Bloqueio	18
3.3.3	Géis	19
3.3.4	Opacidade	19
4	Apresentação e discussão dos Resultados	20
4.1	Bloqueio	20
4.2	Coeficiente de fricção	23
4.3	Géis	24
4.4	Opacidade	25
5	Conclusões	27
6	Proposta de Trabalho Futuro	28
	REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

Os polietilenos e polipropilenos são resinas termoplásticas que, quando não estabilizadas, são facilmente oxidadas e degradadas, perdendo as propriedades físicas desejadas em questão de semanas ou meses. Essa degradação pode ocorrer devido à forma física do material, exposição à luz e calor, armazenamento e impurezas.

Para garantir que não ocorra a degradação do polímero são inseridos componentes auxiliares, como os aditivos. Além de modificar e melhorar as propriedades do material, os aditivos também podem auxiliar no processamento, estabilização e coloração do polímero. Os principais auxiliares utilizados são os antioxidantes, antiestáticos, antibloqueantes, deslizantes, agentes nucleantes, estabilizantes de luz, entre outros (Knack, 2016).

Os agentes antibloqueantes (AB) são aditivos extremamente necessários em aplicações que exigem flexibilidade, em especial para embalagens primárias, como o empacotamento automático ou filmes especiais. Esses aditivos auxiliam o processamento e o armazenamento desses filmes.

O bloqueio (adesão voluntária entre duas faces de filmes) é uma propriedade inerente de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD). De acordo com Knack (2016), a tendência das frações baixa massa molar dos polímeros migrarem para a superfície do filme e a produção de uma camada adesiva é uma explicação para o fenômeno de bloqueio. Para reduzir esse efeito são adicionados agentes antibloqueantes, que minimizam a adesão dos filmes. Isso ocorre uma vez que os antibloqueantes criam microrrugosidades na superfície do filme, diminuindo a área de contato dos filmes e permitindo a entrada de ar, facilitando assim a separação das faces.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência nas propriedades morfológicas e texturais do polímero produzido de diferentes agentes antibloqueantes e seus teores. O produto em questão é um polietileno de baixa densidade, referência em propriedades óticas no portfólio da Braskem, e as propriedades a serem avaliadas são: bloqueio, coeficiente de fricção (COF), géis e opacidade.

2 Revisão Bibliográfica

Por definição, os polímeros são longas moléculas compostas por entidades estruturais, chamadas unidades repetidas, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. Os polímeros podem ocorrer de duas formas: naturalmente ou sinteticamente.

Os polímeros naturais são aqueles derivados de plantas e animais, como madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais, como proteínas, enzimas, amidos e celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos nas plantas e animais (Callister & Rethwisch, 2012).

Por sua vez, os polímeros sintéticos abrangem uma variedade de materiais, dependendo de fatores como tamanho das moléculas (massa molar), tipo de ligações químicas, monômeros e condições utilizadas na reação de polimerização (Bretas & D'ávila, 2005). Muitos plásticos, borrachas e materiais fibrosos são polímeros sintéticos. Esses materiais são produzidos a baixos custos e suas propriedades são moldadas a valores que os tornam muito superiores aos seus análogos naturais (Callister & Rethwisch, 2012).

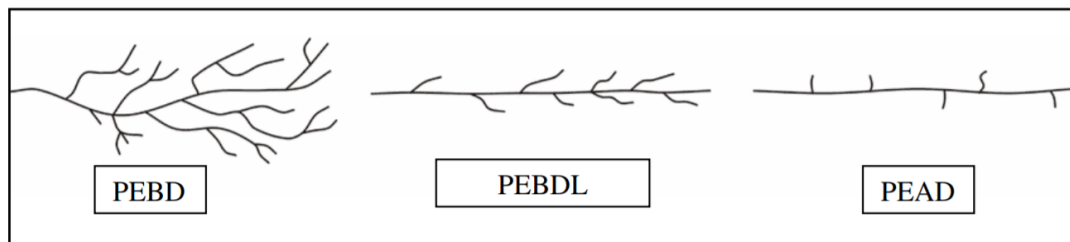
Dentre os polímeros sintéticos mencionados acima, destacam-se os materiais plásticos. Segundo Canevarolo (2006), a definição de plástico é “material polimérico de alta massa molar, sólido como produto acabado [...]” e os subdivide em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são capazes de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão; e quando é retirado desse processo, o polímero solidifica em um produto com forma definida, além de serem fusíveis, solúveis e recicláveis. Os termofixos também amolecem mas apenas uma vez e após sofrem o processo de cura, onde apresentam-se infusíveis e insolúveis.

Um dos termoplásticos mais utilizados na atualidade é o polietileno. Este termoplástico recebe o nome seguindo padrões usuais de nomenclatura de polímeros, que se fundamentam no monômero utilizado na síntese desses. Para o polietileno, o monômero utilizado na sua síntese é o etileno ($H_2C=CH_2$) (De Paoli, 2009). Esse polímero, objeto de estudo do presente trabalho, passa a ser apresentado mais detalhadamente.

2.1 Informações básicas sobre o polietileno

O polietileno é um polímero quimicamente mais simples, constituído por longas cadeias do monômero eteno. Ao contrário dos materiais orgânicos convencionais, o polietileno não consiste em moléculas idênticas. As moléculas de polietileno podem ser ramificadas em vários graus e contém pequenas quantidades de insaturação. Logo, o polietileno pode ser classificado em: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD). Essa classificação está relacionada a densidade e a forma molecular da espécie química. A Figura 1 esquematiza a estrutura molecular dos diferentes tipos de polietileno.

Figura 1 – Diferentes tipos de polietileno.



Fonte: Mesquita, 2010.

Essa diferença de densidade e arquitetura molecular confere ao polímero diferentes características, sendo elas: (Mesquita, 2010)

- i. PEBD (Polietileno de Baixa Densidade): este é o tipo de polietileno estudado neste trabalho, logo, suas características e aplicações serão detalhadas na sequência.
- ii. PEBDL (Polietileno de Baixa Densidade Linear): possui ramificações curtas, que são obtidas devido ao comonômero utilizado, além de ter uma distribuição de massa molar mais estreita. Esse polímero é um termoplástico com elevada resistência de solda a quente, sendo utilizado principalmente na produção de filmes para embalagens, sacaria industrial e filme esticável (stretch).
- iii. PEAD (Polietileno de Alta Densidade): esse polímero tem uma estrutura mais linear, permitindo um empacotamento mais denso das moléculas, resultando em um material mais denso e rígido. Possui característica de elevada resistência à fluência, à abrasão, ao impacto e ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química. Além disso, o PEAD encontra-se em aplicações de diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção.

Polietileno de Baixa Densidade

Como mostrado na Figura 1, o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) é caracterizado por ramificações laterais longas que dão à resina sua combinação de flexibilidade, transparência e facilidade de processo. Devido à sua flexibilidade, facilmente processável, elevada resistência química e boas propriedades isolantes, este polietileno é muito utilizado para extrusão de filmes e fios e cabos, além de sua utilização para moldagem por sopro e moldagem por injeção.

A obtenção do PEBD é feita através de um processo de polimerização por radicais livres com condições de alta pressão e alta temperatura. A polimerização aleatória do etileno nessas condições produz um polímero ramificado que, na realidade, é uma mistura de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60 %) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm³.

Comonômeros como propileno e hexeno são normalmente usados nas reações para auxiliar no controle da massa molar. (Knack, 2016)

2.2 Aditivos para filmes

Muitos são os aditivos que podem ser utilizados em filmes e estes irão conferir diferentes propriedades de acordo com a aplicação desejada. Entretanto, existem alguns aditivos que são essenciais. Entre eles estão os antioxidantes primário e secundário, o antibloqueante e o deslizante (Tolinski, 2015).

2.2.1 Antioxidantes

Ao longo de sua síntese, composição, moldagem e processos de extrusão, as poliolefinas são expostas a condições que tendem a degradar suas cadeias poliméricas e alteram suas propriedades. Segundo Tolinski (2015), o calor e o cisalhamento do processamento podem iniciar processos de degradação e oxidação no polímero bem antes do produto acabado ter sido embalado para envio. A exposição ao calor e ao oxigênio gradualmente levam à degradação do material, ao menos que antioxidantes (AOs) adequados e estabilizadores de calor sejam adicionados.

Para manter a massa molar original da resina e as propriedades mecânicas ao longo do processamento e vida útil projetada, AOs e estabilizadores são ingredientes essenciais. Os AOs interferem na propagação de reações de radicais livres que rompem as cadeias de polímeros, desacelerando ou quase parando essas reações. Existem dois tipos de antioxidantes: os primários e os secundários.

- Antioxidantes Primários Tetrafenólicos: Estes AOs interferem na propagação de reações de radicais livres, os "eliminando" ou os consumindo;
- Antioxidantes Secundários Fosfitos: Estes reagem com espécies de hidroperóxidos secundários criadas durante a autooxidação, evitando que degradem ainda mais o polímero.

