

**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE
CAMPINAS**

mestrado

FACULDADE DE ENGENHARIA
QUÍMICA

2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelagem e Simulação para Correlação entre as
Características do Polietileno (PE) com as Propriedades
Finais dos Artefatos Produzidos na Indústria**

Maria Carolina Burgos Costa

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Embiruçu de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Abril, 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C823m Costa, Maria Carolina Burgos
Modelagem e simulação para correlação entre as
características do polietileno (PE) com as
propriedades finais dos artefatos produzidos na
indústria / Maria Carolina Burgos Costa.--Campinas,
SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Rubens Maciel Filho
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Modelagem. 2. Correlação (Estatística). 3.
Polietileno – Propriedades térmicas. 4. Polietileno –
Propriedades mecânicas. 5. Polietileno –
Propriedades óticas. I Maciel Filho, Rubens. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation for correlation of
polyethylene (PE) characteristics and final properties
for industrial products.

Palavras-chave em Inglês: Modeling, Correlation, Final properties,
Intrinsic properties, Polyethylene.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

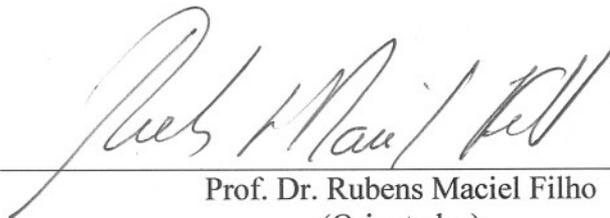
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire e Liliane Maria
Ferrareso Lona.

Data da defesa: 27/04/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Maria Carolina Burgos Costa e aprovada em 27 de abril de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
(Orientador)



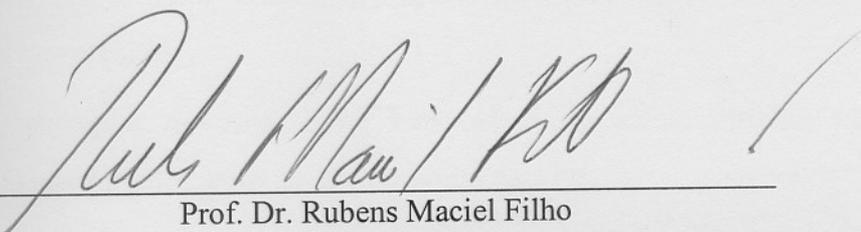
Prof(a). Dr(a). Célia Marina de Alvarenga Freire
(Titular)



Prof(a). Dr(a). Liliame Maria Ferrareso Lona
(Titular)

200749709

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
(Orientador)

Dedicatória

Aos meus pais, César e Amélia e aos meus irmãos César Filho e João Bosco, dedico este trabalho como forma de agradecer todo apoio, compreensão e amor em todos os momentos da minha vida.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

Dedicatória

Aos meus pais, César e Amélia e aos meus irmãos César Filho e João Bosco, dedico este trabalho como forma de agradecer todo apoio, compreensão e amor em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS:

A Deus. Sem Ele nada seria possível.

A Prof. Rubens, meu orientador, pela oportunidade dada, amizade, orientação e dedicação ao longo de todo o trabalho. Com seu bom humor e otimismo ensinou-me que tudo é possível quando se faz com boa vontade e amor.

A Marcelo Embiruçu, meu ω -orientador, que apesar da distância, foi uma mão estendida em todas as horas que precisei.

Aos meus pais, exemplos de vida, fonte inesgotável de amor, carinho, amizade e compreensão. Aos meus irmãos, pelo amor e apoio oferecidos.

A Isaac pelo carinho, incentivo, paciência e dedicação nos momentos mais difíceis. As minhas amigas Elisana, Danielle, Poliana, Livia, Lilian, Ingrid, Kássie, Carol, Luciana, Josiane e Bel que, mesmo distantes fisicamente, sempre estiveram disponíveis para me ajudar, fazendo-me sentir sempre forte e feliz pela amizade sólida conquistada. A minha prima-irmã Jú, que estando mais próxima de mim também foi responsável por essa conquista. A Cau e a Júlio, pelos momentos de descontração em todo esse período. Sem a companhia e a amizade deles, meus dias em Campinas não teriam sido os mesmos.

A Denise e Adélia, companheiras do meu dia-a-dia em Campinas, pelas conversas, risadas, e disposição para ajudar em qualquer dificuldade que viesse a surgir. A André Jardini, Delba, Érika Koroishi e Alessandra que, por várias vezes, ajudaram-me de alguma forma no laboratório. A Rílvia, que alegrou meus dias com sua companhia, todas as vezes que veio em Campinas.

A Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Departamento de Processos Químicos por ter oferecido a oportunidade de dar continuidade à minha formação. A todo o pessoal do LOPCA, pela amizade e apoio. A Prof^(a). Maria Regina, sempre disposta a fazer desse ambiente uma grande família.

A Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudos.

A Empresa Politen (atual Braskem) que forneceu informações necessárias para a elaboração deste trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente pela realização desta conquista.

“Para viver plenamente, devemos nos superar sem cessar e ter a coragem de ser felizes”.

Henri Frederic Amiel

RESUMO

Um grande desafio relacionado com a pesquisa de polímeros tem sido o desenvolvimento de relações capazes de prever as suas propriedades de uso final a partir das condições operacionais – ou durante o processo de polimerização ou nas fases do processo de transformação. Estas relações podem ser utilizadas para otimizar as condições operacionais dos sistemas de transformação e produzir artigos com propriedades finais especificadas. O primeiro passo para isto é o conhecimento das relações entre propriedades intrínsecas e propriedades finais. O segundo passo é correlacionar as condições operacionais com as propriedades intrínsecas das resinas.

Sendo assim, o principal objetivo do presente trabalho é desenvolver modelos empíricos para predição de propriedades finais de resinas de polietileno (PE) em função de suas propriedades intrínsecas, além de correlacionar qualitativamente essas propriedades. Devido à grande variedade de resinas de polietileno existentes no mercado, as mesmas foram divididas em grupos, de acordo com a aplicação a que se destinam. Uma pesquisa foi realizada com a finalidade de se avaliar as propriedades mais importantes para cada aplicação final. Em seguida, foram encontradas equações compreendendo, para cada grupo de resinas, as seguintes classes de propriedades: propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, propriedades de superfície de contato, reológicas e morfológicas.

As propriedades intrínsecas selecionadas para caracterizar as resinas foram índice de fluidez (MI), propriedade reológica que está inversamente relacionada com a viscosidade e com o peso molecular da resina; “stress exponent” (SE) / razão de expansão (SR), que é uma medida do caráter não-Newtoniano do polímero fundido, a qual pode ser usada para avaliar a processabilidade da resina; e densidade, que está diretamente relacionada com o grau de cristalinidade das resinas. Entre as propriedades intrínsecas existentes, as propriedades selecionadas exercem, em geral, uma influência significativa nas propriedades dos polímeros, além de serem facilmente mensuráveis na indústria. Além de uma extensa revisão bibliográfica, uma análise estatística prévia das correlações entre as variáveis foi realizada e, em seguida, foram escolhidas as variáveis de entrada de cada modelo. Para dois dos seis grupos de resinas estudados, a propriedade de SE / SR não foi usada como variável de entrada dos modelos, pois esta propriedade não é mensurável ou significativa para grande parte das resinas desses grupos. É importante destacar que os aditivos podem exercer influência considerável nas propriedades de uso final dos

polímeros, ou seja, a influência dos aditivos torna ainda mais complexo o estudo para a predição das propriedades finais a partir das condições operacionais dos sistemas de polimerização. No entanto, não foi possível um controle da quantidade e qualidade dos aditivos envolvidos na produção das resinas e, dessa forma, um estudo envolvendo a influência dos aditivos nas propriedades de desempenho do polímero está além do escopo deste trabalho.

Para o desenvolvimento deste trabalho, uma considerável quantidade de experimentos foi realizada, envolvendo 27 propriedades e 46 tipos de resinas, totalizando aproximadamente 870 resultados experimentais (Apêndice I), sendo que cada valor experimental apresentado representa uma média dos resultados obtidos para 5 amostras de cada tipo de resina. Em geral, os modelos desenvolvidos são capazes de reproduzir e prever dados experimentais com precisão.

Palavras-chave: modelagem, correlação, propriedades finais, propriedades intrínsecas, polietileno.

ABSTRACT

A great challenge related to polymers research has been the development of relations enabling prediction of polymer final properties according to the initial operational conditions - either during the polymerization process or the transformation process phases. These relations can be utilized to optimize the operational conditions of transformation systems and to produce devices with specified end-use properties. The first step for this is the information about the relationships between end-use and intrinsic properties, while the second step is to correlate operation conditions with intrinsic properties of the resins.

So, the main objective of the present work is to built-up empirical models to predict end-use properties of polyethylene (PE) resins as functions of its intrinsic properties and still correlate qualitatively these properties. Due to several types of polyethylene resins that are present in the market, the resins studied were separated in groups in accord to the final application of each ones. The research was carried out to evaluate the most important properties for each final application. Then, equations were found for each resins group, including the following classes of properties: mechanical, thermal, optical, contact surface, rheological and morphological properties.

Intrinsic properties selected to characterize the resins were fluidity index (FI), which is opposite related to viscosity and molecular weight of the resin; stress exponent (SE) / expansion ratio (SR), which is a measure of the non-Newtonian character of the polymer melt and may be used to evaluate the processability of the polymer resin; and density, which is directly related with resins degree of crystallinity. Among the existing intrinsic properties, that ones which were selected exert, generally, a significant influence on the polymers properties, as well as being easily measurable in the industrial environment. Beyond an extensive literature revision, a previous statistic analysis of the correlations between variables was carried out, and then the input variables were chosen for each model. For two of six resins groups studied, the SE / SR properties were not used as a model input because these properties is not measured or meaningful for the greater part of the resins from those groups. It is important emphasize that the additives can exert considerable influence about end-use properties of polymers, thus, the additives influence makes even more complex the learning about a polymer final properties forecast from the operational conditions of the polymerization systems. However, a control of the additives amount and quality was not possible and a research including comprehensively the

additives influence on polymers performance properties remaining beyond the scope of this work.

In the course of this research, a large number of experiments were carried out, embracing twenty seven properties and forty six resins, totalizing approximately eight hundred and seventy experimental results (Appendix I), and each experimental value presented represents a mean of the obtained results for five samples of each kind of resin. In general, models developed are able to reproduce and predict experimental data within experimental accuracy.

Key-words: modeling, correlation, final properties, intrinsic properties, polyethylene.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I Introdução e Organização do Trabalho.....	1
I.1. Motivação e Objetivos do Trabalho	1
I.2. Organização do Trabalho	3
CAPÍTULO II . Conceitos Fundamentais e Revisão da Literatura	7
II.1. Introdução	7
II.2. Processos de Transformação e Aplicações do Polietileno	7
II.3. Propriedades Moleculares e Morfológicas do Polietileno	16
II.3.1. Morfologia	17
II.3.2. Grau de Cristalinidade	19
II.3.3. Peso Molecular.....	20
II.3.4. Distribuição de Peso Molecular	21
II.4. Propriedades Finais de Polímeros	23
II.4.1. Propriedades Finais de Polímeros para Aplicações Gerais.....	23
II.4.2. Propriedades Finais Específicas para Polímeros com Aplicação na Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis	29
II.5. Propriedades Intrínsecas X Propriedades Finais	31
II.6. Conclusões	42
CAPÍTULO III . Procedimento Experimental e Obtenção dos Dados.....	43
III.1. Introdução	43
III.2. Características Gerais das Plantas de Produção.....	44
III.2.1. Características Gerais da Planta PEL	44
III.2.2. Características Gerais da Planta PEBD	46

III.3. Modelo Físico do Sistema Utilizado como Base no Estudo.....	49
III.3.1. Tipos de Reatores	50
III.3.2. Descrição do Processo sob Investigação	51
III.4. Mecanismo Cinético	53
III.4.1. Modelo Matemático	54
III.4.2. Propriedades Intrínsecas do Polímero	55
III.5. Materiais, Métodos e Dados Experimentais	57
III.5.1. Descrição dos Grupos de Resinas e das Resinas	57
III.5.1.1. Grupo Filme (PEL)	59
III.5.1.2. Grupo Filme (PEBD)	60
III.5.1.3. Grupo Injeção	61
III.5.1.4. Grupo Sopro (PEL).....	62
III.5.1.5. Grupo Sopro (PEBD).....	62
III.5.1.6. Grupo Ráfia-roto.....	62
III.5.2. Descrição dos Métodos de Análises Utilizados para Medição das Propriedades.....	65
III.5.2.1. Índice de Fluidez (MI) e “Stress Exponent” (SE) / Razão de Expansão (SR) (Segundo Norma ASTM D-1238-01).....	65
III.5.2.2. Densidade (Segundo Norma ASTM D-792-00).....	66
III.5.2.3. Propriedades Mecânicas em Tração (Segundo Normas ASTM D-638-02 e ASTM D-882-02 e ABNT – NBR-9622 e NBR-7462)	66
III.5.2.4. Rigidez (Segundo Norma ASTM D-742-02)	67
III.5.2.5. Dureza Shore D (Segundo Norma ASTM D-2240-03)	67
III.5.2.6. Ponto de Amolecimento Vicat (PV) (Segundo Norma ASTM D-1525-00).....	68
III.5.2.7. Temperatura de Fusão (T _m), Temperatura de Cristalização (T _c) e Grau de Cristalinidade (X _c) (Segundo Norma ASTM D-3895-02)	68
III.5.2.8. Resistência ao Impacto Izod (RI) (Segundo Norma ASTM D-256-02).....	69

III.5.2.9. Resistência ao Impacto pela Queda Livre de um Dardo (RID) (Segundo Norma ASTM D-1709-01)	70
III.5.2.10. Caracterização Reológica (Segundo Norma ASTM D-3835)	70
III.5.2.11. Resistência à Propagação do Rasgo (RR) (Segundo Norma ASTM D-1922-03)	71
III.5.2.12. Brilho em Filmes (Segundo Norma ASTM D-2457-97).....	71
III.5.2.13. Opacidade e Claridade (Segundo Norma ASTM D-1003-00)	72
III.5.2.14. Coeficiente de Fricção Dinâmico (COF) (Segundo Norma ASTM D-1894-01).	72
III.6. Conclusões	73
CAPÍTULO IV. Desenvolvimento dos Modelos Empíricos.....	75
IV.1. Introdução	75
IV.2. Matrizes de Correlação.....	77
IV.3. Modelos Empíricos.....	78
IV.3.1. Equações para o Grupo Filme (PEL).....	79
IV.3.2. Equações para o Grupo Filme (PEBD)	81
IV.3.3. Equações para o Grupo Injeção	83
IV.3.4. Equações para o Grupo Sopro (PEL)	85
IV.3.5. Equações para o Grupo Sopro (PEBD)	86
IV.3.6. Equações para o Grupo Ráfia-roto	87
IV.4. Ajuste dos Modelos aos Dados Experimentais	88
IV.5. Correlações Qualitativas entre as Propriedades	92
IV.6. Conclusões.....	102
CAPÍTULO V. Validação e Simulação dos Modelos	103
V.1. Validação dos Modelos.....	103

V.2. Simulação dos Modelos	108
V.3. Conclusões	124
CAPÍTULO VI. Desenvolvimento de Modelos Correlacionando Condições Operacionais com as Propriedades Finais	125
VI.1. Desenvolvimento dos Modelos Correlacionando Condições Operacionais com Propriedades Intrínsecas	125
VI.2. Planejamento Fatorial e Simulações Utilizando o Software Baseado em Modelo Determinístico do Processo	126
VI.3. Resultados do Planejamento Fatorial Completo e Desenvolvimento dos Modelos..	128
VI.3.1. MI	129
VI.3.2. SE	131
VI.3.3. Densidade	133
VI.4. Propriedades Finais x Condições Operacionais	135
VI.5. Conclusões.....	135
CAPÍTULO VII. Conclusões e Sugestões	137
VII.1. Conclusões	137
VII.2. Sugestões	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
APÊNDICE I. Dados Experimentais.....	147
APÊNDICE II. Tabelas de correlações.....	159