2.2.2 Antibloqueante

Para obter boa performance na produção de embalagens flexíveis de polietileno ou polipropileno, é primordial que os filmes desbobinem com facilidade em etapas subsequentes de processamento como, por exemplo, durante envase ou armazenamento. Contudo, esse desbobinamento dos filmes pode tornar-se extremamente difícil caso haja adesão em excesso entre as superfícies dos filmes que estão em contato. Esse efeito é chamado de bloqueio e é uma tendência que os filmes plásticos têm de aderir a si mesmo quando em contato físico. O efeito bloqueante é definido como a força necessária para separar duas camadas de filme e essa força é a função primária de adesão entre duas camadas (Tolinski, 2015).

O bloqueio pode ser reduzido diminuindo a área de contato na superfície dos filmes e pequenas partículas na superfície podem diminuir esse contato. Partículas como sílica, terra diatomácea e talco são agentes antibloqueio úteis, fornecem proteção de forma eficiente e devem ser incluídos no polímero durante o processamento. Essas partículas que existem na superfície estarão ativas e devem ser pequenas o suficiente para não tornar o filme opaco ou diminuir o brilho quando na superfície. Além disso, o bloqueio é influenciado por diversos fatores, entre eles:

- característica do polímero;
- acabamento da superfície;
- condições de processamento;
- estocagem ou uso do material de embalagem;
- espessura do filme;
- excesso de substâncias migratórias, como antiestático e deslizante, para a superfície;
- tratamento corona.

Para que este fenômeno não ocorra, ou seja reduzido, deve-se escolher corretamente o aditivo antibloqueante que será utilizado. Essa escolha depende tanto do polímero que será utilizado quanto da qualidade requerida na aplicação do filme. Diferentes antibloqueantes são utilizados, como a sílica natural, talco ou outros minerais, orgânicos, zeolitas e sílica sintética, dependendo da qualidade do filme. A sílica sintética é usada principalmente em filmes de alta qualidade onde boas propriedades óticas e alta eficiência antibloqueio são necessárias (Van Essche & Schmidt, 2000). A eficiência de um auxiliar antibloqueio é avaliada pela quantidade de material necessário para reduzir a força de bloqueio a um nível definido. A seguir um breve descritivo sobre alguns dos diversos tipos de antibloqueantes disponíveis.

2.2.2.1 Tipos de agentes antibloqueantes (Wypych, 2011)

Inorgânicos

Sílica natural ou terra diatomácea: Cerca de um terço de todos os minerais pertencem à classe dos silicatos, mas apenas três tipos de sílica natural são de uso popular, sendo a terra diatomácea um dos agentes antibloqueio mais usado na atualidade. A ampla utilização em aplicações, como antibloqueante, diminuiu quando foi descoberto que a terra diatomácea absorve aditivos de processo usados na extrusão. Outro ponto é que a terra diatomácea também influencia as propriedades óticas de filmes, como opacidade e clareza ótica. Quando comparado com outros antibloqueantes inorgânicos, a terra diatomácea cria pouca névoa em filmes finos, uma vez que seu índice de refração (1,5) é semelhante ao do polietileno. A sua natureza abrasiva é outra razão para seu uso diminuído, assim como a abrasão de peças de máquinas requer substituição e é uma parte substancial dos gastos da indústria. Por fim, a forma microcristalina da sílica, também presentes na terra de

diatomáceas, são consideradas perigosas para a saúde humana, o que diminui ainda mais o interesse em sua aplicação.

Carbonato de Cálcio: A forma como é utilizado para essa aplicação é como carbonato de cálcio com revestimento superficial ou precipitado. Este material é hidrofóbico e com tamanho de partícula bem controlado. O revestimento não introduz quaisquer características morfológicas, mas evita a aglomeração e reduz a absorção de aditivos líquidos, causando um aumento substancialmente menor da viscosidade do que com o material não revestido. O carbonato de cálcio pode fornecer propriedades antibloqueio semelhantes ao talco e a diatomita, mas apenas quando o teor de aditivo for duas a três vezes maior, assim há uma redução da clareza do filme e um aumento da densidade.

Sílica sintética: Existem três tipos de sílicas sintéticas usadas como agentes antibloqueantes, a sílica gel, a pirogênica e a precipitada. A sílica gel é a espécie mais comum, principalmente para aplicações com filmes de alta qualidade, clareza e resistência a arranhões. Esse tipo de sílica também foi desenvolvida para conter uma estrutura amorfa, considerada não perigosa para a saúde. Normalmente, a sílica é conhecida por absorver agentes deslizantes, a regulação do tamanho dos poros contribui para a redução de absorção desses aditivos em novas versões da sílica gel. Ao contrário de alguns outros agentes antibloqueantes, a sílica amorfa não influencia na cristalização e taxa de nucleação do polímero.

Talco: É o agente antibloqueante inorgânico mais utilizado, com cerca de 40% do volume do mercado global. Entretanto, esse aditivo possui uma grande desvantagem pois absorve outros aditivos durante o processamento do polímero, como antioxidantes e agentes deslizantes. A ausência de tais aditivos causa problemas durante a produção, processamento e também na qualidade dos filmes. Talcos modificados têm um bom equilíbrio de propriedades que são características de um bom agente antibloqueante, como custo, baixa absorção de aditivos e umidade, facilidade de manuseio e boa transparência. Esta combinação de propriedades fornece uma interessante alternativa a outros antibloqueantes.

Orgânicos

Amidas de ácidos graxos: As combinações de amida e silicone diminuem os coeficientes de fricção em comparação com as formulações contendo silicone ou amida de ácido graxo separadamente. Essas amidas são usadas em sua maioria como agentes deslizantes, entretanto podem ser utilizadas como antibloqueantes com baixa taxa de eficiência quando comparada com os antibloqueantes inorgânicos. Normalmente usa-se uma combinação sinérgica de agentes deslizantes e antibloqueantes para obter um balanço adequado de propriedades de bloqueio e deslizamento nos filmes.

2.2.2.2 Mecanismo de ação

Como mencionado acima, é primordial que os filmes desbobinem com facilidade em etapas subsequentes de processamento. Entretanto, isso pode tornar-se difícil caso ocorra uma adesão em excesso entre as superfícies dos filmes que estão em contato. Logo, a finalidade dos aditivos antibloqueantes é fazer com que essa força de adesão seja reduzida.

Os estudos disponíveis em agentes antibloqueantes não são esclarecedores o suficiente em relação aos mecanismos de ação destes. Sabe-se que o bloqueio é causado por polímeros de baixa massa molar e as condições especiais de polimerização e extração do material de baixa massa molar são geralmente suficientes para eliminar o bloqueio. Contudo, essas condições e extrações são raramente utilizados porque a adição de antibloqueantes é mais econômica (Tavares, 2019).

Os agentes antibloqueio são materiais sólidos inertes, empregados para criar microrrugosidades superficiais no filme e separá-los fisicamente, reduzindo o potencial de aderência entre duas superfícies durante o processamento e armazenamento. A rugosidade da superfície é um mecanismo de antibloqueio usualmente mencionado pelos fabricantes de agentes antibloqueio de sílica. Segundo Wypych (2011), em um estudo, resultados são exibidos como se as partículas de sílica fossem para a superfície do filme. Os autores acreditam que os aditivos antibloqueio formam espaços entre duas camadas de filme. Na Figura 2 está ilustrado o esquema considerando a microrrugosidade como atuação do antibloqueante na superfície de filmes.

Figura 2 – Esquema da atuação do aditivo antibloqueio.



Fonte: material interno da Braskem S/A.

É necessário considerar a interação entre os componentes orgânicos da formulação e os aditivos antibloqueio, por exemplo, a sílica. A interação ocorre devido as ligações químicas e forças físicas. Os materiais minerais possuem grupos hidroxila em suas superfícies e esses grupos podem reagir com muitos polímeros e aditivos. É muito provável que as ligações de hidrogênio estão envolvidas nesse processo. Essas ligações são fáceis de ser rompidas e refeitas devido à baixa energia da formação de ligações de hidrogênio. Significando que as ligações de hidrogênio retardarão a migração de substâncias, as quais são sujeitas a essa ligação (Wypych, 2011).

As forças de Van der Waals e muitos mecanismos de absorção são creditados na formação de camadas superficiais de substâncias orgânicas nas superfícies dos antibloqueantes. Sabe-se que os fragmentos poliméricos de baixo peso molecular são mais

propensos a estar envolvidos nessas interações porque são mais móveis e têm uma probabilidade maior de encontrar um parceiro adequado para interação. Logo, a interação entre inorgânicos, aditivos antibloqueantes e polímeros de baixa massa molar, leva à absorção de superfície de compostos de baixo peso molecular, imobilizando-os dentro do volume do material ou diminuindo a probabilidade de sua migração (Wypych, 2011).

As temperaturas de fabricação, estocagem e utilização do material influenciam a taxa de difusão dos componentes em migração uma vez que a temperatura aumenta o movimento browniano e conseqüentemente reduz a viscosidade e a eficácia da ligação de hidrogênio. A pressão ou tensão do enrolamento melhoram o contato entre as faces do filme e torna o processo de difusão menos restrito por barreiras relacionadas às superfícies dos materiais. A pressão também aumenta a taxa de difusão visto que os componentes móveis são espremidos dos espaços livres e dirigidos em direção à superfície (Wypych, 2011).

Por serem, em sua maioria, inorgânicos, os aditivos antibloqueantes não fundem junto ao polímero permanecendo dispersos na massa polimérica. Logo, estes materiais podem afetar os efeitos de superfície como propriedades óticas e coeficiente de fricção (COF). Devido a essas características, são utilizados principalmente em aplicações sujeitas à pressão ou aumento de temperatura, comuns em rolos de puxamentos e no empilhamento durante armazenagem, por exemplo. A Tabela 2 mostra os principais agentes antibloqueantes utilizados em filmes de PE, bem como principais características (Rabello & De Paoli, 2013).

Tabela 1 – Características comparativas entre principais agentes antibloqueantes utilizados em filmes PE.

Características	Sílica Natural	Sílica Sintética	Mineral (CaCO₃, talco)
Custo	Baixo	Alto	Baixo
Eficiência de antibloqueio	Moderada	Excelente	Baixa
Impacto nas propriedades óticas	Alto	Baixo	Alto
Risco à saúde	Sim	Não	Não
Abrasão	Alta	Baixa	Baixa

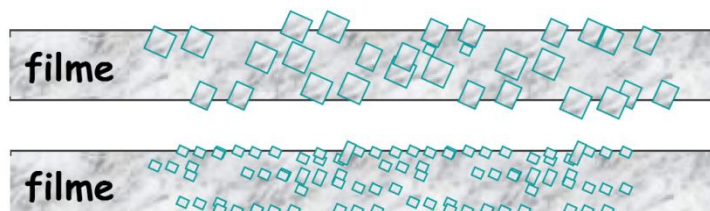
Fonte: Rabello & De Paoli, 2013.

Características morfológicas da partícula antibloqueante podem afetar consideravelmente as propriedades óticas de filmes, como brilho e opacidade. Dessa maneira, fatores como tamanho e distribuição de tamanho de partícula, bem como teor de antibloqueante na formulação devem ser monitoradas para melhor balanço de propriedades. Tamanho de partículas maiores são mais eficientes para redução do bloqueio, mas podem acarretar piores propriedades óticas, aumentando opacidade (Rabello & De Paoli, 2013). Na Figura 3 estão as representações do efeito das partículas na superfície.

Os auxiliares de antibloqueio podem ser explicados pelo tamanho das partículas e pelo volume dos poros das partículas de sílica. O tamanho da partícula, o tamanho estreito da

partícula e a distribuição da sílica são controlados durante a micronização da sílica gel. Isso oferece a vantagem de que o tamanho de partícula da sílica pode ser ajustado à espessura do filme para otimizar o efeito antibloqueio.

Figura 3 – Esquema do efeito de antibloqueio de partículas grandes e pequenas na superfície do filme.



Fonte: material interno da Braskem S/A.

O tamanho da partícula e a dispersabilidade são duas características importantes para os antibloqueantes fornecerem o efeito de separação de superfície. Dependendo da espessura do filme, a média do antibloqueio, o tamanho da partícula pode variar de menos de 1 μm a 15 μm . A presença de aglomerados no filme indica que parte do agente antibloqueio não foi bem disperso e a concentração utilizada pode ser ineficaz. Portanto, a presença desses materiais antibloqueio inorgânico na superfície do filme pode acabar afetando as características de manuseio do mesmo (Wypych, 2011).

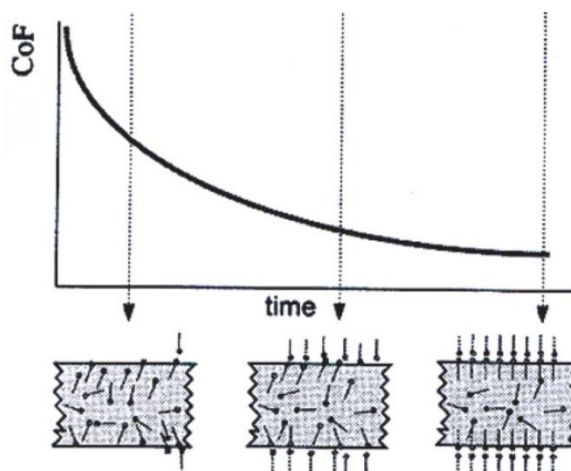
2.2.3 Deslizante

Para Wypych (2011), agentes deslizantes (AD) também são importantes no processamento de filmes, especialmente em operações a jusante. Uma vez que esses terão efeito superficial reduzindo a atração eletrostática entre superfícies de filmes adjacentes e permitindo, conseqüentemente, maior deslizamento entre eles. Como a ação é superficial, deve-se levar em conta o tempo de migração do aditivo, que pode ser influenciado por fatores como estrutura molecular (grau de cristalinidade), polaridade, presença de outros aditivos como antibloqueantes ou antiestáticos, entre outros. A propriedade do AD é medida pelo coeficiente de fricção (COF) da superfície de contato do filme, conforme observado na Figura 4, à medida que os agentes deslizantes migram para a superfície do filme ao longo do tempo, o COF diminui.

Uma das principais diferenças entre os agentes antibloqueantes e deslizantes reside na presença superficial. Os deslizantes migram e formam uma camada uniforme na superfície, impedindo o contato dos filmes, enquanto os antibloqueantes formam uma camada parcial, inibindo adesão intensa entre superfícies adjacentes. Filmes de poliolefinas geralmente possuem uma superfície lisa, com exceção de defeitos e superfície com estruturas cristalinas. Os filmes têm uma energia superficial baixa e, portanto, as forças de atrito são baixas mas ainda podem causar danos aos filmes e os aditivos de deslizamento podem diminuir esse coeficiente de atrito. A exigência de um deslizante é que ele é miscível com o polímero fundido, mas se separa quando o polímero está se cristalizando e deve formar uma camada muito fina na superfície (Wypych, 2011).

10 Avaliação do efeito de diferentes tipos de antibloqueantes nas propriedades de filmes de PEBD.

Figura 4 – Orientação da superfície do agente de deslizamento e seu efeito no COF.



Fonte: Wypych, 2011.

Amidas primárias, como Erucamida, Oleamida e Estearamida, que são comumente utilizadas como deslizantes, podem modificar a superfície das poliolefinas para que o coeficiente de atrito e tendência ao bloqueio seja reduzido. Uma amida com uma ligação dupla cis é melhor do que a totalmente saturada análoga porque a ligação dupla cis evita a cristalização da superfície da amida em comparação com a amida saturada. Logo, a erucamida é o agente de deslizamento mais eficaz para poliolefinas.

Os deslizantes são frequentemente usados em conjunto com agentes antibloqueio mostrando um efeito sinérgico positivo nas propriedades de deslizamento final e antibloqueio. Porém, deve-se sempre atentar aos teores de cada um na formulação, visto que pode haver competição/interação entre esses e demais aditivos presentes. No caso da sílica, essa absorção depende do volume do poro. Quanto maior o volume de poro da sílica, melhor é o seu desempenho como antibloqueante, mas também maior a probabilidade da sílica absorver o agente deslizante e aumentar o COF do filme, o que não é desejável (Wypych, 2011).

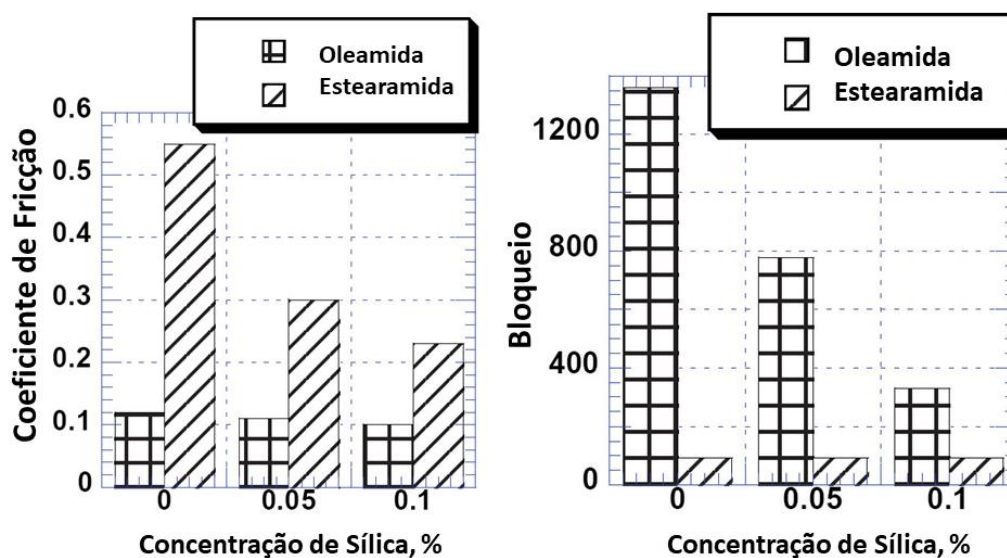
2.3 Interação entre os componentes da formulação

Foi realizado um estudo sobre o mecanismo de ação mais provável de um agente antibloqueio e este pode ocorrer de duas formas. Seja pela prevenção de migração e residência na superfície de materiais que podem causar adesão entre as camadas ou pela migração de materiais que residem na superfície, mas não causam adesão entre as camadas. Por mais complicado que pareça, o mecanismo reflete a natureza complexa da ação de vários aditivos (Wypych, 2011).