APÊNDICE III. Parâmetros dos modelos.....	169
A-III.1. – Grupo Filme (PEL).....	169
A-III.2. – Grupo Filme (PEBD).....	172
A-III.3. – Grupo Injeção.....	177
A-III.4. – Grupo Sopro (PEL).....	179
A-III.5. – Sopro (PEBD).....	181
A-III.6. – Grupo Ráfia-roto.....	183
A-III.7. – Grupo Injeção + Resinas da literatura.....	186
APÊNDICE IV. Equações Correlacionando Propriedades Finais com Mw, [CM] e PD.....	189
A-IV.1. – Equações para o Grupo Filme (PEL)	189
A-IV.2. – Equações para o Grupo Filme (PEBD).....	192
A-IV.3. – Equações para o Grupo Injeção.....	197
A-IV.4. – Equações para o Grupo Sopro (PEL)	199
A-IV.5. – Equações para o Grupo Sopro (PEBD).....	202
A-IV.6. – Equações para o Grupo Ráfia-roto	203
APÊNDICE V. Análise Estatística dos Modelos de Correlação entre Condições Operacionais e Propriedades Intrínsecas	207
A-V.1. – MI	207
A-V.2. – SE.....	209
A-V.3. – Densidade	212

Lista de Figuras

Figura II. 1 – Esquema do processo de sopro de filmes.	10
Figura II. 2 – Diagrama esquemático do processo de moldagem plástica por injeção.....	11
Figura II. 3 – Diagrama esquemático do processo de moldagem por extrusão-sopro.....	12
Figura II. 4 – Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional.	13
Figura II. 5 – Estrutura cristalina de polímeros: (a) micela franjada, (b) cadeias dobradas. 18	
Figura II. 6 – Representação de situações extremas de comportamento de materiais.....	24
Figura II. 7 – Esboço do equipamento para o ensaio de impacto Izod e a representação do resultado fornecido pelo ensaio.....	25
Figura III. 1– Fluxograma do procedimento experimental.....	44
Figura III. 2 – Processo PEL.....	46
Figura III. 3 – Processo PEBD.	48
Figura III. 4 – Propriedades de performance medidas relacionadas com variáveis de saída do reator e com condições operacionais.	50
Figura III. 5 – Sistema de reação do processo em estudo.....	52
Figura IV. 1 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Limite de resistência à tração	89
Figura IV. 2 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Limite de escoamento.....	89
Figura IV. 3 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Alongamento na ruptura. .89	
Figura IV. 4 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Rigidez.	90
Figura IV. 5 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Dureza.....	90
Figura IV. 6 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Ponto de amolecimento vicat.....	90
Figura IV. 7 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Temperatura de fusão.	91
Figura IV. 8 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Temperatura de cristalização.	91

Figura IV. 9 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Grau de cristalinidade.....	91
Figura V. 1 – Resultados calculados para Limite de escoamento de resinas comerciais e dados da literatura.....	104
Figura V. 2 – Resultados calculados para Rigidez de resinas comerciais e dados da literatura.....	104
Figura V. 3 – Resultados calculados para Dureza de resinas comerciais e dados da literatura.....	105
Figura V. 4 – Resultados calculados para Ponto de amolecimento vicat de resinas comerciais e dados da literatura.....	105
Figura V. 5 – Resultados calculados para Resistência ao impacto Izod de resinas comerciais e dados da literatura.	106
Figura V. 6 – Variação do Limite de resistência à tração e Dureza, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).	110
Figura V. 7 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).	110
Figura V. 8 – Variação da Temperatura de cristalização, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).	110
Figura V. 9 – Variação do Limite de resistência à tração e Alongamento na ruptura, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).	111
Figura V. 10 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).	111
Figura V. 11 – Variação da Temperatura de cristalização e Grau de cristalinidade, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).	111
Figura V. 12 – Variação do Limite de escoamento e Alongamento na ruptura, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).	112
Figura V. 13 – Variação da Rigidez e Dureza, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).	112
Figura V. 14 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).	112

Figura V. 15 – Variação da Temperatura de cristalização e Grau de cristalinidade, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).....	113
Figura V. 16 – Variação do Limite de resistência à tração na ruptura e Dureza, em função do MI, para o Grupo Ráfia-roto.....	114
Figura V. 17 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do MI, para o Grupo Ráfia-roto.....	114
Figura V. 18 – Variação da Temperatura de cristalização, em função do MI, para o Grupo Ráfia-roto.....	115
Figura V. 19 – Variação do Limite de resistência tração na ruptura e Alongamento na ruptura, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.....	115
Figura V. 20 – Variação da Temperatura de fusão e Temperatura de cristalização, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.....	115
Figura V. 21 – Variação do Grau de cristalinidade, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.....	116
Figura V. 22 – Variação do Limite de resistência à tração e Limite de escoamento, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.....	116
Figura V. 23 – Variação do Alongamento na ruptura e Rigidez, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.....	116
Figura V. 24 – Variação da Dureza e Ponto de amolecimento vicat, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.....	117
Figura V. 25 – Variação da Temperatura de fusão e Temperatura de cristalização, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.....	117
Figura V. 26 – Variação do Grau de cristalinidade, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.....	117
Figura V. 27 – Variação das propriedades finais para a simulação 1.....	120
Figura V. 28 – Variação das propriedades finais para a simulação 2.....	120
Figura V. 29 – Variação das propriedades finais para a simulação 3.....	121
Figura V. 30 – Variação das propriedades finais para a simulação 4.....	121

Figura V. 31 – Variação das propriedades finais para a simulação 5.....	121
Figura V. 32 – Variação das propriedades finais para a simulação 6.....	122
Figura V. 33 – Variação das propriedades finais para a simulação 7.....	122
Figura V. 34 – Variação das propriedades finais para a simulação 8.....	122
Figura VI. 1 – Diagrama explicativo do procedimento utilizado.....	126
Figura VI. 2 – Diagrama de pareto para o MI.	129
Figura VI. 3 – Diagrama de pareto para o MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo.....	130
Figura VI. 4 – Diagrama de pareto para o SE.	131
Figura VI. 5 – Diagrama de pareto para o SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	132
Figura VI. 6 – Diagrama de pareto para a Densidade.....	133
Figura VI. 7 – Diagrama de pareto para a Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	134

Lista de Tabelas

Tabela II. 1 – Ordem de prioridade das propriedades, para cada aplicação das resinas.....	15
Tabela II. 2 – Propriedades mecânicas do polietileno com vários graus de cristalinidade ..	38
Tabela III. 1 – Espécies envolvidas no mecanismo cinético	54
Tabela IV. 1 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Filme (PEL).....	81
Tabela IV. 2 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Filme (PEBD)	83
Tabela IV. 3 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Injeção	84
Tabela IV. 4 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Sopros (PEL)	86
Tabela IV. 5 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Sopros (PEBD).....	87
Tabela IV. 6 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Ráfia-roto	88
Tabela IV. 7 – Correlações qualitativas de propriedades mecânicas.....	92
Tabela IV. 8 – Correlações qualitativas de propriedades térmicas.....	96
Tabela IV. 9 – Correlações qualitativas de propriedades mecânicas para resinas aplicadas na indústria de embalagens plásticas flexíveis (filme)	98
Tabela IV. 10 – Correlações qualitativas de propriedades ópticas e de superfície de contato	101
Tabela V. 1 – Coeficientes de correlação múltipla para os modelos das resinas do Grupo Injeção e modelos encontrados para as resinas do Grupo Injeção juntamente com as resinas da literatura.	108
Tabela V. 2 – Valores das propriedades intrínsecas da resina do Grupo Ráfia-roto.....	119
Tabela V. 3 – Planejamento fatorial utilizado para as simulações	119
Tabela V. 4 – Variação percentual para s_u , s_e , AR, Rigidez e Dureza	123
Tabela V. 5 – Variação percentual para PV, Tm, Tc e Xc	124
Tabela VI. 1 – Variáveis operacionais mantidas constantes.....	127
Tabela VI. 2 – Variáveis analisadas no planejamento fatorial	128

Tabela VI. 3 – Níveis do planejamento fatorial.....	128
Tabela AI. 1 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	147
Tabela AI. 2 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	148
Tabela AI. 3 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	149
Tabela AI. 4 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	150
Tabela AI. 5 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	151
Tabela AI. 6 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	152
Tabela A-I. 7 – Dados experimentais das resinas do grupo Injeção utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	153
Tabela A-I. 8 – Dados experimentais das resinas do grupo Injeção utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	154
Tabela AI. 9 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	155
Tabela AI. 10 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	155
Tabela A-I. 11 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	155
Tabela A-I. 12 – Dados experimentais das resinas do grupo Ráfia-roto utilizados no desenvolvimento dos modelos.....	156
Tabela A-I. 13 – Dados experimentais das resinas do grupo Ráfia-roto utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação).....	157
Tabela A-I. 14 – Dados experimentais das resinas da literatura, utilizadas para validação de alguns modelos.....	157

Tabela A-II. 1 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL)	159
Tabela A-II. 2 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL) (continuação) .	160
Tabela A-II. 3 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL) (continuação) .	161
Tabela A-II. 4 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD).....	162
Tabela A-II. 5 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD) (continuação)	163
Tabela A-II. 6 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD) (continuação)	164
Tabela A-II. 7 – Matriz de correlação para resinas do grupo Injeção	165
Tabela A-II. 8 – Matriz de correlação para resinas do grupo Sopro (PEL)	166
Tabela A-II. 9 – Matriz de correlação para resinas do grupo Sopro (PEBD).....	167
Tabela A-II. 10 – Matriz de correlação para resinas do grupo Ráfia-roto	168
Tabela A-III.1. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	169
Tabela A-III.1. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	169
Tabela A-III.1. 3 – Resultados do modelo para Rigidez.....	169
Tabela A-III.1. 4 – Resultados do modelo para Dureza	170
Tabela A-III.1. 5 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	170
Tabela A-III.1. 6 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	170
Tabela A-III.1. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	170
Tabela A-III.1. 8 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade	171
Tabela A-III.1. 9 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto dardo	171
Tabela A-III.1. 10 – Resultados do modelo para Limite de escoamento MD	171
Tabela A-III.1. 11 – Resultados do modelo para Limite de escoamento TD.....	171
Tabela A-III.1. 12 – Resultados do modelo para Brilho.....	172
Tabela A-III.1. 13 – Resultados do modelo para Opacidade.....	172
Tabela A-III.1. 14 – Resultados do modelo para Claridade	172

Tabela A-III.2. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	172
Tabela A-III.2. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	173
Tabela A-III.2. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura.....	173
Tabela A-III.2. 4 – Resultados do modelo para Rigidez.....	173
Tabela A-III.2. 5 – Resultados do modelo para Dureza	173
Tabela A-III.2. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	174
Tabela A-III.2. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	174
Tabela A-III.2. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	174
Tabela A-III.2. 9 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto dardo	174
Tabela A-III.2. 10 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração MD	175
Tabela A-III.2. 11 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração TD.....	175
Tabela A-III.2. 12 – Resultados do modelo para Limite de escoamento MD	175
Tabela A-III.2. 13 – Resultados do modelo para Limite de escoamento TD.....	175
Tabela A-III.2. 14 – Resultados do modelo para Resistência ao rasgo MD.....	175
Tabela A-III.2. 15 – Resultados do modelo para Resistência ao rasgo TD.....	176
Tabela A-III.2. 16 – Resultados do modelo para Brilho.....	176
Tabela A-III.2. 17 – Resultados do modelo para Opacidade.....	176
Tabela A-III.2. 18 – Resultados do modelo para Claridade	176
Tabela A-III.3. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	177
Tabela A-III.3. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	177
Tabela A-III.3. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura.....	177
Tabela A-III.3. 4 – Resultados do modelo para Rigidez.....	177
Tabela A-III.3. 5 – Resultados do modelo para Dureza	178
Tabela A-III.3. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	178
Tabela A-III.3. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	178

Tabela A-III.3. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	178
Tabela A-III.3. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade	178
Tabela A-III.3. 10 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto Izod	179
Tabela A-III.4. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	179
Tabela A-III.4. 2 – Resultados do modelo para Resistência à tração no escoamento	179
Tabela A-III.4. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura.....	179
Tabela A-III.4. 4 – Resultados do modelo para Rigidez.....	180
Tabela A-III.4. 5 – Resultados do modelo para Dureza	180
Tabela A-III.4. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	180
Tabela A-III.4. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	180
Tabela A-III.4. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	181
Tabela A-III.4. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade	181
Tabela A-III.4. 10 – Resultados do modelo para Inchamento do fundido	181
Tabela A-III.5. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	181
Tabela A-III.5. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	182
Tabela A-III.5. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura.....	182
Tabela A-III.5. 4 – Resultados do modelo para Rigidez.....	182
Tabela A-III.5. 5 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	182
Tabela A-III.5. 6 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	183
Tabela A-III.5. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	183
Tabela A-III.6. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração	183
Tabela A-III.6. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	183
Tabela A-III.6. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura.....	184
Tabela A-III.6. 4 – Resultados do modelo para Rigidez	184
Tabela A-III.6. 5 – Resultados do modelo para Dureza	184

Tabela A-III.6. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	184
Tabela A-III.6. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão.....	185
Tabela A-III.6. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização	185
Tabela A-III.6. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade	185
Tabela A-III.7. 1 – Resultados do modelo para Limite de escoamento	186
Tabela A-III.7. 2 – Resultados do modelo para Rigidez.....	186
Tabela A-III.7. 3 – Resultados do modelo para Dureza	186
Tabela A-III.7. 4 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat	186
Tabela A-III.7. 5 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto Izod	187
Tabela A-V.1. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo do MI.....	207
Tabela A-V.1. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do MI.....	207
Tabela A-V.1. 3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo do MI.....	208
Tabela A-V.1. 4 – Coeficientes de regressão para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	208
Tabela A-V.1. 5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo.	208
Tabela A-V.1. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise, para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	209
Tabela A-V.2. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo do SE.....	209
Tabela A-V.2. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do SE.....	210
Tabela A-V.2. 3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo do SE.....	210
Tabela A-V.2. 4 – Coeficientes de regressão para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	210
Tabela A-V.2. 5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	211
Tabela A-V.2. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise, para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	211

Tabela A-V.3. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade.....	212
Tabela A-V.3. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo da Densidade ...	212
Tabela A-V.3. 3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo da Densidade	213
Tabela A-V.3. 4 – Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	213
Tabela A-V.3. 5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelos da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	213
Tabela A-V.3. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo	214

Lista de Símbolos

Abreviaturas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

COF – Coeficiente de Fricção Dinâmico

CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor* (Reator Tanque de Agitação Contínua)

DPM – Distribuição de Peso Molecular

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

FI – *Fluidity Index*

GPC – *Gas Phase Chromatography* (Cromatografia em Fase Gasosa)

HDPE – *High Density Polyethylene*

HTC – *Heat Treated Catalyst* (Catalisador Tratado Termicamente)

LDPE – *Low Density Polyethylene*

LLDPE – *Linear Low Density Polyethylene*

LMDPE – *Linear Medium Density Polyethylene*

MDPE – *Medium Density Polyethylene*

MI – Índice de Fluidez

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEL – Polietileno Linear

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PELMD – Polietileno Linear de Média Densidade