A Figura 5 demonstra essa natureza complexa de ações de diferentes aditivos, visto que é comum usar uma combinação de dois ou mais aditivos, como antibloqueante e deslizante. Normalmente a amida de ácido graxo provavelmente será chamada de agente deslizante, e a Sílica de agente antibloqueio. No caso da oleamida, a sílica atua como um agente antibloqueio e diminui a força de bloqueio em relação à sua concentração, mas não afeta o

desempenho antibloqueio da estearamida, que é muito mais eficaz no antibloqueio do que a sílica. A concentração de sílica não afeta o coeficiente de fricção da oleamida, que é muito baixo, independentemente da concentração de sílica. Nesta combinação de oleamida e sílica, a sílica é o aditivo antibloqueio e a oleamida é o agente de deslizamento. A sílica reduz o coeficiente de fricção de filmes contendo estearamida. Nesta combinação de estearamida e sílica, a sílica atua como agente de deslizamento e a estearamida como agente antibloqueio (Tavares, 2019).

Figura 5 – Efeito da Sílica no COF e no bloqueio de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida.



Fonte: Tavares, 2019.

É possível observar pela Figura 5 que os aditivos utilizados em combinação podem apoiar a ação uns dos outros e dependendo da combinação, o papel do aditivo pode mudar, um antibloqueante comumente conhecido pode se tornar um deslizante e vice-versa. Entretanto, as combinações de aditivos antibloqueio e deslizante nem sempre funcionam bem. Em um estudo, o agente antibloqueante inorgânico (sílica) em formulações de filme de PEBD catalisou a degradação da erucamida para produzir compostos coloridos.

Como dito anteriormente, a dispersão adequada do antibloqueante é importante para a eficiência de sua ação. A aglomeração do antibloqueio e sua dispersão insuficiente diminuem sua influência nas propriedades antibloqueio do filme. Outro ponto importante é o tamanho das partículas, uma vez que partículas grandes causam defeitos nos filmes e outros materiais e, portanto, reduzem o desempenho mecânico do produto. Ao mesmo tempo, a área superficial das partículas maiores é menor e, portanto, elas possuem capacidade reduzida de adsorção de substâncias de baixo peso molecular, o que é um dos pré-requisitos para seu bom desempenho (Wypych, 2011).

2.4 Caracterização de filmes

2.4.1 Coeficiente de Fricção (COF)

Essa propriedade é importante para aplicações de filmes flexíveis em embalagens e está relacionada com as propriedades de atrito ou deslizamento de filmes flexíveis. O atrito é uma medida da dificuldade relativa do deslizamento entre duas superfícies, ou seja, é a força de resistência que surge quando duas superfícies deslizam ou tentam deslizar uma sobre a outra. De acordo com a segunda lei de Newton, a força de atrito é paralela à superfície e de sentido oposto ao movimento. As superfícies, para a análise da propriedade, podem ser ambas plásticas ou uma plástica e uma metálica ou até mesmo de outros materiais. Existem dois tipos de atrito: (Halliday et al., 2003)

- Atrito Estático: É a resistência oposta ao início do movimento relativo entre duas superfícies;
- Atrito Dinâmico: É a resistência oposta à continuidade de um movimento relativo entre duas superfícies.

O coeficiente de atrito (COF) avalia a propriedade de atrito, essa análise é a relação entre a força de atrito e a força perpendicular que atua entre duas superfícies de contato, normalmente a força da gravidade. Assim como para a força de atrito, existem dois tipos de coeficientes de atrito: estático e dinâmico.

O COF estático influencia no empilhamento de embalagens, já que um valor de coeficiente muito baixo é responsável pela instabilidade das pilhas, em decorrência ao deslizamento das embalagens. Essa propriedade pode também estar associada ao desempenho de embalagens em esteiras transportadoras.

Por outro lado, o COF dinâmico é de suma importância no processamento de filmes flexíveis e não deve ser nem baixo, nem alto, estando apenas de acordo com a aplicação. Caso não seja adequado, irão ocorrer problemas como: dificuldade no controle da tensão da bobina, alteração no registro de impressão, alongamento do material em máquina e interferência no desempenho do material em máquinas de acondicionamento (Sarantopoulos & Teixeira, 2017).

2.4.2 Bloqueio

Nesse tipo de ensaio mede-se a força de bloqueio, força necessária para separar progressivamente duas camadas de filme plástico numa área constante, com taxa de 90g/min. A força é expressa em gf/100cm² e através da força de Bloqueio pode ser avaliado também o nível de aderência em filmes esticáveis.

Para avaliar Bloqueio são utilizados três métodos de análise, conforme descritos a seguir. (Tavares, 2019)

1) Bloqueio a Frio - método sem condicionamento em estufa: Este método se aplica a filmes onde deseja-se medir o grau de bloqueio sem interferência de temperatura ou pressão, ocasionalmente ocorrida durante o armazenamento. A amostra é analisada tal qual, onde o filme é cortado de acordo com o gabarito, sem sua abertura.

2) Bloqueio a Quente - método com condicionamento em estufa: Para amostra de polietileno a temperatura utilizada para condicionamento é 60°C e para polipropileno 50°C. Este método se aplica a filmes onde se deseja medir o grau de bloqueio com interferência de temperatura ou pressão, ocasionalmente ocorrida durante o armazenamento e processamento. A amostra é analisada tal qual, onde o filme é cortado de acordo com o gabarito, sem sua abertura. Os corpos de prova são colocados entre chapas metálicas e depois de condicionados em estufa por 24 horas. Decorrido este intervalo de tempo às amostras são retiradas da estufa e colocadas em um ambiente com climatização $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa, por no mínimo 16 horas e no máximo 24 horas.

3) Rebloqueio - método com condicionamento em estufa e separação das faces: Para amostra de polietileno a temperatura utilizada para condicionamento é 60°C, e para polipropileno é 50°C. Este método se aplica a filmes onde se deseja medir o grau de bloqueio com interferência de temperatura ou pressão, ocasionalmente ocorrida durante o armazenamento e processamento. A amostra é preparada com o uso do rolo, onde o filme após cortado de acordo com o gabarito têm suas folhas separadas e novamente sobrepostas. Deve-se passar o rolo 6 vezes (ida e volta) sobre a amostra garantindo que a mesma esteja livre de bolhas de ar. Os corpos de prova são colocados entre chapas metálicas e depois de condicionados em estufa por 24 horas. Decorrido este intervalo de tempo às amostras são retiradas da estufa e colocadas em um ambiente com climatização $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa, por no mínimo 16 horas e no máximo 24 horas.

3 Materiais e Métodos

Todo o trabalho experimental deste estudo foi realizado no Centro de Tecnologia e Inovação (CT&I) da Braskem S/A, em Triunfo/RS.

3.1 Materiais

O polímero utilizado neste trabalho é um Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) em forma de esferas. O material, disponibilizado pela Braskem S/A, tem Índice de Fluidez (IF) 2,7 g/10 min e Densidade 0,923 g/cm³. Este PEBD contém em sua formulação antioxidante primário tetrafenólico e antioxidante secundário fosfito, além do antibloqueante e deslizante. Os antibloqueantes utilizados neste estudo foram disponibilizados por diferentes fornecedores e por motivo de sigilo, o nome comercial dessas sílicas, assim como seus respectivos fornecedores foram omitidos.

O material foi estabilizado com diferentes pacotes de aditivos, gerando as sete formulações avaliadas. Na Formulação 1 (F1) não foram adicionados antibloqueante e deslizante. Na Formulação 2A (F2A) e na Formulação 2B (F2B) foram adicionados Si-1 e deslizante. Na Formulação 3A e 3B foram adicionados Si-2 e deslizante. Na Formulação 4A e 4B foram adicionados carbonato de cálcio (CaCO₃) e deslizante. Já a Formulação 0 (F0) indica a composição atual do pacote de aditivos do PEBD. A Tabela 2 resume os aditivos utilizados em cada formulação e indica os códigos que serão utilizados para cada uma delas

Tabela 2 – Diferentes formulações analisadas.

Formulação	Código	Composição	AB: AD	<u>composição atual</u> <u>composição em teste</u>
Formulação 0	F0	Si-1 + Erucamida	5:2	Composição atual
Formulação 1	F1	Sem antibloqueante e sem deslizante	0:0	-
Formulação 2A	F2A	Si-1 + Erucamida	5:2	1,250
Formulação 2B	F2B			1,875
Formulação 3A	F3A	Si-2 + Erucamida		1,250
Formulação 3B	F3B			1,875
Formulação 4A	F4A	CaCO ₃ + Erucamida		1,250
Formulação 4B	F4B			1,875

Embora a proporção de antibloqueante e deslizante seja a mesma do pacote de aditivos atualmente utilizado (5:2), o que muda são os teores. As formulações com “A”, por exemplo F2A, indicam que o teor da Formulação 0 é 1,25 maior que das Formulações com “A”. Já as formulações com “B”, por exemplo F2B, indicam que o teor da Formulação 0 é 1,875 maior que das Formulações com “B”. Cabe ressaltar que por motivo de sigilo os teores não foram revelados.

Processamento por extrusão:

As amostras foram processadas em uma extrusora Dupla Rosca ZSK26. A rosca possui 25,5 mm de diâmetro e razão entre os diâmetros D_o/D_i é 1,55. A rotação foi mantida em torno de 230 rpm, procurando obter-se o menor tamanho de pellet possível e para eliminar variáveis de processamento, comparando apenas a eficiência dos pacotes de aditivos utilizados em cada formulação, as amostras foram processadas nas mesmas condições de extrusão. A Tabela 3 exibe os parâmetros de granulação das amostras.

Tabela 3 – Parâmetros de granulação.

Zonas	Temperatura (°C)	Equipamento: ZSK26	
1	-	Furos da matriz	4
2	120	Vácuo/Degasagem	Não
3	160	Perfil de rosca	PE 4
4	170	SEI (kWh/kh)	-
5	180	Rotação da rosca (rpm)	230
6	190	Amperagem/Torque (A/%)	54
7	200	Velocidade Puxamento (m/min)	10
8	200	Rotação peletizador (rpm)	-
9	200	Pressão de massa (bar)	18
10	200	Jogo de telas (mesh)	-
11	200	Temperatura de água (°C)	-
Acoplamento	-	Vazão de N ₂	Não
Matriz	200	Dosadores Produtividade (kg/h)	-
Massa	205		20

3.2 Preparação dos filmes

Os filmes desse trabalho foram obtidos por extrusão através de matriz tubular. Nesse processo, o material é extrudado através de uma matriz circular na direção descendente. O polímero fundido é resfriado através do contato direto com a água, logo após é encaminhado para uma estufa de secagem para que a água que possa ter sido arrastada seja retirada e em seguida o material vai para o bobinamento. O processo é executado da direção descendente uma vez que o fundido não apresenta resistência suficiente para ser produzido na direção vertical ascendente (Tavares, 2019). A Tabela 4 expõe os parâmetros de extrusão.

Tabela 4 – Parâmetros de extrusão.

Zonas	Temperatura (°C)	Equipamento: Extrusora Matriz Tubular OCS	
1	170		
2	180	Rotação (rpm)	75
3	195	Banho Mancal	40
4	195	Controle de largura	130
5	195	Altura da torre (m)	1
6	195	Largura do Filme (mm)	130
7	195	Espessura do Filme (μm)	40

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Coeficiente de Fricção (COF)

A análise do Coeficiente de Fricção (COF) foi realizada no equipamento da marca TMI de acordo com a Norma ASTM D1894 (*Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*), que pode ser visto na Figura 6. O método baseia-se na medida direta da força de resistência ao movimento de um bloco (sled) por uma célula de carga calibrada. O software do aparelho calcula o coeficiente de fricção estático e dinâmico instantaneamente, à medida que ocorre o movimento.

Figura 6 – Equipamento para medição do coeficiente de fricção (TMI).



Fonte: material interno da Braskem S/A.

Com o auxílio dos gabaritos de corte (48x14 cm para a base e 10x6 cm para o sled), são cortados três segmentos retangulares dos filmes tanto para base quanto para o sled. O sentido de corte é sempre no sentido longitudinal (DM), ou seja, o maior lado do retângulo deve estar paralelo ao sentido da extrusão. Os corpos de prova são cuidadosamente

manipulados para que não ocorra alguma contaminação, como pó e gordura da mão, que possa interferir no resultado final.

3.3.2 Bloqueio

Esta análise determina, de forma quantitativa, a intensidade do bloqueio, ou seja, da adesão não desejada, existente entre camadas de filmes de poliolefinas. A medição foi realizada no equipamento de *Block – Reblock Kayeness*, conforme a norma ASTM D3354 (*Standard Test Method for Blocking Load of Plastic Film by the Parallel Plate Method*), a Figura 7 exibe o equipamento utilizado para a análise. Nesse ensaio mede-se a força de bloqueio, força necessária para separar progressivamente duas camadas de filme plástico numa área constante, com taxa de 90g/min.

Figura 7 – Equipamento para medição de bloqueio.



Fonte: material interno da Braskem S/A.

Os corpos de prova são cortados em forma de tiras, de maneira a possuir largura suficiente para ficarem bem fixadas no aparelho durante o ensaio. É importante ressaltar que as amostras serão uma representação do filme sob estudo, sendo, portanto, isentas de marcas de fluxo, géis, rugas ou outras imperfeições. São necessários no mínimo 12 corpos de provas para cada ensaio, com dimensões em torno de 12x20cm, tomando cuidado com amostras de pouco bloqueio para que não ocorra a separação prematura. Além disso, os corpos de prova devem ser condicionados em sala climatizada na temperatura padrão de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa, num período mínimo de 40 horas, sendo o ensaio executado nas mesmas condições.

3.3.3 Géis

Esta instrução estabelece critérios, responsabilidades e procedimentos para avaliar amostras de filmes, quanto a sua aparência, para auxiliar no controle do processo e para classificação do produto final. A avaliação de géis é realizada através de um sistema de inspeção integrado a uma linha de extrusão de filme. O filme é extrudado em condições pré-estabelecidas e o número de géis presentes por unidade de área é quantificado por um sistema automático de leitura ótica (*Optical Control Systems – OCS*). Foi utilizada uma extrusora OCS modelo ME-20/2800-V3 e a espessura dos filmes obtida foi de $50 \pm 5 \mu\text{m}$.

3.3.4 Opacidade

Esta análise tem por finalidade determinar a opacidade de filmes plásticos, conforme a Norma ASTM D-1003 (*Standard Test Methods for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*). No ensaio é utilizado o aparelho da marca BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus, para medição das propriedades e os corpos de prova devem ser condicionados por 40 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa.

O equipamento permite medir a opacidade, a claridade e a transmitância separadamente ou obter as três medidas concomitantemente, apenas intercalando a posição do corpo de prova entre as entradas de luz do mesmo e selecionando os parâmetros que se deseja medir. A opacidade é uma propriedade ótica que pode ser definida como o percentual de luz que desvia da direção do raio de incidência em um ângulo maior que $2,5^\circ$, ao passar pelo corpo de prova.

Para a medição da opacidade, as amostras devem ser ensaiadas na forma de filmes plásticos ou placas transparentes. Para obtenção dos corpos de prova em filme, corta-se com tesoura uma tira com largura de 10 cm aproximadamente. As superfícies das amostras devem estar livres de poeira, gordura ou partículas, a menos que uma destas constitua uma variável em estudo.

Para as análises óticas serão escolhidos 10 pontos onde a espessura não tenha uma variação maior que 5% em relação à espessura nominal da amostra. A significância dos resultados melhora quanto menor for a heterogeneidade da superfície, o contato das mãos com os corpos de prova, amostras com pó, e ainda, amostras com defeitos internos os quais podem contribuir para a difusão ou desvio da luz, tais como, manchas, fraturas, etc.

4 Apresentação e discussão dos Resultados

A seguir serão apresentados os resultados e discutidas as alterações nas características do produto final decorrentes da mudança da formulação. Na Tabela 5 encontram-se valores típicos das propriedades do produto, obtidos por folha de dados e análises realizadas no Centro de Tecnologia e Inovação (CTI).

Tabela 5 – Propriedades típicas do Polietileno de Baixa Densidade estudado.

Propriedades		Método	Unidade	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16kg)		ASTM D1238	g/10min	2,7
Densidade		ASTM D1505	g/cm ³	0,923
Módulo Secante a 1% (DM/DT)		ASTM D882	MPa	145/150
Tensão na Ruptura (DM/DT)				25/20
Alongamento na Ruptura (DM/DT)			%	350/1050
Bloqueio	Frio	ASTM D3354	g/100cm ²	3 - 5
	Quente			70 - 90
	Rebloqueio			60 - 80
COF	EXT/EXT 72h	ASTM D1894 / ISO 8295	-	0,14 - 0,16
	INT/INT 72h			0,14 - 0,16
Opacidade		ASTM D1003	%	3,9 - 5,1
Brilho 60°		ASTM D2457		10 - 15

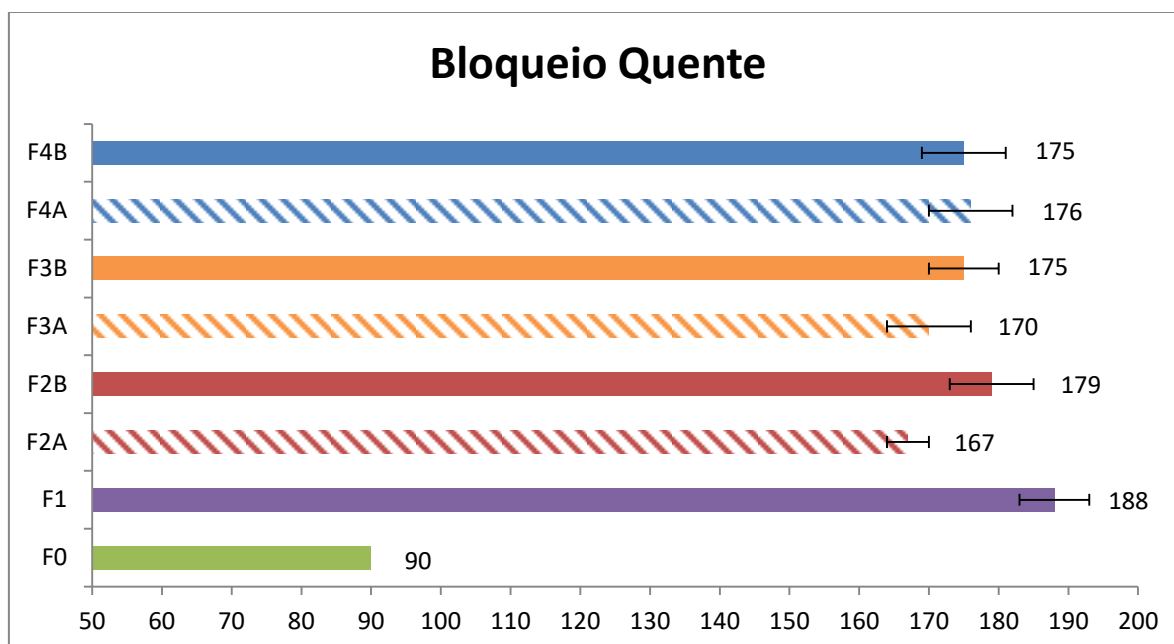
4.1 Bloqueio

Como já apresentado na Tabela 5, o PEBD, que é comercializado hoje, apresenta valores entre 3 e 5 para o bloqueio a frio, 70 e 90 para o bloqueio a quente e entre 60 e 80 para o rebloqueio. Como já mencionado, para cada ensaio são utilizados 12 corpos de prova. A Figura 8 mostra a relação entre tipo/teor de AB e as propriedades de bloqueio a quente de filmes.