PEMD – Polietileno de Baixa Densidade
PEUAPM - Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEUBD - Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PFR – *Plug Flow Reactor* (Reator de Fluxo Pistonado)
PM – Peso Molecular
PP – Polipropileno
SE – *Stress Exponent*
SR – *Expansion Ratio* (Razão de Expansão)
STD – *Standard Catalyst* (Catalisador Padrão)
UHMWPE – *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*
ULDPE – *Ultra Low Density Polyethylene*

Símbolos

AR – Alongamento na Ruptura
but/et – Razão buteno/eteno
C – Catalisador
Cat – Vazão de Catalisador
C* – Espécie Catalítica Ativa
CC – Co-catalisador
CCD – Co-catalisador Desativado por Impurezas
CD – Espécie Catalítica Desativada
[CM] – Concentração de Monômero
co/cat – Razão co/catalisador
H₂ - Hidrogênio

I_C – Impurezas que Atacam todo o Catalisador

I_{CC} – Impurezas que Atacam o Co-catalisador

M_1 – Monômero do Tipo 1, ou simplesmente o Monômero

M_2 – Monômero do Tipo 2, ou simplesmente o Co-monômero

MD – Direção de Fabricação do Filme

MS – Inchamento do Fundido (*Melt Swell*)

M_w – Peso Molecular Médio Mássico

p – Índice de Confiança ou de Importância Estatística

P_{jk} – Polímero Vivo com o Mero 1 como Molécula Ativa, de j Unidades do Mero 1 e k Unidades do Mero 2

PD – Polidispersão

PV – Ponto de Amolecimento Vicat

Q_{jk} – Polímero Vivo com o Mero 2 como Molécula Ativa, de j Unidades do Mero 1 e k Unidades do Mero 2

r – Coeficiente de Correlação entre Duas Variáveis Aleatórias

R – Coeficiente de Correlação Múltipla

R^2 – Coeficiente de determinação

RI – Resistência ao Impacto Izod

RID – Resistência ao Impacto pela Queda Livre de um Dardo

RR – Resistência ao Rasgo

s_e – Limite de Escoamento

s_u – Limite de Resistência à Tração

T – Temperatura de Alimentação

T_c – Temperatura de Cristalização

TD – Direção Transversal à Fabricação do Filme

T_g – Temperatura de Transição Vítea

T_m - Temperatura de Fusão

U_{jk} - Polímero Morto de j Unidades do Mero 1 e k Unidades do Mero 2

X_c - Grau de Cristalinidade

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I. Introdução e Organização do Trabalho

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo, são apresentados a importância, a motivação, o objetivo, a delimitação e a natureza do trabalho, além de uma descrição sumária do mesmo.

I.1. Motivação e Objetivos do Trabalho

As propriedades finais do polímero determinam a utilidade do artefato final; isto é, o polímero deve possuir um certo conjunto de propriedades físicas, químicas e físico-químicas para que possa ser utilizado em uma determinada área de aplicação.

As resinas produzidas em um determinado processo de polimerização são testadas com relação às suas propriedades finais e, a partir dessas análises, pode-se verificar se elas atendem às especificações necessárias. Se não atendem, estas resinas são descartadas, reprocessadas ou utilizadas para outras aplicações que não àquela para a qual foi produzida, acarretando prejuízo para as indústrias. O desenvolvimento de relações que possibilitem o conhecimento das propriedades finais de um polímero na fase do processo de polimerização e/ou no processo de transformação, a partir das condições operacionais, é de grande utilidade para a produção de resinas com propriedades finais especificadas. O primeiro passo para isso é o conhecimento das relações entre as propriedades intrínsecas e as propriedades finais. O segundo passo é correlacionar as condições operacionais com as propriedades intrínsecas, sendo que muitas destas correlações são conhecidas, já existindo para elas modelos desenvolvidos. O conhecimento dessas relações é de grande importância, pois permite:

- A escolha de equipamentos e condições operacionais ótimas para a produção de uma resina com propriedades finais especificadas para uma determinada aplicação;

- A estimativa e o controle de propriedades finais através de modelos, reduzindo-se assim a quantidade de produtos fora de especificação nas indústrias, o que pode representar uma economia significativa;
- O desenvolvimento de novos produtos sem a necessidade de realização de muitos experimentos, o que implicaria em economia de tempo e dinheiro.

Em situações muito complicadas, nas quais é difícil ser otimista quanto à possibilidade de se descobrir um modelo mecanístico abrangente e eficaz, recorre-se aos modelos empíricos, os quais procuram descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado. Além disso, o desenvolvimento desses modelos pode ainda ser motivado pelos seguintes fatores:

- Ausência de modelos teóricos quantitativos;
- A construção de modelos, inclusive os empíricos, é uma forma eficaz de centralização e armazenamento do conhecimento dentro de uma Empresa;
- Modelos quantitativos são capazes de identificar claramente as relações entre as variáveis no contexto multidimensional;
- Na região validada, o modelo pode ser utilizado para tomada de decisões operacionais;
- Fora da região validada, extrapolações do modelo podem ser feitas para auxiliar na definição de estratégias operacionais e na prospecção de novos produtos com características desejadas, no entanto, muito cuidado deve ser tomado na realização dessas extrapolações;
- Os modelos poderão ser utilizados para a construção de simuladores capazes de correlacionar as propriedades intrínsecas com as propriedades finais das resinas.

Este trabalho faz parte de um projeto desenvolvido em conjunto com a Empresa Politeno Ind. e Com. S/A (atual Braskem (PE3)), uma indústria petroquímica de segunda geração que produz polietileno para diversas aplicações, e tem como principal objetivo o desenvolvimento de modelos empíricos capazes de correlacionar propriedades finais com propriedades intrínsecas do polímero. As resinas estudadas são de polietileno de alta

densidade (PEAD), polietileno linear de média densidade (PELMD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Essas resinas estão presentes atualmente em diversas áreas de aplicação, sendo muito utilizadas nas indústrias de moldagem plástica por injeção, extrusão-sopro, filme, rafia, moldagem rotacional, etc. O estudo aborda um total de 3 propriedades intrínsecas do polímero e 24 propriedades finais, sendo 15 propriedades mecânicas, 3 propriedades térmicas, 3 propriedades ópticas, 1 propriedade de superfície de contato, 1 propriedade reológica e 1 propriedade que está diretamente relacionada com a morfologia do polímero, para um conjunto de resinas comerciais, as quais são divididas em grupos de acordo com a aplicação a que se destinam. Para cada grupo são estudadas as propriedades finais consideradas mais importantes, levando-se em consideração a aplicação final do artefato a ser produzido. Dessa forma, dentre as classes de propriedades finais citadas acima, para o primeiro grupo foram encontrados modelos para 14 propriedades finais; para o segundo foram encontradas equações para 18 propriedades finais; o terceiro e o quarto grupos apresentam modelos para 10 propriedades finais; o quinto grupo apresenta equações para 7 propriedades finais e, por fim, o sexto grupo mostra modelos encontrados para 9 propriedades finais.

I.2. Organização do Trabalho

A apresentação deste trabalho é dividida em 7 capítulos e 5 apêndices. O segundo capítulo traz uma revisão da literatura, envolvendo uma descrição detalhada dos processos de transformação mais utilizados e aplicações do polietileno, das propriedades moleculares e morfológicas desse polímero, e de algumas propriedades finais importantes para um determinado tipo de aplicação do polietileno (PE). Revisões bibliográficas sobre relações qualitativas e quantitativas entre propriedades fundamentais e algumas propriedades finais também são apresentadas. No terceiro capítulo é apresentada uma descrição do processo de produção, dos materiais (resinas), e das técnicas experimentais utilizadas para a medição das propriedades, necessárias para caracterização das resinas. No quarto capítulo são propostos modelos para as propriedades finais em estudo, as quais, nesta etapa do trabalho, são correlacionadas com propriedades intrínsecas das resinas e, após o desenvolvimento destes modelos, uma análise geral das correlações entre as diversas variáveis é apresentada. O quinto capítulo traz algumas análises de validação e simulação dos modelos propostos no

Capítulo IV. No sexto capítulo foi utilizado um software do modelo determinístico do processo de produção, apresentado no Capítulo III, para o desenvolvimento de modelos correlacionando condições operacionais com propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. O desenvolvimento destas correlações viabiliza a correlação direta entre as condições operacionais e as propriedades finais das resinas. No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e algumas sugestões para futuras pesquisas.

No Apêndice I estão mostrados os dados experimentais das resinas comerciais e da literatura. O Apêndice II mostra as tabelas de correlações entre as diversas propriedades, para cada um dos grupos de resinas. No Apêndice III estão apresentados os parâmetros obtidos e a importância estatística dos modelos empíricos encontrados no Capítulo IV, os quais correlacionam propriedades finais com as propriedades intrínsecas das resinas. O Apêndice IV mostra equações que apresentam as propriedades finais como função de M_w , concentração de monômero ($[CM]$) e PD e, por fim, no Apêndice V são apresentadas as tabelas de análise estatística, as quais foram obtidas na construção dos modelos que correlacionam propriedades intrínsecas e variáveis operacionais, obtidos no Capítulo VI.

Este trabalho é de natureza experimental/computacional, compreendendo medições das propriedades finais e propriedades intrínsecas (MI, SE / SR e densidade), além do uso de programas de computador para o desenvolvimento e simulação dos modelos empíricos que correlacionam propriedades finais com propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. Após a obtenção destes modelos, foram encontrados modelos que correlacionam propriedades intrínsecas com condições operacionais, o que viabilizou a obtenção de correlações entre variáveis operacionais e propriedades finais, tornando possível o efetivo controle dos sistemas de polimerização e, conseqüentemente, a produção de resinas com propriedades finais especificadas, sem a necessidade de realização de muitos experimentos. Assim, a seguinte seqüência de etapas foi seguida:

- Estudo dos processos de produção, aplicações, características, propriedades e correlações qualitativas entre propriedades do polietileno;
- O melhor entendimento do processo de produção das resinas de polietileno e das técnicas experimentais utilizadas para caracterização das mesmas;
- Tratamento dos dados e construção dos modelos empíricos correlacionando propriedades finais com propriedades intrínsecas;

- Análises de validação e simulação dos modelos obtidos na etapa anterior, visando comprovar a eficácia dos mesmos;
- Correlações entre propriedades intrínsecas e condições operacionais.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II. Conceitos Fundamentais e Revisão da Literatura

Objetivos do Capítulo

Este capítulo traz uma descrição detalhada dos processos de transformação, aplicações e propriedades do polietileno. O conhecimento das propriedades finais de um polímero é de fundamental importância para a indústria, a qual deve ser capaz de produzir resinas com propriedades finais conhecidas, e satisfazer as necessidades do mercado.

II.1. Introdução

A boa qualidade do produto é uma das razões preliminares para o uso do controle avançado na indústria do polímero. O material fora de especificação deve ser vendido por preços reduzidos, ser misturado com um outro material, ou ser desperdiçado, tendo como resultado lucros menores.

Através do entendimento mais profundo sobre como as propriedades finais são influenciadas pelos parâmetros estruturais, tais como densidade/cristalinidade, peso molecular (PM), distribuição de peso molecular (DPM), tamanho e quantidade de ramificações de cadeias curtas/longas, e morfologia cristalina, torna-se possível determinar as condições de operação de cada unidade de processamento nas indústrias.

A modelagem das correlações das características intrínsecas do polietileno com as propriedades dos produtos finais tem tido uma demanda crescente pelo mercado, visando à otimização das condições operacionais dos sistemas de transformação e, conseqüentemente, a aquisição de melhores produtos com menores custos.

II.2. Processos de Transformação e Aplicações do Polietileno

O polietileno é um material de propriedades únicas entre os termoplásticos que, por sua atoxidade comprovada, é também recomendado para uso em contato com

alimentos. Caracteriza-se pela sua tenacidade, baixo coeficiente de atrito e fácil processamento. Impermeável a líquidos e gases, antiaderente, soldável, moldável e estampável, autolubrificante, excelente resistência química, sendo inerte face à maioria dos produtos químicos comuns, e baixo índice de absorção de umidade são algumas de suas características (Coutinho *et al.*, 2003).

Os vários tipos de polietileno produzidos têm aplicação na extrusão de filmes tubulares de uso geral, filmes para empacotamento automático, injeção de artigos diversos, moldagem por sopro, extrusão de tubos e mangueiras, etc. Cada aplicação tem um produto específico com propriedades adequadas à mesma. Desta forma, um polietileno designado para produção de filmes, por exemplo, não terá bom desempenho quando utilizado no processo de injeção, e vice-versa. Por esse motivo, destaca-se a importância do total conhecimento das propriedades de desempenho para cada tipo de polietileno (Peacock, 2000; Coutinho *et al.*, 2003).

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, sete tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de média densidade (PEMD ou MDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno linear de média densidade (PELMD ou LMDPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)

Para se transformar nos produtos que se utiliza quotidianamente, o plástico granulado é sujeito a um processo de transformação, que pode ter lugar segundo diversos métodos. Entre os métodos de transformação mais comuns, estão:

- Extrusão tubular – Filmes soprados são produzidos pela extrusão do polímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual ar é injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro maior, como mostrado na Figura II. 1. Uma “bolha” é então formada, cujas paredes são estiradas na

circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial. Os parâmetros mais importantes deste processo são: a razão de sopro, definida como a razão entre o raio final do filme soprado (R_f) e o raio inicial do filme (R_o); a razão de estiramento, definida como a razão entre a velocidade de puxamento (V) e a velocidade na saída da matriz (V_o); e a linha de congelamento, acima da qual considera-se que o polímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação definidas. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependerão então das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do polímero. O uso principal destes filmes é na área de embalagens. Durante o processamento, torna-se necessário otimizar as propriedades ópticas destes filmes, tais como o brilho e as opacidades interna e superficial (Guerrini *et al.*, 2004). Dentre os polímeros mais utilizados para fazer filmes soprados, encontra-se o polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual na forma de filme, possui boas propriedades ópticas e boa processabilidade, porém baixa resistência mecânica. O contrário ocorre com o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o qual, como filme, possui propriedades ópticas pobres, processabilidade difícil, mas boa resistência mecânica. Assim, é comum utilizar blendas destes dois polímeros para obter filmes com boa processabilidade, boas propriedades ópticas e boa resistência mecânica.

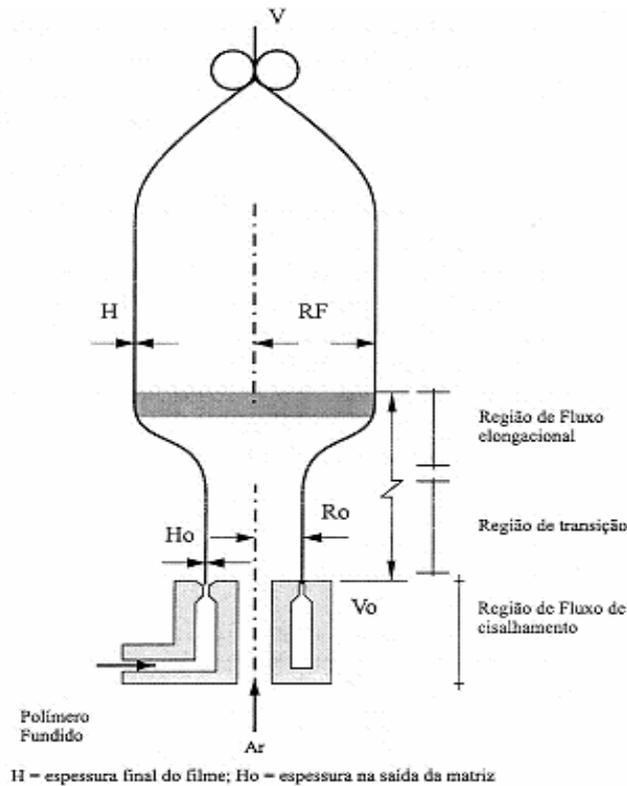


Figura II. 1 – Esquema do processo de sopro de filmes.

- Extrusão contínua – O plástico fundido é introduzido continuamente num molde, onde assume a forma desejada antes de arrefecer. Com este processo são produzidos perfis, tubos, folhas, placas, etc.
- Moldagem plástica por injeção - O processo de moldagem por injeção consiste essencialmente no amolecimento do material num cilindro aquecido e sua conseqüente injeção em alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, no qual o material endurece e toma a forma final. O artigo moldado é então expelido do molde por meio dos pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros equipamentos auxiliares. Comparando-se com a extrusão, a moldagem por injeção apresenta-se como um processo cíclico. Um ciclo completo consiste das operações seguintes: 1) dosagem do material plástico granulado no cilindro de injeção, 2) fusão do material até a consistência de injeção, 3) injeção do material plástico fundido no molde fechado, 4) resfriamento do material plástico até a solidificação, 5) extração do produto com o molde aberto. A Figura II. 2 ilustra um diagrama

esquemático do processo de moldagem plástica por injeção. Através da moldagem plástica por injeção podem-se produzir peças de diversas formas e tamanhos, abrangendo, desde carcaças de celulares até baldes, bacias, componentes para indústrias automobilísticas, etc.

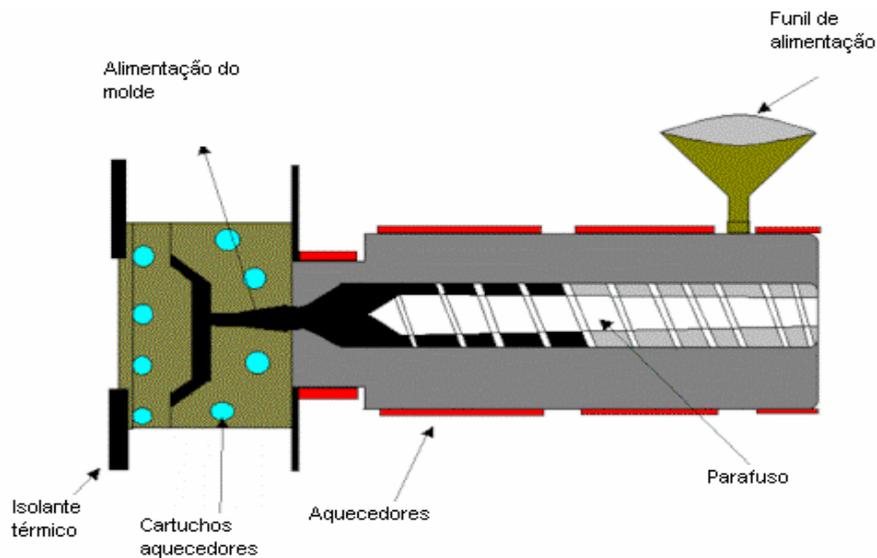


Figura II. 2 – Diagrama esquemático do processo de moldagem plástica por injeção.

- Moldagem por sopro – A moldagem por extrusão-sopro é mais um dos vários métodos existentes para processamento de polímeros. No processo de moldagem por extrusão-sopro, ilustrado na Figura II. 3, uma matriz fundida em forma de tubo vertical (parison) é extrudada entre as duas metades do molde. Este tubo é inflado com ar para que adquira a forma do molde. O tubo é resfriado e o recipiente, já totalmente formado, é desmoldado. Para recipientes grandes, o polímero fundido deve ser extrudado rapidamente pra que não seja deformado devido à gravidade. Isto se chama extrusão intermitente, já que normalmente só se produzem um ou dois recipientes durante cada ciclo de máquina. Para recipientes menores, existem máquinas que podem produzir até 16 artigos de cada vez. Isto permite a produção de altas quantidades de peças para atender a ampla demanda do mercado.

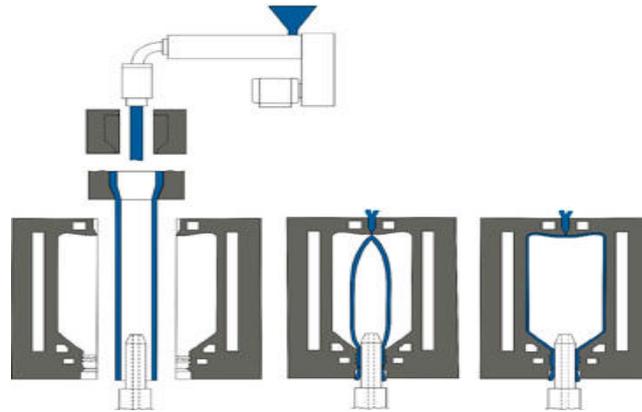


Figura II. 3 – Diagrama esquemático do processo de moldagem por extrusão-sopro.

- Moldagem rotacional (Rotomoldagem) – A moldagem rotacional (rotomoldagem) é um processo muito popular e bastante utilizado para obtenção de artigos normalmente ocos. Frequentemente, é utilizada na produção de pequenas quantidades de artigos muito grandes. Produtos como brinquedos, bolas e mobiliário para jardim são fabricados através deste processo. A rotomoldagem utiliza o polímero em uma forma bastante fluida, o qual é introduzido no molde. O molde é fechado, colocado em um forno e girado vertical e horizontalmente. Assim, o polímero em início de fusão é distribuído sobre as paredes do molde, por efeito da força centrífuga, e forma uma película. Após um determinado período, o molde é retirado do forno e esfriado cuidadosamente para evitar que o produto sofra encolhimento ou torção. O diagrama esquemático da moldagem rotacional está mostrado na Figura II. 4.

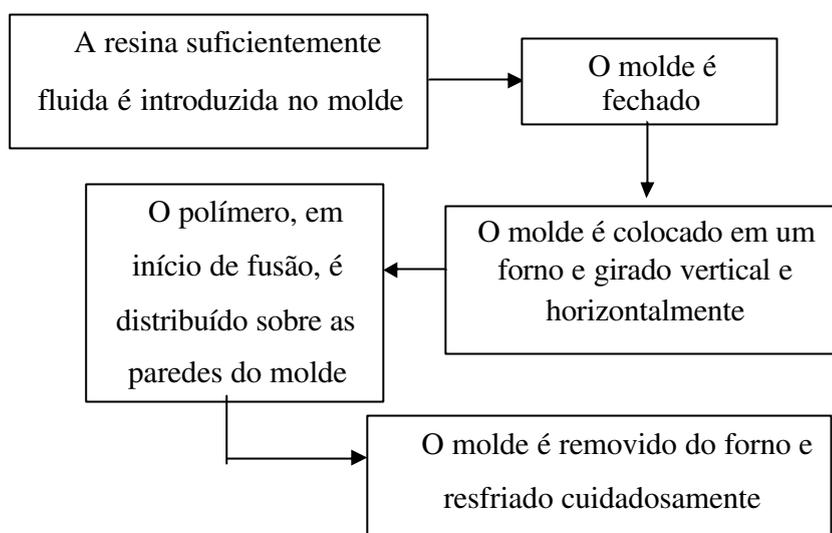


Figura II. 4 – Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional.

Em função do grande número de propriedades existentes, há uma quantidade quase infinita de materiais poliméricos que pode ser produzida. Para se determinar quais tipos de materiais são adequados para uma determinada aplicação, bem como o tipo de processamento usado para cada tipo de polímero, devem-se especificar as propriedades desejadas para o produto final, visando-se tomar a decisão adequada sobre o polímero a ser sintetizado. Assim, qualquer que seja o tipo de polímero e conforme a finalidade a que se destina o artefato, é importante que se faça uma avaliação de suas propriedades, sendo as mais importantes: propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto, penetração, etc.), propriedades térmicas e propriedades químicas. Para fins especiais, são também necessárias boas características ópticas e elétricas. De posse dos resultados, poder-se-á julgar se são satisfatórios ou indicar-se-ão as modificações que deverão ser feitas no processo, para que o produto atenda às especificações do cliente (Mano, 1991). Porém, é importante salientar que o desempenho de um material não é apenas determinado pela especificação deste, mas também pelo processamento a que o mesmo será submetido, e por modificações conseqüentes.

Pode-se perceber assim que, entre outros fatores, as propriedades de uso final dos polímeros variam de acordo com a aplicação a que os artefatos se destinam e tipo de processamento utilizado. Portanto, como dito anteriormente, há uma enorme quantidade de

conjuntos de propriedades distintas que um polímero pode apresentar, o que acarreta significativa dificuldade para se correlacionar propriedades intrínsecas e propriedades de uso final nos polímeros. Além disso, é comum que as propriedades sejam afetadas por um grande número de fatores experimentais, o que dificulta o conhecimento dos efeitos de todos esses fatores sobre todas as propriedades.

Neste trabalho, para o desenvolvimento dos modelos empíricos, foi realizado um estudo com o objetivo de se avaliar as propriedades mais importantes para cada tipo de aplicação. Para um resultado mais preciso, foi feita também, nesta avaliação, uma pesquisa com assistentes técnicos capazes de identificar as principais exigências dos clientes das indústrias de transformação de plásticos, em especial, o polietileno. Na Tabela II. 1 pode-se observar a ordem crescente de prioridade, identificada pelos números 1, 2 e 3, para cada propriedade, em função da aplicação analisada.

As propriedades abaixo citadas são voltadas para resinas com aplicação na indústria de embalagens plásticas flexíveis (filme), e são também de importância considerável. No caso de resinas voltadas para essa aplicação, algumas propriedades apresentam variação com a orientação das moléculas no filme, tais como: 1) direção de fabricação do filme (MD), 2) direção transversal à fabricação do filme (TD). Assim, algumas propriedades são determinadas nas duas direções:

- Limite de resistência à tração MD;
- Limite de resistência à tração TD;
- Limite de escoamento MD;
- Limite de escoamento TD;
- Alongamento na ruptura MD;
- Alongamento na ruptura TD;
- Resistência ao rasgo MD;
- Resistência ao rasgo TD;
- Resistência ao impacto dardo;
- Brilho;

- Opacidade;
- Claridade;
- Coeficiente de fricção dinâmico (COF).

Tabela II. 1 – Ordem de prioridade das propriedades, para cada aplicação das resinas

Propriedades do Produto Final	Aplicação			
	Filme	Moldagem plástica por Injeção	Moldagem por Sopro	Ráfia-Rotomoldagem
Limite de resistência à tração	3	3	3	3
Limite de escoamento	3	3	3	3
Alongamento na ruptura	3	2	3	3
Rigidez	2	2	3	3
Dureza	0	3	2	2
Ponto de amolecimento vicat	0	2	3	3
Temperatura de fusão (T _m)	2	1	2	2
Temperatura de cristalização (T _c)	2	1	1	1
Grau de cristalinidade (X _c)	2	3	3	3
Resistência ao impacto Izod	0	3	1	0
Inchamento do fundido	0	0	3	0

Com a utilização de métodos eficazes pode-se melhorar e otimizar sistemas, produtos e processos. A modelagem matemática e simulação têm sido utilizadas para se controlar e otimizar operações industriais e também para extrapolar procedimentos de um sistema sob diferentes condições, minimizando a quantidade de experimentos.

II.3. Propriedades Moleculares e Morfológicas do Polietileno

A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas. Ramificações longas, como as presentes no polietileno de baixa densidade, por exemplo, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento, enquanto que as ramificações curtas, presentes no polietileno linear de média ou alta densidade, aumentam a cristalinidade e o limite de resistência à tração em relação ao polietileno de baixa densidade (obtido via radicais livres).

O polietileno é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino, flexível, e suas propriedades são significativamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (Mark *et al.*, 1986). Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular (PM) e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes.

Em condições normais os polímeros etilênicos não são tóxicos e podem ser usados, inclusive, em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto, certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares, uma vez que a quantidade e o comprimento das ramificações são fatores determinantes da densidade desses polímeros (Martins, 1999; Silva, 1999).

A caracterização dos polímeros é um meio de entender as relações entre os processos de manufatura e as propriedades físicas e mecânicas resultantes.

As resinas de polietileno podem ser descritas por quatro características básicas que influenciam extremamente as propriedades de processamento, bem como suas propriedades de uso final: morfologia, grau de cristalinidade, peso molecular e distribuição de peso

molecular (DPM). As propriedades físicas e as características de processamento das resinas de polietileno requerem uma compreensão destes parâmetros, como também da combinação dos mesmos (Costa *et. al*, 2006a).

Métodos analíticos avançados têm provido um entendimento de como as estruturas moleculares dos polímeros influenciam nas propriedades de uso final.

II.3.1. Morfologia

O termo morfologia geralmente se refere à forma e organização em uma escala dimensional sobre o arranjo atômico, ou seja, o tamanho das partículas e a relação comprimento/diâmetro das fibras. No estudo do comportamento morfológico de polímeros, pode-se também estimar a dimensão e forma de geometrias superficiais do polímero com os aditivos e, distribuição e associação das unidades estruturais com a macroestrutura. A morfologia de polímeros é determinada pela técnica de microscopia eletrônica e, em especial, pela microscopia eletrônica de transmissão. A estrutura molecular é determinada por difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho (Thibault *et al*, 2001).

A morfologia do polímero afeta diretamente a sua cristalinidade. Os modelos de morfologia de polímeros semicristalinos (assim como o polietileno) podem ser:

- Micela franjada
- Cadeias dobradas, lamelas ou cristal único.

No modelo da micela franjada, as cadeias poliméricas vagueiam pelo volume do material, adotando a conformação de equilíbrio. Em certas regiões do material, no entanto, o modelo prevê que cadeias poliméricas se tornam paralelas. O alinhamento das cadeias possibilita a adequação dessas em estruturas mais compactas, ou seja, cristalinas. Apesar de simples, esse modelo prevê, satisfatoriamente, uma série de fenômenos envolvidos em polímeros semicristalinos. Entre esses fenômenos, se destaca o fato de que polímeros semicristalinos, ou aqueles dotados de potencialidade para a cristalização, apresentam níveis maiores de cristalização quando estirados. A deformação uniaxial de polímeros força o alinhamento das cadeias com o conseqüente desenvolvimento do processo de cristalização. Pode-se, desta maneira, obter materiais com resistência mecânica particularmente elevada segundo uma direção privilegiada (Thibault *et al*, 2001; Peacock,

2000). No entanto, o modelo da micela franjada não consegue explicar determinados resultados obtidos pela técnica da difração de raios-x.

Outro modelo muito popular (cadeias dobradas, lamelas ou cristal único) usado para descrever a morfologia de cristais em polímeros, propõe a formação de cristais lamelares (lamelas), de dimensões aproximadas de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 0,01\ \mu\text{m}$, como uma forma de explicar os resultados experimentais. Esses cristais lamelares seriam formados por cadeias poliméricas que atravessariam a menor dimensão das lamelas (espessura) em um caminho de ida e volta. Cada cadeia polimérica não fica restrita à participação em apenas uma lamela, e muitas vezes participa de mais de uma dessas. As cadeias poliméricas que participam da estrutura de mais de uma lamela são chamadas de moléculas de ligação. Essas moléculas e, ainda, as porções de entrada e saída das moléculas das lamelas são consideradas defeitos da estrutura cristalina e representam partes amorfas desses materiais. Tal fato salienta e comprova resultados experimentais que mostram ser impossível a produção de materiais poliméricos 100% cristalinos. As lamelas, por sua vez, se distribuem de forma radial, em unidades maiores, chamadas esferulitos. A presença dessas estruturas, cujas dimensões são micrométricas, é suficiente para espalhar a luz visível. Esse fato é responsável pela aparência esbranquiçada ou translúcida de polímeros semicristalinos, como o polietileno. Na Figura II. 5 pode-se observar a estrutura cristalina de polímeros para os dois modelos propostos.