Os valores de bloqueio a quente estão altos para todas as formulações quando comparados com o valor original da F0 (entre 70 e 90), tendo o seu melhor valor para a formulação F2A. A presença do deslizante podem ter contribuído, na temperatura do ensaio (60°C), para os altos valores de bloqueio a quente. Deve ser levado em consideração que o teor de aditivação foi reduzido e era esperado um aumento no bloqueio de uma forma geral. O teor de aditivação ter sido reduzido de maneira generalizada indica um possível erro de planejamento, o adequado seria manter o teor de um dos aditivos, possivelmente o agente deslizante, para conclusões mais adequadas. Além disso, o motivo de todos os valores escolhidos serem inferiores ao atual, é um objetivo da empresa para otimizar os aditivos atualmente utilizados.

Com os desvios padrão, é possível perceber também que não houve uma diferença significativa entre as formulações para o bloqueio a quente. Uma possível melhoria, para estudos futuros, seria alterar a proporção entre antibloqueante e deslizante variando os teores para assim conseguir observar como o material irá se comportar.

Figura 8 – Bloqueio Quente em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.

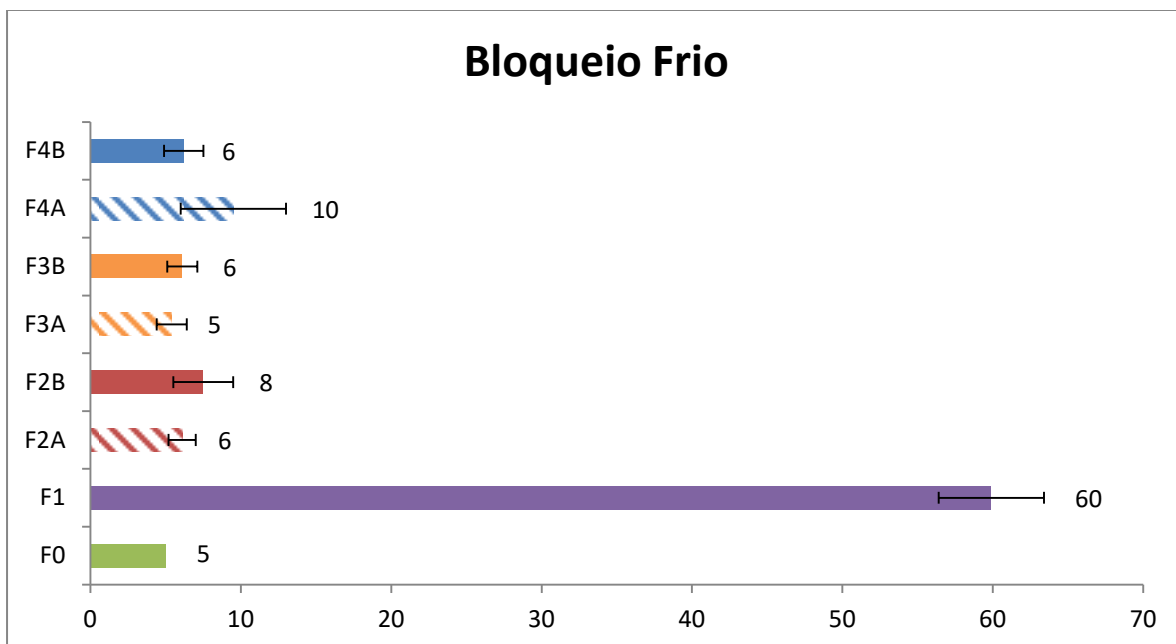


Na Figura 9 é apresentada a relação entre tipo/teor de AB e as propriedades de bloqueio a frio de filmes. Estes valores de bloqueio a frio estão muito próximos ou na faixa do valor original da F0 (entre 3 e 5), sendo observado o melhor valor para o F3A, já considerando o desvio padrão. Neste método é possível verificar uma grande diferença entre as formulações aditivadas e a formulação sem aditivos (F1). O motivo dessa diferença é que o método não condiciona os corpos de prova em estufa e o grau de bloqueio é medido sem interferência de temperatura ou pressão, ocasionalmente ocorrida durante o armazenamento. Como o material F1 não contém antibloqueante, é esperado que esse valor de bloqueio seja maior que os demais, uma vez que há uma grande adesão entre as faces do filme, como visto na literatura. Diferentemente do bloqueio a quente que condiciona em uma estufa de 60 °C e era esperado um resultado de bloqueio maior para todas as formulações.

De modo geral, não se observou diferença significativa entre as receitas com Si-1 (F2A e F2B) e com Si-2 (F3A e F3B), embora a receita com maior teor de Si-2 indicou menor valor (F3A). Comparando essas receitas com a de maior teor de carbonato de cálcio (F4A), observa-se aumento no bloqueio a frio, indicando maior impacto na propriedade com esse aditivo, indo de acordo com a Tabela 2 que indica um menor efeito antibloqueante que os demais aditivos estudados. Validações em condições industriais de processamento são necessárias para conclusões mais assertivas e, conforme mencionado anteriormente, o ideal seria alterar a proporção entre antibloqueante e deslizante, variando os teores, para assim conseguir observar como o material irá se comportar.

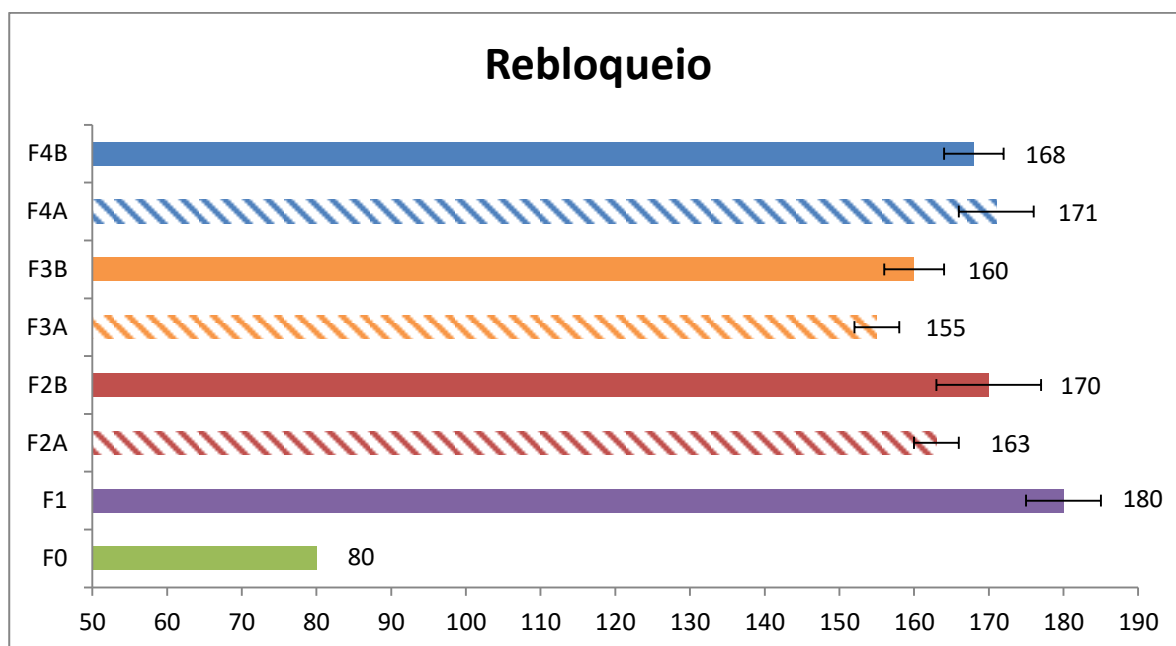
Para o rebloqueio, assim como para o bloqueio a quente, foram obtidos resultados altos para todas as formulações quando comparados com o valor da F0 (entre 60 e 80), conforme observado na Figura 10. A mesma expõe a relação entre tipo/teor de AB e as propriedades de rebloqueio de filmes. O melhor valor obtido, já considerando o desvio padrão, foi o da Formulação 3A e essa receita é constituída de um teor mais alto de Si-2.

Figura 9 – Bloqueio Frio em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.