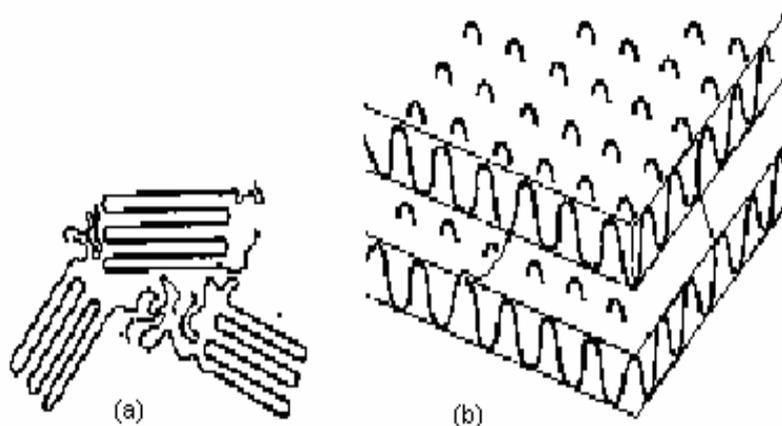


Figura II. 5 – Estrutura cristalina de polímeros: (a) micela franjada, (b) cadeias dobradas.

II.3.2. Grau de Cristalinidade

A proporção entre a somatória das regiões cristalinas sobre a massa total do polímero é definida como grau de cristalinidade. Este é favorecido pela menor velocidade de resfriamento e pela presença de impurezas como cargas e pigmentos.

O estado cristalino é definido como aquele em que átomos ou moléculas estão arranjados regularmente no espaço, é aquele de menor energia e, dessa forma, aquele para o qual todo o sistema tende. O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais, devido à natureza macromolecular do material, o que restringe muitas vezes os processos de cristalização já que, cadeias poliméricas apresentam normalmente uma mobilidade restrita que dificulta a adequação dessas em sítios pré-estabelecidos espacialmente. Embora difícil, a cristalização em polímeros pode ocorrer. Para que a cristalização seja viável, vários fatores estruturais devem ser considerados e obedecidos, tais como: 1) estrutura de cadeia regular e ordenada; 2) as forças de ligação secundárias, que mantêm as cadeias unidas em um cristal, devem ser elevadas, assim, ligações do tipo pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo promovem cristalinidade; 3) ausência de longas ramificações e de grandes grupos laterais; entre outros (Thibault *et al.*, 2001; Peacock, 2000; Trotignon *et al.*, 1982).

Alguns polímeros, como é o caso do polietileno, apresentam uma arquitetura química muito simples (todo carbono ligado respectivamente a átomos de hidrogênio) o que favorece a obtenção de altos níveis de cristalização. A viabilidade de cristalização também está muito associada a estereoisomeria de polímeros: uma configuração regular das cadeias é apenas obtida para isômeros como sindiotáticos e isotáticos (Elias, 1977; Dominghaus, 1993; Miles, 1965).

Um outro requisito que viabiliza a cristalização de polímeros é a presença de forças intermoleculares (entre cadeias) muito elevadas. Nesse caso, a magnitude das forças deve ser elevada o suficiente para superar a natural desorganização das cadeias poliméricas e assim forçar o empacotamento regular dessas. Polímeros nos quais ligações do tipo pontes de hidrogênio ou mesmo fortes interações dipolo-dipolo são possíveis entre as cadeias, apresentam maior possibilidade de cristalização. Além desses, um outro fator que auxilia na cristalinidade é a presença de impurezas (Elias, 1977; Dominghaus, 1993; Miles, 1965).

Sabe-se, portanto, que a estrutura do estado sólido, em polímeros, consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa, ou ordenado, de modo regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito.

Como dito anteriormente, o polietileno é um polímero em que algumas parcelas das suas cadeias, em determinadas regiões, se alinham em arranjos microscópicos organizados, bem próximos da organização de um cristal, chamados esferulitos. Outras parcelas das cadeias do polímero encontram-se nas regiões amorfas que não têm nenhum arranjo molecular definitivo. Desde que o polietileno contém regiões cristalinas e amorfas, é chamado um material semicristalino. Determinadas classes do polietileno de alta densidade (PEAD) podem consistir nas regiões cristalinas de até 90% comparadas a 40% para o polietileno de baixa densidade (PEBD) (Peacock, 2000).

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos, como é o caso do polietileno, apresenta forte correlação com o grau de cristalinidade. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas serão as propriedades de: densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de uso, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de: resistência ao impacto, alongamento na ruptura, claridade óptica, etc.

II.3.3. Peso Molecular

As propriedades finais do polímero são fortemente dependentes dos seus pesos moleculares médios, e da largura da distribuição de peso molecular (normalmente expressa através da polidispersão). O alto peso molecular e a estrutura química dos materiais poliméricos exercem uma grande influência na processabilidade e nas propriedades físicas e mecânicas dos mesmos, sendo esses os principais responsáveis pelas suas propriedades e, conseqüentemente, pela utilização dos polímeros em inúmeras aplicações.

O aumento do peso molecular leva a um aumento da resistência, da dureza, da ductilidade, e da viscosidade do fundido. As classes atuais de materiais altamente duráveis

resultam de polímeros com peso molecular elevado (> 5 milhões) (Lucas *et al.*, 2001; Trotignon *et. al.*, 1982).

II.3.4. Distribuição de Peso Molecular

Para um mesmo peso molecular médio mássico (M_w) constante, quando se aumenta a polidispersão (PD), que é relacionada com a largura da curva da distribuição de peso molecular (DPM), o número de cadeias pequenas fica relativamente maior que o número de cadeias grandes e, como cadeias menores locomovem-se mais facilmente, a cristalização é facilitada (Embiruçu, 1998).

A distribuição de peso molecular é muito dependente do tipo de processo usado na polimerização da resina, em particular do polietileno. Polímeros de mesmo peso molecular e densidade apresentam índices de fluidez relativamente independentes da DPM. Conseqüentemente, as resinas que têm a mesma densidade e índice de fluidez, podem ter distribuições de peso molecular muito diferentes (Trotignon *et. al.*, 1982).

A distribuição do peso molecular tem seu impacto principal nas condições de processamento de um polímero. Geralmente, um polímero que apresenta moléculas longas é de difícil processamento, isso devido à sua elevada viscosidade, a qual contribui para o aumento da temperatura de fusão, assim como para o aumento da taxa de cisalhamento durante o processamento. Por outro lado, um polímero contendo moléculas mais curtas é mais facilmente processado por causa de sua viscosidade mais baixa, sendo assim submetido a um menor grau de cisalhamento durante o processamento. Porém, quando se tem um polímero polidisperso (larga distribuição de peso molecular) é possível obter como resultado líquido um polímero com as propriedades de um material de elevado peso molecular, o qual pode ainda ser processado sem sofrer os danos excessivos térmicos e relacionados ao cisalhamento. Isto é significativo para materiais moldados pelo processo de sopro, onde a resistência do fundido e o inchamento do fundido são propriedades importantes, pois podem impedir imperfeições no “parison” (extrudado com a forma de um perfil ou tubo), e permitir a aquisição de material com boa distribuição da espessura da parede. Para resinas a serem aplicadas na moldagem por injeção de alta velocidade, particularmente para a obtenção de artefatos com seções lisas, é necessário o controle do peso molecular das mesmas, ou seja, resinas com uma distribuição de peso molecular que

seja estreita, para que a cristalização ocorra uniformemente e para assim eliminar deformações (Peacock, 2000).

Recentemente, trabalhos visando correlacionar as propriedades fundamentais com as propriedades de uso final de resinas tem começado a aparecer. Como por exemplo, Nunes *et al.* (1982) estudaram a influência do peso molecular e da distribuição de peso molecular nas propriedades mecânicas de polímeros. Propriedades térmicas, mecânicas e químicas foram examinadas utilizando-se uma larga variedade de homopolímeros e um limitado número de copolímeros. Ficou comprovado que, em geral, propriedades mecânicas melhoram com o aumento do peso molecular.

Latado *et al.* (2001) desenvolveram alguns modelos empíricos para prever a influência de propriedades moleculares e morfológicas fundamentais nas propriedades de uso final de resinas de poli(propileno/etileno). As propriedades finais analisadas foram duas propriedades mecânicas, rigidez e resistência ao impacto, e uma propriedade térmica, temperatura de transição vítrea.

Hinchliffe *et al.* (2003) observaram que as propriedades de uso final de um polímero são largamente influenciadas pela distribuição de peso molecular (DPM). A intenção foi desenvolver um modelo que facilitasse a análise das influências simultâneas das condições de processo e características da resina, tais como a distribuição de peso molecular, nas propriedades de uso final.

Nikolov *et al.* (1999) desenvolveram um modelo constitutivo relacionando a microestrutura e a pequena capacidade de deformação elástica encontrada no polietileno de alta densidade. Van Dommelen *et al.* (2003) usaram modelos numéricos para investigar o mecanismo de deformação intra-esferulítica no polietileno, onde a macroestrutura esferulítica é descrita por modelos elementares finitos. Lee *et al.* (1993) propuseram um modelo para estudar a larga deformação plástica em polímeros semicristalinos.

Gahleitner *et al.* (1996) estudaram a influência do peso molecular e da nucleação heterogênea na cristalinidade e nas propriedades mecânicas de homopolímeros de polipropileno (PP). Eles mostraram que os efeitos da nucleação são similares para todos os materiais, mas fortemente dependente do peso molecular dos mesmos. Boyle (1994) desenvolveu um modelo molecular com o objetivo de investigar o empacotamento das

cadeias poliméricas. Modelos para polietileno e poliacetileno-trans foram desenvolvidos para estudar a energia de empacotamento das células como uma função dos ângulos de ajuste das ramificações.

La Mantia *et al.* (1986) estudaram a influência da estrutura do polietileno linear de baixa densidade nas propriedades mecânicas e reológicas de blendas de PELBD/PEBD. A influência do tipo de comonômero mostrou ser insignificante, enquanto que, o peso molecular exerceu um efeito importante nas propriedades.

Kundu *et al.* (2003) estudaram a influência dos processos utilizados na produção de filmes, na cristalinidade, morfologia e propriedades mecânicas de filmes de polietileno linear de baixa densidade.

II.4. Propriedades Finais de Polímeros

II.4.1. Propriedades Finais de Polímeros para Aplicações Gerais

As propriedades mecânicas definem a resposta dos materiais à aplicação de forças, isto é, compreendem a resposta às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios, os quais indicam dependências tensão-deformação que, todavia, são insuficientes para descrever os materiais poliméricos também a nível molecular (Peacock, 2000).

O ensaio de tração (ASTM D-638-02 e ASTM D-882-02) consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo-de-prova específico até a ruptura, assim, mede-se a variação no comprimento do corpo-de-prova como função da carga aplicada sobre ele. Trata-se de ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais. Entre as principais, destacam-se: limite de resistência à tração (s_u), limite de escoamento (s_e). Os resultados fornecidos pelo ensaio de tração são fortemente influenciados pela temperatura, pela velocidade de deformação, pela anisotropia do material, pelo tamanho de grão, pela porcentagem de impurezas, bem como pelas condições ambientais (Garcia *et al.*, 2000). A Figura II.6 apresenta 2 gráficos que mostram situações extremas de comportamento de materiais.

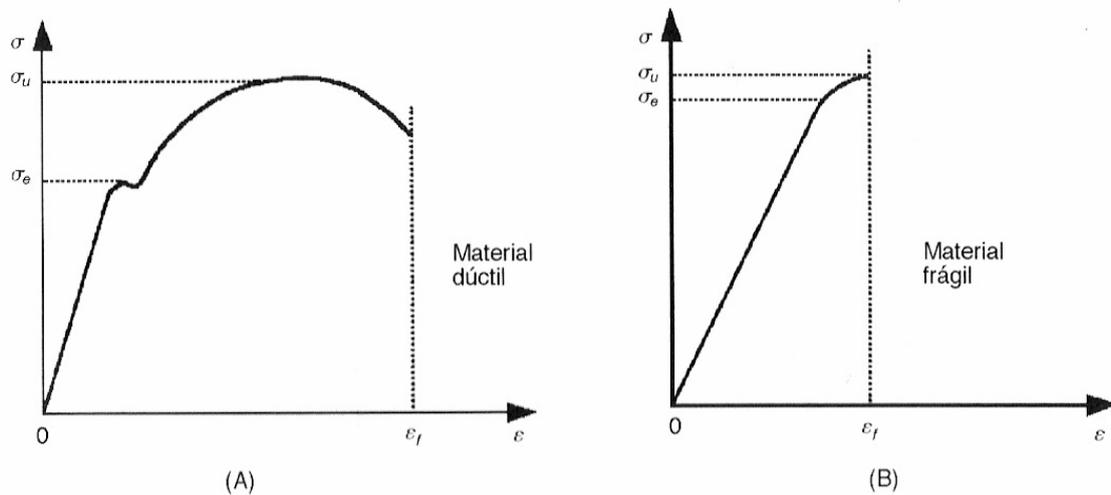


Figura II. 6 – Representação de situações extremas de comportamento de materiais.

A rigidez de um polímero (ASTM D-742-02) pode ser expressa tanto pelo módulo de elasticidade como pelo módulo de flexão. A rigidez sofre influência de algumas propriedades como: peso molecular, polidispersão, grau de cristalinidade, grau de orientação molecular (Nielsen e Landel, 1994). Para que se possa desenvolver um bom modelo, é de grande importância o conhecimento de como estas propriedades influenciam na rigidez do polímero.

O ensaio de dureza (ASTM D-2240-03) consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração.

A resistência ao impacto (ASTM D-256-02 e ASTM D-1709-01) é a resistência ao rompimento sob condições de impacto em alta velocidade. Esta propriedade é de grande importância prática, mas extremamente difícil de ser definida em termos científicos (Van Krevelen, 1990). O comportamento dúctil-frágil dos materiais pode ser mais amplamente caracterizado por ensaios de impacto. A carga nesses ensaios é aplicada na forma de esforços por choque (dinâmicos), sendo o impacto obtido por meio da queda de um martetele ou pêndulo, de uma altura determinada, sobre a peça submetida ao ensaio.

As massas utilizadas no ensaio são intercambiáveis, possuem diferentes pesos e podem cair de alturas variáveis. Os três testes de impacto mais amplamente utilizados são o Izod, o Charpy e o teste de impacto tipo “dardo” ou peso em queda. Como resultado do

ensaio, obtém-se a energia absorvida pelo material até a fratura. A principal aplicação desse ensaio refere-se à caracterização do comportamento dos materiais, na transição da propriedade dúctil para a frágil como função da temperatura, possibilitando a determinação da faixa de temperaturas na qual um material transforma-se de dúctil para frágil (Garcia *et. al*, 2000). A Figura II. 7 mostra um equipamento para o ensaio de impacto Izod e uma curva representativa do resultado fornecido pelo ensaio.

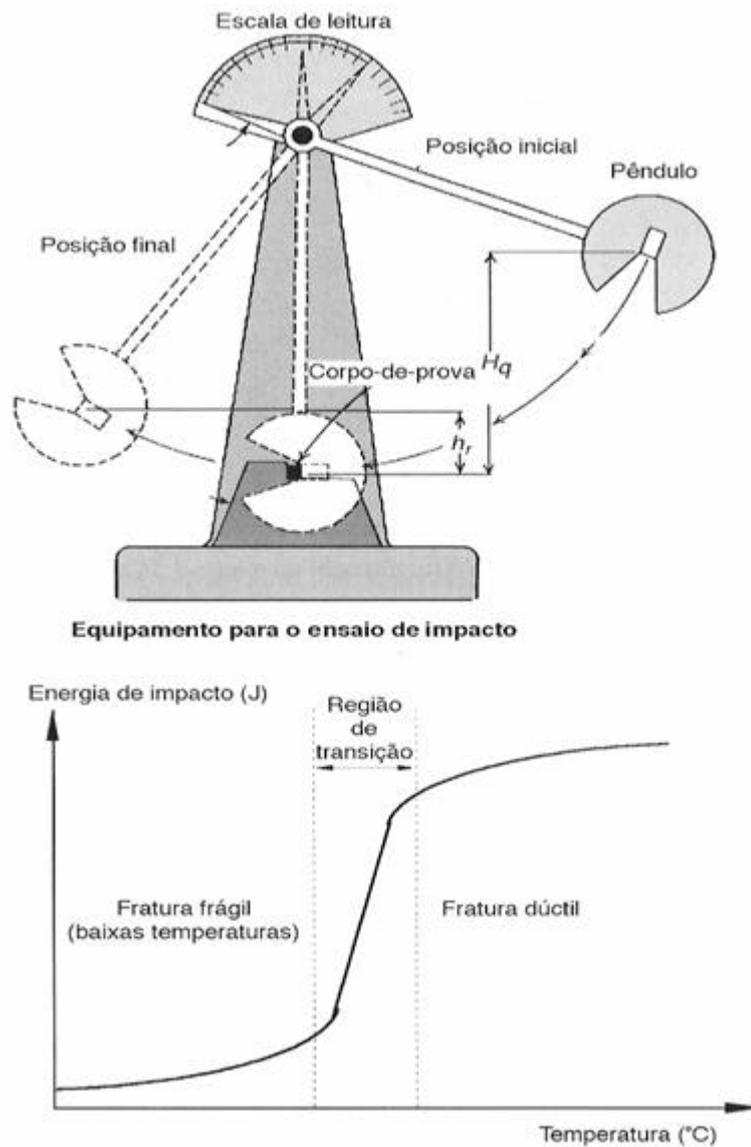


Figura II. 7 – Esboço do equipamento para o ensaio de impacto Izod e a representação do resultado fornecido pelo ensaio.

Um determinado tipo de teste de impacto não fornece um valor que é característico apenas do material. A geometria da amostra é importante, pois a resistência ao impacto depende do tamanho da amostra, apesar de haver uma tentativa de normalizar as dimensões dos corpos de prova. Além disso, a resistência ao impacto de uma espécie entalhada é menor do que aquela de uma espécie não entalhada. Numa amostra sem entalhe, a deformação tende a se localizar em toda a sua extensão. Numa amostra entalhada, a maior parte da deformação localiza-se nas vizinhanças da extremidade do entalhe, de maneira que o material no entalhe experimenta uma taxa de deformação aparente extremamente elevada, quando comparada àquela de uma amostra similar não entalhada (Nielsen e Landel, 1994).

O efeito exercido pelo entalhe também depende do tipo de polímero. Em altas taxas de deformação, um material pode mudar de dúctil para frágil, cuja resistência ao impacto é mais baixa. Assim, a diferença entre uma amostra entalhada e outra sem entalhe pode ser maior para um polímero dúctil do que para um polímero frágil. Outro fator que afeta a sensibilidade de um material ao entalhe vem do fato de que a fratura é um processo que envolve tanto a iniciação de uma fratura como a sua propagação. Numa amostra entalhada, uma fratura aparente já foi iniciada, de maneira que a quantidade de energia absorvida depende principalmente da energia para propagá-la. A energia necessária para iniciar uma fratura é enfatizada em espécies não entalhadas, sendo ela adicionada àquela necessária para a propagação (Nielsen e Landel, 1994).

A orientação molecular é outro fator que pode causar discordância entre os testes de impacto. A resistência ao impacto muda conforme a carga é aplicada paralelamente ou perpendicularmente à direção da orientação. Nielsen e Landel (1994) afirmam que, em situações práticas nas quais as cargas de impacto podem vir de qualquer direção ou podem ser biaxiais, o objeto sempre quebra na direção em que as forças intermoleculares são menores. Deste modo, espécies moldadas por injeção, que sempre contêm alguma orientação molecular, podem fornecer valores enganosos de resistência ao impacto. Assim, o teste de impacto do peso em queda, que aplica tensões biaxiais, tende a se correlacionar melhor com a experiência prática do que os testes Izod e Charpy, em espécies orientadas.

A temperatura afeta consideravelmente muitas propriedades dos polímeros, e esses são muitas vezes classificados através de suas propriedades térmicas (ASTM D-3895-02). Nos polímeros, as mudanças de estado não são bem definidas. As propriedades térmicas

dos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material. As modificações observadas nos polímeros quando sujeitos a variações de temperatura são de grande importância e incluem basicamente, as temperaturas de fusão cristalina e transição vítrea, aparecendo como temperaturas importantes, a temperatura de cristalização, temperatura de fragilização e temperatura (ponto) de amolecimento vicat. A capacidade de transferir calor, ou seja, conduzir calor, é medida pela condutividade térmica.

Quanto à temperatura de amolecimento (ASTM D-1525-00), a diferença entre os PE's é significativa, uma vez que o PEBD amolece pouco abaixo da temperatura de ebulição da água, enquanto o amolecimento do PEAD ocorre bem acima de 100°C. Assim, filmes de PEAD podem ser usados em aplicações que prevêm a cocção do produto dentro da embalagem (sistema *boil in the bag*), ao contrário dos de PEBD.

Regiões amorfas de polímeros são caracterizadas pela temperatura de transição vítrea (Tg). Regiões cristalinas são caracterizadas pela temperatura de fusão cristalina (Tm). A maioria dos polímeros apresenta outras transições complexas associadas às regiões cristalinas e não cristalinas.

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade de polímeros amorfos ou da parte amorfa dos polímeros semicristalinos e está ligada à mobilidade segmental das cadeias. A transição vítrea é um processo em que o polímero passa do estado vítreo para o estado borrachoso. Essa transição é caracterizada por uma mudança no coeficiente de expansão térmica e na capacidade calorífica. Ramificações da cadeia e plastificantes de baixo peso molecular diminuem a Tg de um polímero. Quando o polímero é semicristalino, a fração amorfa apresenta uma transição vítrea. Nas vizinhanças desta fase amorfa está a fase cristalina, a qual restringe os movimentos da fase amorfa. Este ambiente semicristalino exerce uma forte influência na transição vítrea, fazendo com que haja, geralmente, um deslocamento da Tg aparente para uma temperatura mais alta (Han *et al.*, 1994).

Uma outra propriedade importante é a elasticidade do fundido, comumente conhecida como inchamento do fundido (ASTM D3835). Na moldagem por sopro, o polímero extrudado através de uma matriz, com a forma de um perfil ou tubo (“parison”), tem a tendência de contrair-se de forma elástica, na direção vertical, aumentando em diâmetro. Esta propriedade está relacionada com a elasticidade da resina fundida e as

condições em que a mesma é extrudada. Nesse tipo de processamento, a qualidade da peça e o acabamento da superfície não são tão bons quanto em outros métodos de processamento, tal como a moldagem por injeção. Por outro lado, as propriedades mecânicas são geralmente melhores devido ao uso de resinas de maior peso molecular, o que é necessário para gerar alta resistência do fundido para formação do “parison” e uniformidade no inchamento do mesmo.

Durante o fluxo através da matriz de extrusão, o fundido é submetido ao cisalhamento e às forças extensionais. Após a extrusão, o “parison” não apoiado é submetido à força gravitacional. Na reação a estas forças, o “parison” inchará, em reação elástica, devido aos esforços na matriz, e será alongado ou estirado pela ação da gravidade. Assim, o inchamento do fundido é função da energia elástica absorvida pelas moléculas, a partir das condições de como elas são orientadas e aceleradas no processamento, sendo dependente da viscosidade do fundido nas condições de extrusão. O inchamento é também dependente do tempo. A maior parte do inchamento do “parison” ocorre nos primeiros segundos após a extrusão, mas o inchamento continuará por muitos minutos se o “parison” não é resfriado.

Um inchamento do diâmetro insuficiente pode resultar em parte do “parison” ficar fora da cavidade do molde, produzindo uma peça incompleta. Por outro lado, um excessivo inchamento do diâmetro pode resultar em parte do “parison” sendo preso entre as faces do molde causando problemas de estrias e rebarbas. Pode também resultar em rugas ou pregas desenvolvidas no topo do “parison” quando este é incapaz de resistir às tensões devido ao seu próprio peso abaixo desta região. As pregas ou rugas podem causar variação na espessura das paredes na área afetada da peça.

Inchamento de espessura insuficiente pode resultar numa peça leve, com resistência à carga de compressão no topo muito baixa. Um excessivo inchamento da espessura acarreta a produção de peças pesadas, com conseqüente desperdício de resina e aumento do nível de resíduo.

II.4.2. Propriedades Finais Específicas para Polímeros com Aplicação na Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis

Algumas propriedades finais devem ser analisadas especificamente para polímeros com aplicação na indústria de embalagens plásticas flexíveis. A seguir, essas propriedades finais serão abordadas.

As propriedades mecânicas de filmes flexíveis estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Logo, são propriedades que afetam fabricantes e usuários de embalagens flexíveis e que estão associadas a questões críticas como produtividade, custo, perdas e segurança.

As propriedades obtidas através do ensaio de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais. O ensaio de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio, a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongamento).

A resistência ao rasgamento (ASTM D-1922-03) é um parâmetro da resistência mecânica útil para especificação e avaliação da qualidade de um material flexível. Valores elevados de resistência ao rasgamento são, em geral, necessários para uma boa maquinabilidade do material e um bom desempenho mecânico da embalagem final. Por outro lado, embalagens do tipo fácil abertura, em geral, requerem baixa resistência ao rasgamento (Oliveira *et al.*, 1996a).

No ensaio de resistência ao impacto do dardo em queda livre (ASTM D-1709-01) determina-se a energia que causa ruptura em filmes flexíveis, sob condições específicas de impacto. Este ensaio é útil para avaliar filmes flexíveis que, a princípio, se deformam no local de impacto e depois rasgam neste local sem, contudo, propagar o rasgo. Portanto, é um ensaio característico para filmes de polietileno e não é recomendado, por exemplo, para filmes de polipropileno biorientado, de poliéster ou de celofane.

A transparência, a opacidade (ASTM D-1003-00) e o brilho (ASTM D-2457-97) de um material plástico não estão diretamente relacionados com a estrutura química ou

massa molecular, mas são principalmente determinados pela morfologia do polímero. As propriedades de aparência óptica são de dois tipos: propriedades morfológicas, que se correlacionam com a transparência e a opacidade; e as propriedades superficiais, que produzem a refletância especular e a refletância atenuada (Hernandez *et al.*, 2000).

Uma embalagem plástica com elevado brilho e alta transparência pode ser considerada uma ferramenta valiosa para o setor de *marketing*, que busca sempre uma boa apresentação visual do produto. Por outro lado, muitas vezes, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), por se tratar do acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (Brown, 1992).

O bloqueio da entrada de luz na embalagem é um dos meios mais comuns de retardar a perda de qualidade de produto sensível à luz. Os comprimentos de onda mais prejudiciais são aqueles da região do UV. Estes raios de luz prejudiciais podem ser bloqueados através do uso de pigmentos que absorvem a luz UV. As garrafas plásticas de PET para bebidas carbonatadas são pigmentadas de verde e de âmbar com este propósito (Brown, 1992).

O brilho de uma embalagem expressa sua capacidade em refletir a luz incidente. Os equipamentos e métodos hoje utilizados para avaliação desta propriedade medem o brilho especular, ou seja, a porcentagem da luz incidente a um determinado ângulo, refletida em um mesmo ângulo (ângulo de incidência = ângulo de reflexão), simulando uma superfície plana ideal como, por exemplo, um espelho perfeito (ASTM D-2457-97, 2001). Para filmes, o brilho é normalmente medido a um ângulo de 45°.

O conhecimento das propriedades de superfície de contato de filmes flexíveis tem grande importância na aplicação de embalagens. Na prática, a propriedade de atrito é avaliada pela determinação do coeficiente de fricção (COF) (ASTM D-1894-01), que é a relação entre a força de atrito e a força perpendicular que atua entre as duas superfícies de contato, normalmente a força da gravidade. Assim, da mesma forma que para a força de atrito, existem dois tipos de coeficientes de atrito: estático e dinâmico.

O atrito estático tem sua importância no empilhamento de embalagens, onde um coeficiente de atrito muito baixo é responsável pela instabilidade das pilhas, devido ao deslizamento das embalagens. O COF estático também pode ser associado com o desempenho de embalagens em esteiras transportadoras.

O atrito dinâmico é de grande importância na maquinabilidade de filmes flexíveis, devendo ser adequado à aplicação, nem baixo nem alto. 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. Neste caso, pode ocorrer o bloqueio do material na bobina e/ou rasgamento do material no ombro das máquinas, etc.

A determinação do coeficiente de atrito é muito útil na avaliação, controle de qualidade e especificação de materiais de embalagem, desde que seja estabelecida, previamente, a correlação desse parâmetro com o desempenho real do material em máquina e/ou no empilhamento. No entanto, deve-se lembrar que a reprodutibilidade do ensaio depende de todos os fatores que influenciam essa propriedade, bem como do método e das condições em que é feita a determinação (Sarantópoulos *et al.*, 2002).

II.5. Propriedades Intrínsecas X Propriedades Finais

Na faixa usual de massa molecular de muitos polímeros termoplásticos, a massa molecular não tem efeito apreciável sobre o limite de escoamento ou sobre o módulo de elasticidade. Entretanto, espera-se que propriedades do polímero sob ruptura, tais como: limite de resistência à tração, deformação na ruptura, e resistência ao impacto sejam diretamente afetadas pela massa molecular. Com o aumento da massa molecular, um maior número de moléculas entre cristalitos aparecerão “amarrando” ainda mais a estrutura do estado agregado. Isso provoca um aumento na flexibilidade e conseqüentemente na tenacidade do polímero. Por exemplo, para polietilenos com massas moleculares muito elevadas (acima de 10 milhões), a afirmação acima se aplica, a cristalinidade e a densidade diminuem e, como conseqüência, o módulo diminui e o alongamento aumenta (Yonggang *et al.*, 2003).

Em geral, as propriedades mecânicas tornam-se melhores com o aumento do peso molecular. Foi encontrado na literatura que o limite de resistência à tração de PEAD cresceu com o peso molecular (acima de $1,5 \cdot 10^6$). O número de moléculas de amarração aumenta com o peso molecular e conseqüentemente, a resistência do polímero aumenta (Nunes, *et al.*, 1982). Além disso, foi encontrado também que o alongamento na ruptura aumenta rapidamente até um valor de M_w de $5 \cdot 10^5$ a $7,5 \cdot 10^5$. Entretanto, pesos

moleculares maiores que esse limite podem causar uma diminuição constante no alongamento. Duas possíveis explicações foram dadas para esse comportamento: (1) primeiro considerou-se o comprimento das cadeias moleculares nas vizinhanças de $5 \cdot 10^5$. Nesse caso, as cadeias são longas o suficiente para serem esticadas e orientadas e curtas o suficiente para não serem entrelaçadas substancialmente. Já nas regiões de peso molecular muito alto, os entrelaçamentos das cadeias crescem, até que em certo ponto o estiramento das cadeias é inibido, resultando em baixos valores de alongamento; (2) a segunda explanação propõe que, em adição ao aumento das cadeias entrelaçadas, forças intermoleculares entre moléculas de alto peso molecular tornam-se significantes. No PE de baixo peso molecular as forças intermoleculares entre moléculas pequenas são fracas em comparação a forças de valência primária. Portanto, o deslizamento das cadeias é o fator primário que afeta o alongamento. Em amostras de alto peso molecular, portanto, torna-se mais fácil quebrar ligações de valência primária (cisão de cadeia) que superar os entrelaçamentos das cadeias e forças moleculares significantes. Este conjunto de efeitos novamente gera a redução no alongamento na ruptura (Nunes, *et al.*, 1982).