Assim como para o bloqueio a quente, a presença de deslizante, na temperatura do ensaio (60°C), e o baixo teor de aditivção, esperava-se um aumento no rebloqueio. Como já mencionado anteriormente, seria interessante modificar a proporção entre antibloqueante e deslizante variando os teores para assim verificar o comportamento do material.

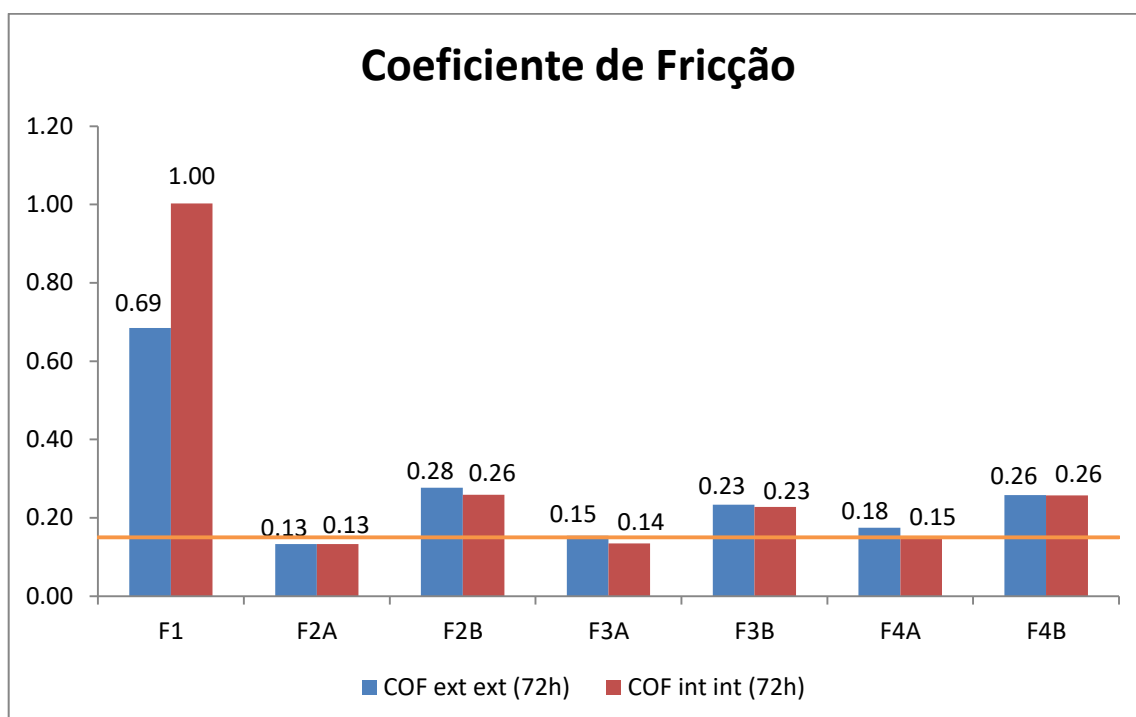
Figura 10 – Rebloqueio em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.



4.2 Coeficiente de fricção

A Figura 11 mostra a relação entre o tipo/teor de AB e a propriedade de COF, tanto nas superfícies externas quanto internas. É válido ressaltar que a análise foi realizada após 72 horas, ou seja, reflete o tempo de migração do aditivo deslizante (erucamida) para atuar nas superfícies do filme, conforme exemplificado na Figura 12. De acordo com Knack (2016), uma vez que os deslizantes apresentam uma extremidade polar e outra apolar, sobre a superfície do filme formam-se camadas de aditivos ordenadas, fazendo com que o coeficiente de fricção do mesmo diminua. De modo geral é observado uma redução no COF entre a F1 e as demais formulações devido a aditivação das mesmas.

Figura 11 – COF em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.



O valor típico de COF do PEBD puro (0,15) é representado pela linha contínua laranja, sendo que foi analisado um filme 40 μm obtido em extrusora OCS. Nota-se que, em geral, as receitas com menor teor de deslizante possuem valores de COF acima do típico para o polímero, variando entre 0,23 – 0,28, sendo o maior valor para a Si-1. Possivelmente as partículas da Si-1 são mais porosas que as da Si-2, o que geraria maior adsorção de deslizante e explicaria os maiores valores de COF em comparação à Si-2. Um ensaio de adsorção de nitrogênio está planejado para confirmar essa hipótese.

Por sua vez, as receitas com maior teor de AB/AD apresentaram valores de COF próximos ao típico (0,15). Comparando-se as Si-1 (F2A) e Si-2 (F3A) nota-se pequena diferença no COF, que pode ser associada às suas microestruturas. No entanto, deve-se levar em conta a interferência entre aditivos, como é o caso com moléculas de deslizante e sílicas porosas.

Figura 12 – Migração das amidas no filme.

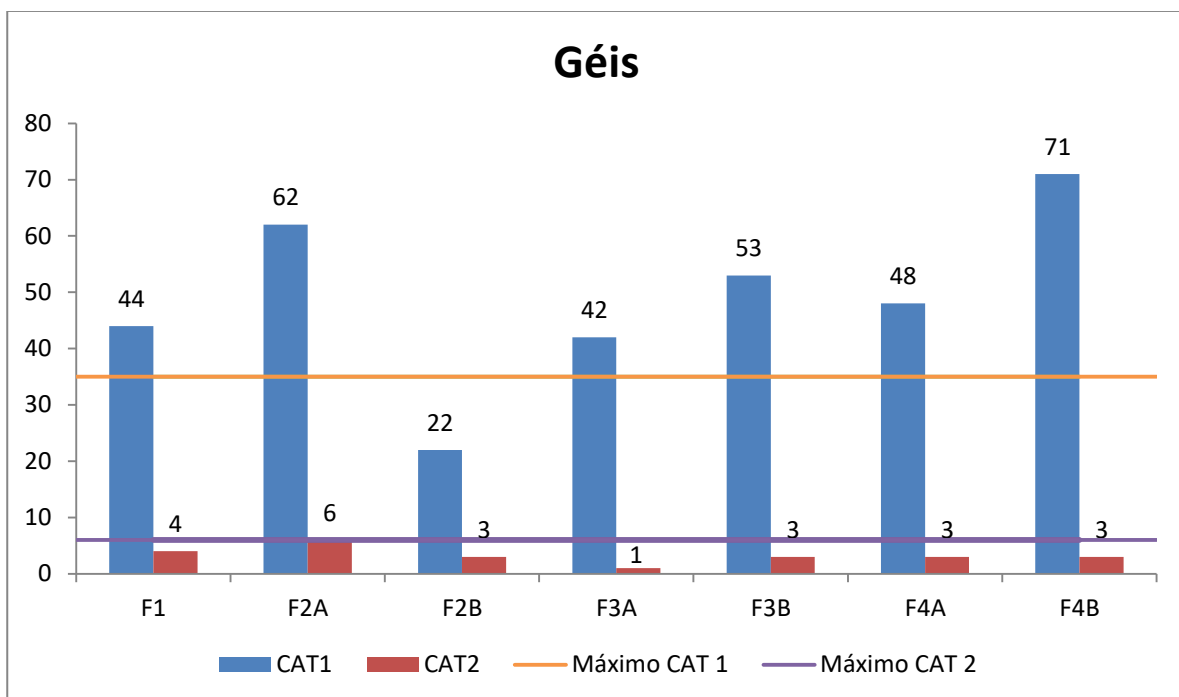


Fonte: Knack, 2016.

4.3 Géis

Gel pode ser definido como uma imperfeição visível a olho nu ou sensível ao tato, podendo ter formato esférico, fibroso estriado e algumas vezes manchado. Essa imperfeição é crítica ao desempenho de filmes porque representa pontos de concentração de tensão que podem fragilizar o material. A Figura 13 mostra a análise para géis tamanho CAT1 (210-500µm) e CAT2 (501-1000µm).

Figura 13 – Géis em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.



Nota-se que, em geral, os valores de CAT1 ficaram acima da especificação (35) para todos tipos/teores de AB, ao passo que para os géis mais críticos CAT2 os valores atenderam à especificação (6). A formulação com o melhor valor observado foi a F2B, indicando que Si-1

tem um tamanho de grão menor que Si-2, o que permitiria uma melhor dispersabilidade do aditivo na resina ocasionando uma menor quantidade de géis.

Como gel é uma característica muito sensível às condições da matéria-prima e do processamento, o ideal é comparar as formulações em condições industriais de dispersão/extrusão de filme balão para se ter uma conclusão mais representativa da influência do AB nos géis. A natureza dos géis pode ser melhor determinada através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por Espectroscopia por Energia Dispersiva. Entre as possíveis contaminações, encontram-se:

- materiais inorgânicos. Ex: aditivos ou pigmentos mal dispersos;
- fibras. Ex: fibra de algodão ou vidro proveniente de fatores externos como a ação do operador que introduz a mão com luva dentro do recipiente contendo os pellets de resina;
- corrosão. Ex: metais devido a corrosão do reator de polimerização, extrusora, etc.;
- contaminação cruzada. Ex: extrusão de um polímero diferente do esperado, como polipropileno, PET, etc.;
- não fusão dos polímeros. Ex: pode ocorrer uma fusão incompleta durante a operação de extrusão.