A rigidez no polietileno decresce com o aumento do peso molecular até um determinado limite, sendo que essa relação dependerá da combinação com o grau de cristalinidade e com o grau de orientação molecular (Nunes *et al.*, 1982). Porém, de forma geral, a rigidez aumenta com: o aumento da polidispersão, o aumento do grau de orientação molecular e o aumento da cristalinidade. Os modelos encontrados na literatura que correlacionam as propriedades moleculares e morfológicas com a rigidez possuem uma forma simples e normalmente relacionam apenas uma propriedade molecular / morfológica com a propriedade final.

Segundo Gahleitner *et al.* (1995), na literatura podem ser encontradas várias tentativas de correlacionar a estrutura molecular de polímeros com suas propriedades reológicas, mas apenas algumas correlações existem com propriedades mecânicas. No estudo feito por Gahleitner *et al.* (1995), duas séries de PP (homopolímeros) com diferentes pesos moleculares, resinas não degradadas e resinas degradadas com peróxido, foram investigadas com relação a parâmetros mecânicos e de cristalização. A influência do peso molecular sobre as propriedades mecânicas desses homopolímeros de propeno foi investigada através do índice de fluidez (MI), que é relacionado com o M_w , sendo que quanto maior o MI, menor o M_w . Para as resinas não degradadas, uma correlação simples

negativa entre o logaritmo do peso molecular médio em massa e o módulo de flexão foi observada. Para as resinas degradadas, a correlação foi positiva, e valores de M_w mais baixos causaram uma redução na rigidez. Provavelmente, para as resinas degradadas, a polidispersão, que é menor quanto maior for o grau de degradação (ou quanto menor for o PM atingido), deve ter tido um efeito na rigidez que se sobrepôs ao efeito do PM.

Assim, o aumento da rigidez pode ser conseguido também através do alargamento da distribuição de peso molecular (DPM), que gera um aumento do grau de cristalinidade, pois para um peso molecular médio mássico constante (M_w), quando se aumenta a polidispersão, que é relacionada com a largura da curva da DPM, as cadeias menores locomovem-se mais facilmente entre as maiores, facilitando a cristalização.

Cecchin (1994) comparou dois copolímeros de impacto de propeno e eteno, um com uma DPM convencional e outro com uma DPM larga, ambos com elevado grau de estereorregularidade da matriz, e observou que o segundo tinha uma rigidez significativamente maior que o primeiro. Os dois polímeros apresentavam o mesmo modo de dispersão, tamanho e morfologia concha/núcleo da fase borrachosa, porém, àquele com uma DPM mais larga parecia um sistema fortemente nucleado, caracterizado por uma elevada concentração de esferulitos densamente empacotados. Provavelmente, a alta estereorregularidade da cadeia de polipropileno aliada ao aumento da taxa global de cristalização, assim como o aumento da taxa de nucleação e da densidade, provocam uma elevada rigidez.

Segundo Cecchin (1994), uma curva de distribuição larga parece transformar cristalinidade potencial em cristalinidade real, possivelmente pelo aumento da taxa global de cristalização. Ele misturou duas frações de PP com pesos moleculares muito diferentes, em determinada proporção, e observou uma queda do tempo de meia-vida de cristalização, proveniente de um forte efeito de nucleação, provavelmente resultando de uma autonucleação das moléculas de alto peso molecular.

Estudando as propriedades mecânicas de homopolímeros de propeno moldados por injeção e compressão, Phillips *et al.* (1994) observaram que, nas amostras moldadas por compressão, que são relativamente livres de orientação, o módulo de flexão cresce fortemente com a fração volumétrica de cristalinidade. Para as amostras moldadas por injeção, foi observada a influência da orientação sobre o módulo. Foi visto que a orientação

influencia o módulo de flexão, sendo que quanto maior a orientação, maior o módulo. Em geral, peças moldadas por injeção apresentam uma cristalinidade reduzida em relação a peças moldadas por compressão (as amostras são resfriadas subitamente e o resfriamento súbito é mais efetivo nos moldes por injeção), porém exibem módulos mais elevados devido ao efeito da orientação. Moléculas maiores, por possuírem um tempo de relaxação maior, não têm tempo de retornar à forma de equilíbrio (enovelada), por isso permanecem orientadas. Já as pequenas, que possuem um tempo de relaxação menor, retornam em sua maior parte à posição de equilíbrio, reduzindo o grau de orientação (Manrich, 1998a; 1998b). Amostras moldadas por compressão são relativamente livres de orientação e, dessa forma, o módulo de flexão cresce fortemente com a fração volumétrica de cristalinidade.

Latado (1999) encontrou que o diâmetro do esferulito está bem correlacionado com o módulo de flexão dos corpos de prova prensados, isto é, quanto menor o diâmetro, maior o módulo. Isto está de acordo com a literatura.

A resistência ao impacto aumenta geralmente com o aumento do peso molecular, a diminuição da polidispersão e a diminuição da cristalinidade. As correlações encontradas na literatura relacionam apenas uma propriedade molecular ou morfológica com a resistência ao impacto.

O conhecimento das relações entre as propriedades moleculares e morfológicas e a resistência ao impacto é muito importante para o desenvolvimento de novos produtos. O peso molecular é uma propriedade importante para a tenacidade (resistência ao impacto) de um material. A resistência ao impacto aumenta com o aumento do peso molecular geralmente até um valor máximo, onde um aumento adicional do peso molecular não produz mudança considerável nessa propriedade (Nunes *et al.*, 1982).

Avella *et al.* (1993) usaram amostras de PP para estudar os efeitos do peso molecular no comportamento de fratura a uma taxa de deformação alta. Segundo os autores, as moléculas de amarração são a chave para entender o efeito exercido pelo peso molecular na resistência à fratura. Elas unem os blocos cristalinos, atuando como transdutores locais de tensão entre as lamelas e os esferulitos e, assim, são capazes de controlar a deformação e o processo de fratura. A concentração de moléculas de amarração decresce marcadamente com a diminuição do peso molecular. Quando o número de moléculas de amarração decresce, os materiais tornam-se fisicamente menos

interconectados e, então, a carga aplicada fica mais concentrada em menos pontos nas superfícies dos cristalitos, produzindo concentrações de tensão maiores, de maneira que uma fratura pode ocorrer a níveis de tensão e deformação mais baixos. Segundo Avella *et al.* (1993), os resultados parecem indicar que a densidade de conexões tem um efeito mais forte do que o tamanho do esferulito na resistência à fratura, porque a fratura inicia-se preferencialmente nas fronteiras inter-esferulíticas. Por outro lado, de acordo com Gahleitner *et al.* (1996), para polímeros semicristalinos, as diferenças nas propriedades mecânicas têm sido principalmente explicadas pelo tamanho do esferulito.

O balanço rigidez/impacto é muito importante para aplicações nas quais precisa-se de um material rígido e com uma elevada resistência ao impacto. Latado (1999) encontrou também que o módulo de flexão dos corpos de prova injetados e a resistência ao impacto Izod estão significativa e positivamente correlacionados. É interessante observar que este fato é contrário àquilo que normalmente acontece, isto é, o que favorece a rigidez, desfavorece a resistência ao impacto. Este fato pode ser atribuído ao peso molecular, já que essa propriedade intrínseca favorece tanto a rigidez, por causa da orientação, quanto a resistência ao impacto. Provavelmente, quando o grau de cristalinidade ou a orientação molecular aumentar com o aumento do peso molecular, esta relação positiva entre a rigidez e a resistência ao impacto será observada.

No estudo feito por Gahleitner *et al.* (1995), citado anteriormente, as séries de polipropilenos (homopolímeros) com diferentes pesos moleculares, foram investigadas também com relação à resistência ao impacto. Os dois tipos de resinas apresentaram uma dependência logarítmica positiva com o M_w , sendo que, sempre, as resinas degradadas apresentavam resistências ao impacto mais altas do que as não degradadas. Conforme explicado anteriormente, a polidispersão das resinas degradadas é menor, o que favorece a resistência ao impacto, por reduzir o grau de cristalinidade.

No estudo feito por Cecchin (1994) também citado anteriormente, foram comparados dois copolímeros de impacto de propeno e eteno, um com uma DPM convencional e outro com uma DPM larga, ambos com elevado grau de estereorregularidade da matriz. Apesar de apresentar uma rigidez significativamente maior, o copolímero, com larga DPM, apresentou os mesmos valores de resistência ao impacto do copolímero com uma DPM convencional. Provavelmente, um grau suficiente de conexões

intercristalinas e inter-esferulíticas garantem uma resistência ao impacto satisfatória. Também o possível aumento da concentração das moléculas de amarração e o decréscimo dos defeitos interlamelares, resultantes do alargamento da DPM, podem ser fatores importantes. Provavelmente, o que acontece é que, para o mesmo peso molecular médio, aparecem ao mesmo tempo moléculas muito grandes e muito pequenas; as moléculas muito grandes contribuem para o aumento das moléculas de amarração, e as muito pequenas são responsáveis pela diminuição dos defeitos nos cristais, por causa da grande mobilidade que possuem, facilitando a cristalização.

A cristalinidade geralmente diminui a resistência ao impacto. A resistência ao impacto não tem significado para elastômeros que possuem uma Tg abaixo da temperatura de teste e são amorfos. Todavia, o comportamento frente ao impacto de materiais com baixos valores de Tg pode ser medido se há um alto grau de cristalinidade, como no polietileno e no polipropileno. Na faixa de cristalinidade de 40 a 65%, os polímeros com uma Tg muito abaixo da temperatura ambiente são extremamente resistentes. Graus de cristalinidade mais altos levam a uma diminuição da resistência ao impacto, mas ainda assim ela pode ser elevada quando comparada àquela de um polímero amorfo vítreo (Nielsen e Landel, 1994).

Sobrepondo-se ao grau de cristalinidade, está o efeito da morfologia do cristal. À medida que os esferulitos tornam-se maiores e mais proeminentes, a resistência ao impacto diminui. Um fator importante na determinação da resistência ao impacto de polímeros cristalinos é sua capacidade de ceder e apresentar um escoamento grande antes da ruptura (Nielsen e Landel, 1994).

Há uma concordância na literatura de que existe uma faixa ótima de diâmetro de partícula para a resistência ao impacto, porém os valores desta faixa diferem um pouco. Segundo Cecchin (1994), quando as dimensões das partículas encontram-se abaixo da faixa ótima de 0,5 a 1,5 μm , a resistência ao impacto é ruim. De acordo com Lotti (1998), a faixa de diâmetro ótimo é de 0,5 a 1 μm . Não deve haver nenhuma partícula menor do que o diâmetro necessário para nuclear fissuras, e o diâmetro das partículas deve ser apenas maior do que este diâmetro crítico, de modo a maximizar o número de fissuras. Se a partícula for muito grande, a área interfacial é muito grande também, podendo a trinca se propagar nesta

região. A resistência ao impacto cresce com o aumento do tamanho da partícula até um certo limite (Nielsen e Landel, 1994).

Geralmente, o grau de cristalinidade decresce com o aumento do peso molecular, indicando que a quantidade de material amorfo aumenta com o aumento do peso molecular (Avella *et al.*, 1993; Gahleitner *et al.*, 1996). O aumento do peso molecular dá origem a um processo de cristalização mais desordenado e, conseqüentemente, a cristalinidade diminui. A dependência do índice de cristalinidade com o peso molecular pode ser atribuída à um aumento da quantidade de nós físicos das cadeias quando o peso molecular cresce. Contudo, não se pode esquecer que, além do peso molecular, é muito importante também o índice de isotaticidade (Yamada *et al.*, 1998).

Nos dados de Phillips *et al.* (1994), observa-se que o grau de cristalinidade aumenta sensivelmente com o aumento do peso molecular. Segundo estes autores, o peso molecular e a polidispersão influenciam mais no grau de orientação molecular do que no grau de cristalinidade. Eles afirmam que o grau de cristalinidade é determinado principalmente pelo índice de isotaticidade e pelo teor de solúveis em xileno na temperatura ambiente. Para os dados de Phillips *et al.* (1994), o índice de isotaticidade aumenta e o teor de solúveis diminui com o aumento do peso molecular. O grau de cristalinidade cresce com o aumento da estereorregularidade do polímero (Cecchin, 1994).

É importante lembrar também que o peso molecular médio mássico valoriza a quantidade de moléculas grandes presentes em uma massa polimérica, e são elas as maiores responsáveis pelo grau de orientação. Outro fato relevante é que uma distribuição mais larga também favorece a orientação, pois as moléculas pequenas distribuídas entre as grandes facilitam o deslizamento entre estas últimas, permitindo que elas se orientem mais (Phillips *et al.*, 1994; Manrich, 1998a; 1998b). Latado (1999) mostrou que a polidispersão aumenta com o aumento do peso molecular.

À medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, o módulo elástico, o limite de escoamento e a dureza também aumentam. Esse efeito pode ser observado se compararmos o comportamento tensão-deformação de polietilenos com várias densidades, mostrado na Tabela II. 2.

Tabela II. 2 – Propriedades mecânicas do polietileno com vários graus de cristalinidade

Propriedade	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Densidade (g/cm ³)	0,910 – 0,925	0,926 – 0,940	0,941 – 0,965
Limite de resistência à tração (Mpa)	4 – 16	8 – 24	20 – 38
Módulo sob flexão (GPa)	0,05 – 0,4	0,4 – 0,7	0,7 – 1,8
Dureza, Rockwell D	41 – 48	50 – 60	60 – 70

O módulo sob flexão aumenta mais de 200% e o limite de resistência à tração quase dobra seu valor à medida que a densidade aumenta de 0,91 para cerca de 0,96 g/cm³. A densidade em polietilenos pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade.

O polietileno de alta densidade possui um módulo sob flexão e um limite de escoamento muito mais elevado que o de baixa densidade.

O módulo elástico do polipropileno, da mesma forma que para os polietilenos, aumenta linearmente com a densidade. Portanto, qualquer variação no procedimento de preparação (processamento) ou de pós-tratamento, tais como resfriamento lento ou subsequente tratamento térmico, que proporcione aumento na densidade e na cristalinidade, também aumentará o módulo e a rigidez do polímero.

Além dos fatores já citados anteriormente, parâmetros estruturais do polímero afetam diretamente o desempenho do mesmo sob solicitações mecânicas. Assim, características estruturais do polímero, tais como: cristalinidade, presença de grupos polares, massa molecular, copolimerização, ligações cruzadas, etc., podem alterar drasticamente o seu comportamento mecânico. Parâmetros externos, tais como a presença de plastificante, elastômero, monômero residual, fibras, etc., também afetam o comportamento mecânico do composto.

As duas temperaturas de transição T_g e T_m se referem a vencer forças secundárias e dar mobilidade à cadeia polimérica. Assim, todo e qualquer fator que acarrete um aumento das forças intermoleculares secundárias e da rigidez da cadeia, aumentará ambos: T_g e T_m.

A copolimerização afeta a faixa de temperatura em que a T_g ocorre, devido às diferenças na composição química entre as cadeias da molécula. Nesses casos, a T_g depende da proporção relativa entre os comonômeros.

As propriedades mecânicas de um polímero mudam acentuadamente na região da transição vítrea. Por esta razão, a T_g pode ser considerada a característica mais importante no que diz respeito às propriedades mecânicas. A maioria dos polímeros apresenta pequenas transições vítreas secundárias abaixo da transição vítrea principal. Estas transições secundárias podem ser importantes na determinação de propriedades como a resistência ao impacto (Nielsen e Landel, 1994). O conhecimento da T_g é importante também para a utilização dos materiais em temperaturas baixas, pois em temperaturas inferiores à T_g, o polímero torna-se frágil, com uma resistência ao impacto insatisfatória.

De acordo com Van Krevelen (1990), foi observado que a estereoconfiguração afeta a T_g de polímeros vinílicos de forma geral $(C(H_2)C(P)(Q)-)$ somente se P for diferente de Q e ambos não forem o hidrogênio. Portanto, para o PE, a estereoconfiguração não afeta a T_g.