Dito isso, na MEV pode-se identificar a composição de um contaminante e também avaliar a topografia com contraste químico. Este equipamento fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Por este motivo, foi sugerido anteriormente comparar as formulações em condições industriais de dispersão/extrusão de filme balão e assim obter uma conclusão mais assertiva da influência do AB nos géis.

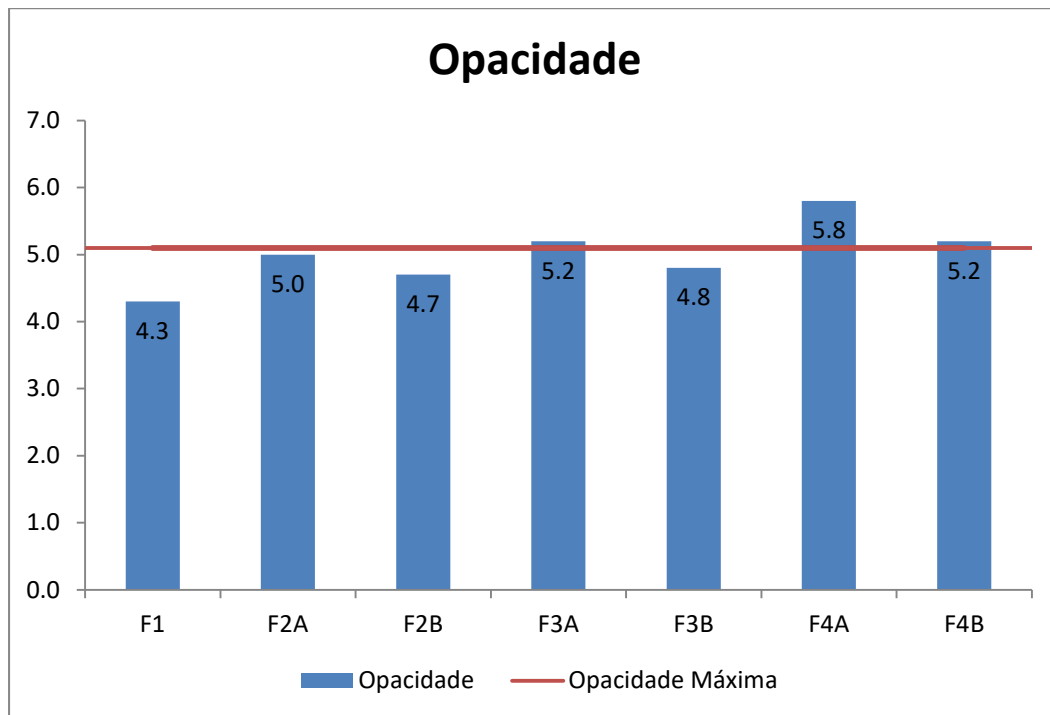
4.4 Opacidade

A Figura 14 mostra a relação direta entre tipo/teor de AB e a opacidade do filme, demonstrando aumento da opacidade com aumento do teor. Embora o incremento seja relativamente pequeno, e considerando-se um desvio associado de $\pm 0,3$ para a análise, nota-se que para um mesmo tipo de AB, a opacidade será maior quanto maior seu teor. Isso ocorre porque uma maior concentração dessas partículas no material gera maior espalhamento de luz entre a microestrutura, prejudicando a transparência.

É possível observar que a performance da Si-2, em opacidade, foi similar à Si-1, mesmo levando em conta a diferença de tamanho médio entre as partículas conforme Tabela 2. Em contrapartida, o carbonato de cálcio resultou em maior opacidade que as partículas de sílica, ficando acima da especificação em ambas dosagens. Essa diferença pode ser explicada por fatores intrínsecos à morfologia, como o índice de refração e/ou tamanho e distribuição de tamanho de partículas, mas também pode ser devida à parâmetros de processamento.

Análise de Brilho é complementar para entender a influência do tipo de AB nas propriedades óticas, em especial na superfície dos filmes, e deve ser realizada em estudos subsequentes.

Figura 14 – Opacidade em função da dosagem de diferentes antibloqueantes.



Embora outras variáveis devam ser levadas em conta, como boa dispersão/qualidade dos aditivos, condições representativas de processamento e metodologia da análise na interpretação dos resultados, é possível sinalizar que o carbonato de cálcio, mesmo em dosagens inferiores à meta atual para o PEBD em questão, apresentou tendência de piorar a opacidade dos filmes quando comparado às partículas de sílica. A Tabela 2 corrobora essa tendência.

5 Conclusões

Nesse trabalho estudou-se a influência de diferentes agentes antibloqueantes nas propriedades de opacidade, coeficiente de fricção, géis e bloqueio de filmes de um PEBD, que é referência em propriedades óticas do portfólio Braskem. Objetivou-se, além de uma compreensão dos mecanismos de atuação dos aditivos, avaliar a influência imediata de outros antibloqueantes.

Não se observou diferença significativa nos resultados de bloqueio a quente e rebloqueio entre os antibloqueantes utilizados, sendo considerados acima do valor aceitável para o produto. De forma geral, os possíveis motivos são a característica mais “pegajosa” do PEBD, a presença de deslizante, na temperatura do ensaio (60°C), e o baixo teor de aditivação, esperando-se um aumento dos valores. Sendo necessário ressaltar que o teor de aditivação ter sido reduzido de maneira generalizada indica um possível erro de planejamento, o adequado seria manter o teor de um dos aditivos, possivelmente o agente deslizante, para conclusões mais adequadas. Já para o bloqueio a frio, não houve diferença significativa entre as receitas com Si-1 e com Si-2, e foi observado um aumento do bloqueio em receitas com carbonato de cálcio, indo de acordo com a Tabela 2.

Receitas com menores teores de deslizante apresentaram resultados de COF acima dos valores desejados. Por outro lado, receitas com maiores teores apresentaram valores próximos às receitas com dosagem atual. Entretanto, para se interpretar melhor o resultado, deve-se levar em conta a relação entre esse aditivo com outros, visto que pode haver adsorção entre eles e, conseqüentemente, prejuízo ao COF.

Para a análise de géis, os valores de CAT1 ficaram acima da especificação, ao passo que para os géis mais críticos (CAT2) os valores atenderam à especificação. F2B foi a formulação com o melhor valor observado, indicando que essa sílica (Si-1) tenha um tamanho de grão menor que da Si-2, com uma melhor dispersabilidade do aditivo na resina. Para resultados ainda mais conclusivos, deve-se comparar as formulações em condições industriais de dispersão/extrusão de filme balão e também realizar a análise de MEV para identificar a composição de um contaminante.

As receitas com Si-2 apresentaram valores de opacidade semelhantes às aquelas com Si-1 para ambas dosagens, não sendo observado diferenças associadas ao tamanho de partícula entre as duas. Formulações com carbonato de cálcio levaram a um maior incremento da opacidade que as sílicas, resultando em valores acima da especificação atual do PEBD, mesmo com dosagens inferiores à atualmente praticada.

Apesar de alguns resultados estarem acima da especificação atual, foram obtidos valores adequados para a Si-2, ao contrário das formulações com carbonato de cálcio que apresentaram os piores resultados.

6 Proposta de Trabalho Futuro

A fim de dar continuidade a esse estudo, propõe-se:

Realizar planejamento de experimentos, no qual o ponto central seja a proporção de antibloqueante atualmente em uso na planta. Além disso, a proporção e o tipo dos demais aditivos não deve ser alterada para permitir comparação com o que se pratica hoje. Também se propõe expandir a avaliação para outros aditivos antibloqueantes como talco e nanocarbonato de cálcio, por exemplo, bem como aditivos que atuem tanto como antibloqueante e deslizante. Para isso, deve-se proceder em condições industriais de dispersão/processamento e extrusão do filme conforme condição de mercado. Além disso, deve-se complementar o estudo com análises superficiais de MEV e brilho para conclusões mais assertivas dos resultados.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-1003: Standard Test Methods for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. Philadelphia, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1894: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. Philadelphia, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3354: Standard Test Method for Blocking Load of Plastic Film by the Parallel Plate Method. Philadelphia, 2013.

BRETAS, R. E. S., D'AVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. 2^a ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 8^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012. ISBN 978-85-216-2124-9.

CANEVAROLO JR, Sebastião Vicente. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2^a ed online. Editado por João Carlos de Andrade, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2021.

HALLIDAY, D., RESNICK, R., KRANE, K. S. Fundamentos da Física: Mecânica. 1^a ed. São Paulo: Ática, 2003.

KNACK, E. R. Estudo da migração de deslizante em filmes de polietileno. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PRITCHARD, G. Plastics Additives: An A-Z reference. 1^a ed. Londres: Chapman & Hall, 1998.

RABELLO, M., PAOLI, M. A. Aditivação de termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2013.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, M. V., GARCIA, E. E. C. Embalagens Plásticas Flexíveis, Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

TAVARES, T. T. R. Efeito da natureza da sílica usada como antibloqueante nas propriedades de filmes de polipropileno. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

TOLINSKI, M. Additives for Polyolefins: Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. 2^a ed. Waltham: Elsevier, 2015.

VAN ESSCHE, G., KROMMINGA, T., SCHMIDT, A. New Highly Efficient Silica Anti-Blocking Aids for PE and PP Films, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2000, p. 155–168. doi: 10.1106/AKBB-OEVN-UC1N-PHYF.

WYPYCH, G. Handbook of antiblocking, release, and slip additives. 4^a ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2011.