Em geral, muitas informações importantes sobre a influência da estrutura química no comportamento mecânico do polímero podem ser obtidas a partir do conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m) do mesmo. Se a temperatura ambiente estiver abaixo da T_g, é esperado que o polímero tenha um módulo elástico na faixa entre 1 a 10Gpa. Por outro lado, se a temperatura ambiente estiver acima da T_g, e o polímero for amorfo, este se comportará como uma borracha, com módulo elástico na faixa de 1 a 10Mpa. Para polímeros parcialmente cristalinos, onde a temperatura ambiente se situa entre T_g e T_m, o grau de rigidez é intermediário a esses valores. O aumento do tamanho dos grupos laterais da cadeia principal tende a aumentar os valores de T_g e T_m. Como consequência, os valores do módulo elástico a qualquer temperatura entre T_g e T_m também serão aumentados. O aumento do comprimento de grupos laterais não-polares proporciona uma maior separação entre as cadeias principais, que, por sua vez, proporciona uma maior mobilidade molecular, o que resulta num aumento de flexibilidade. O aumento da rigidez molecular das cadeias laterais também tende a aumentar todo o módulo elástico e as temperaturas de transição T_g e T_m (Dominghaus, 1993).

Segundo Nunes *et al.* (1982), foi encontrado na literatura que a T_m do PE orientado cresce quando o peso molecular do polímero aumenta. Quanto à distribuição de peso molecular, uma amostra com DPM mais estreita e menor M_w apresentou maior T_m . Esse resultado inesperado foi explicado em termos de estrutura mais homogênea do polímero e, assim, o polímero contendo uma DPM mais estreita apresentou maior T_m , apesar do menor M_w .

Uma série de propriedades incluindo dureza, resistência à fadiga por flexão, temperatura de amolecimento, alongamento na ruptura e resistência ao impacto são influenciadas tanto pelo grau de cristalinidade quanto pelo peso molecular. A temperatura de amolecimento aumenta com o aumento de cristalinidade e do peso molecular, já a resistência à fadiga por flexão aumenta com o aumento no peso molecular e diminuição na cristalinidade. A chance de ocorrer fratura frágil diminui com o aumento no peso molecular e diminuição na cristalinidade (Canevarolo Jr., 2002).

Num filme flexível monocamada as propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes ao material plástico e do processo de fabricação do filme. As propriedades dos polímeros, além de serem função da estrutura química do material, da estrutura molecular, da densidade e do peso molecular, são também função da aditivção, das temperaturas de transição física e do tipo de copolímero (teor, natureza química e distribuição do comonômero), etc. O processo de fabricação do filme, por sua vez, determina propriedades associadas à orientação das moléculas, ao grau de cristalinidade, à homogeneidade da distribuição de espessura do filme, bem como a ocorrência ou não de defeitos superficiais. Limite de resistência à tração, rigidez, propagação do rasgo, resistência ao impacto e à perfuração são características muito influenciadas por esses fatores. A capacidade de alongamento de um filme é uma característica do material, mas depende muito do quanto o filme já foi estirado na fabricação, pois filmes mono ou biorientados têm baixa capacidade de alongamento na direção da orientação, por exemplo.

De maneira geral, as propriedades que são influenciadas pela orientação das moléculas, determinada na fabricação do filme, diferem em relação à direção de fabricação do mesmo como, por exemplo, as propriedades mecânicas em tração e a resistência ao

rasgamento, que devem ser determinadas separadamente para cada uma das direções de fabricação.

A resistência ao rasgamento é função da natureza química do material, presença e grau de orientação e direção de ensaio do material. Os filmes plásticos, devido à orientação a que são submetidos durante a transformação, em geral apresentam marcante anisotropia na resistência ao rasgamento, o que requer que esta propriedade seja determinada para cada uma das direções do filme.

Apesar da resistência ao rasgamento de um material aumentar com a espessura, esta relação não é linear e, portanto, os valores obtidos não devem ser extrapolados para diferentes espessuras. Recomenda-se que somente dados obtidos para amostras com espessura média semelhante sejam comparados.

A resistência do filme ao impacto depende, em parte, da espessura, mas não por uma correlação simples. Assim, os valores da resistência ao impacto não podem ser interpolados para uma gama de espessuras, sem se incorrer em dados errôneos em relação à real resistência do filme ao impacto. Os dados obtidos pelo método baseado na ASTM D1709-01, somente podem ser comparados para materiais que não possuam variação de espessura maior que 25% da espessura nominal ou da espessura média das amostras ensaiadas.

O atrito entre duas superfícies depende de inúmeros fatores como, por exemplo, a lisura, a afinidade entre as superfícies, a composição do material plástico (deslizantes, agentes anti-bloqueio, pigmentos), a carga estática, os tratamentos superficiais (corona, etc.), as condições de estocagem (temperatura e umidade relativa), a velocidade relativa de movimento (velocidade do ensaio), a idade do material, o processo de fabricação do filme, a direção ensaiada, a tendência a bloqueio, etc.

A presença de aditivos deslizantes diminui o atrito. Esses aditivos, normalmente, exsudam para a superfície do material com o tempo e, portanto, a análise de um material em diferentes épocas pode fornecer valores diferentes de coeficiente de fricção (COF).

A anisotropia de materiais plásticos e a influência das condições de extrusão geralmente afetam o valor do COF.

II.6. Conclusões

O polietileno é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino, com propriedades únicas, podendo assim ser utilizado em diversas aplicações. Entretanto, cada aplicação tem um produto específico, com propriedades adequadas à mesma. Assim, as propriedades de um polímero, além de apresentarem dependência com o tipo de processamento utilizado na sua transformação, dependem principalmente de alguns fatores que determinam seu campo de aplicação.

Em função do grande número de propriedades existentes, pode-se produzir uma enorme quantidade de materiais poliméricos. Por esse motivo, as propriedades finais desejadas, para uma determinada aplicação, devem ser especificadas.

As propriedades do polietileno são significativamente influenciadas pela sua estrutura. Entre as características básicas que influenciam diretamente as propriedades de processamento e as propriedades de uso final estão, o índice de fluidez (propriedade reológica, inversamente relacionada com o peso molecular), a distribuição de peso molecular e a densidade (que está diretamente relacionada com o grau de cristalinidade).

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos, como é o caso do polietileno, apresenta forte correlação com o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, com a densidade.

No próximo capítulo são apresentados os procedimentos para a obtenção dos dados necessários para o desenvolvimento dos modelos que correlacionam propriedades finais com as propriedades intrínsecas das resinas, os quais estão mostrados no Capítulo IV.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III. Procedimento Experimental e Obtenção dos Dados

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo é apresentada uma descrição das características gerais das plantas de produção dos diferentes tipos de polietileno, do processo de produção (utilizado como caso de estudo para ilustrar o desenvolvimento de modelos correlacionando as propriedades intrínsecas dos polímeros com as condições operacionais de polimerização), dos materiais (resinas) e das técnicas experimentais utilizadas para a medição das propriedades que caracterizam as resinas. Também são feitos alguns comentários a respeito das medidas experimentais obtidas.

III.1. Introdução

As características gerais das plantas de produção, o processo de produção usado como caso de estudo, as resinas utilizadas e, os métodos de caracterização utilizados para o desenvolvimento deste trabalho estão descritos a seguir. Uma breve discussão sobre os resultados experimentais também é apresentada. Na Figura III. 1 pode-se observar um fluxograma proposto com os passos sequenciais do procedimento experimental utilizado para o desenvolvimento do projeto.

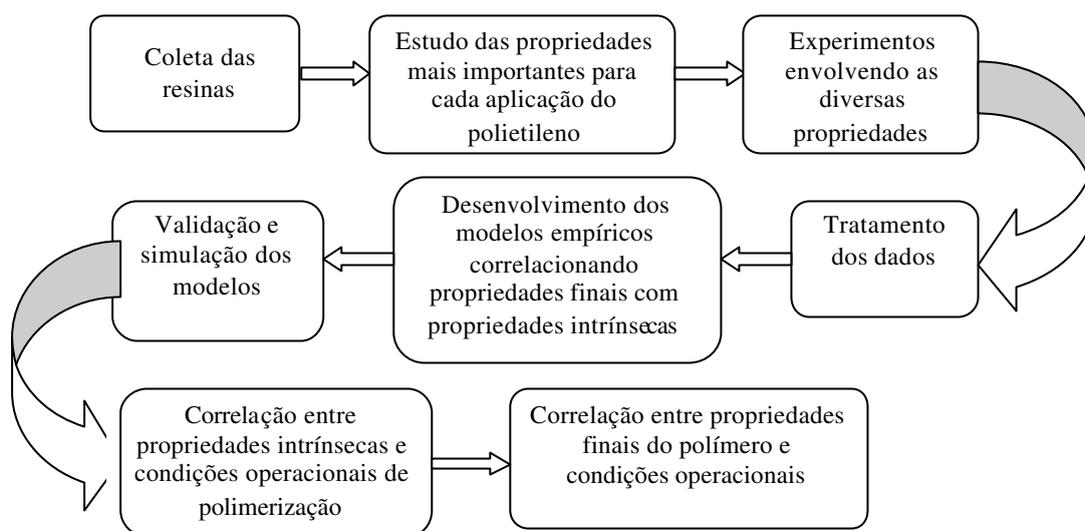


Figura III. 1– Fluxograma do procedimento experimental.

III.2. Características Gerais das Plantas de Produção

Antes da descrição dos grupos de resinas, será feita uma descrição dos processos através dos quais as resinas são produzidas.

III.2.1. Características Gerais da Planta PEL

A planta PEL é constituída de uma só unidade que produz Polietileno Linear em fase solução. O etileno recebido da Braskem (UNIB) passa, inicialmente, por uma seção de purificação, em seguida, vai para um absorvedor-resfriador onde é diluído em solvente na razão de cerca de 21% em massa. A corrente de solvente que absorve o etileno contém comonômeros (buteno e/ou octeno) que, adicionados sob controle de vazão são importantes na especificação do produto final.

Após a absorção, a solução, de solvente, etileno e comonômero é bombeada para a seção de reação.

Na seção de reação existem 2 reatores, sendo um tubular e outro autoclave. Nesta seção, é injetada a mistura de catalisador e co-catalisadores (compostos organo-metálicos) que, ao liberarem sítios ativos dão margem à polimerização do etileno contido na solução. Cerca de 95% do etileno que chega à seção de reação é polimerizado em polietileno linear.

A solução que é alimentada para a reação tem uma vazão que varia de 100 a 140 ton/h, de acordo com as condições de operação e da resina que está sendo produzida.

Após a reação, a nova solução, agora de solvente e polímero, recebe a injeção de desativadores que têm a finalidade de evitar que restos de catalisadores continuem reagindo fora dos limites desejados.

Os restos de catalisadores organo-metálicos são removidos por leitos adsorvedores de solução.

Após isso, a solução de solvente, polímero e comonômero não reagido, e 5% de etileno não reagido, passa em vasos separadores onde, pelo topo, saem solvente em forma de vapor, etileno não reagido e comonômeros e, no fundo, é acumulado o polímero. O separador de pressão intermediária faz a primeira separação, e os separadores (02) de baixa pressão complementam essa operação. A separação, em todos os casos, é provocada pelo efeito de “*flash*”, provocado pela redução de pressão.

Os vapores separados pelo topo dos separadores seguem para a seção de destilação onde são separados e reciclados para novamente formarem a solução de solvente, etileno e comonômero.

O polímero acumulado no fundo do separador de baixa pressão é alimentado no extrusor, o qual transforma o plástico que, até então, estava na forma pastosa e muito quente, em material sólido e em forma de pequenas esferas (pellets). O polietileno “pelletizado” é transferido por uma corrente de água para a “stripper”. Nesse vaso o material é tratado por “estripagem”, com vapor, para a retirada de frações de solvente e enviado para a seção de silos. Nessa fase do processo, uma pequena quantidade de “pellets” é retirada continuamente e serve de amostra do todo que é analisada quanto aos parâmetros da qualidade (MI, densidade, concentração de aditivos, etc.).

O polietileno, após a “estripagem”, livre de moléculas de solvente que estavam adsorvidas nos pellets, é acumulado em silos. Primeiramente são formados lotes de 100 toneladas nos silos de mistura, onde esse produto em processo é homogeneizado pelo método de recirculação que consiste na retirada pelo fundo e retorno pelo topo do mesmo silo até que todo o material esteja uniforme. Após essa mistura, o lote de polímero é provisoriamente estocado em um dos silos de produto. Durante essa transferência, nova amostra é recolhida para análise e liberação do lote. Após análise, o lote é transferido para a

área de ensaço. Uma vez ensacado, o produto acabado é estocado e disponibilizado para comercialização. Este procedimento é descrito aqui para mostrar que podem existir variações de produto que podem afetar as correlações a serem desenvolvidas.

As transferências de polímero são feitas por correntes de ar. A Figura III. 2 mostra um esquema simplificado da planta PEL.

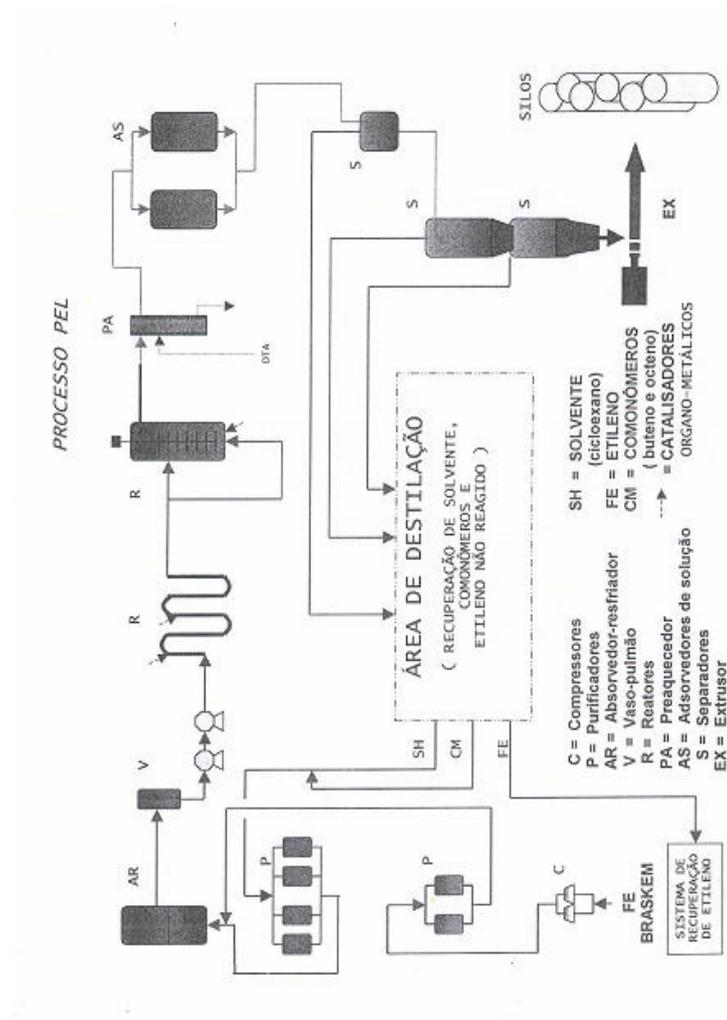


Figura III. 2 – Processo PEL.

III.2.2. Características Gerais da Planta PEBD

A planta de polietileno de baixa densidade (PEBD) é composta de 02 unidades de produção. O processo consiste na polimerização de gás etileno em fase gasosa, sob pressões elevadas (até 2000 kg/cm²).

Cada unidade se constitui de uma seção de compressão, com 02 compressores de etileno, em série, uma seção de reação, com 02 reatores em série, uma seção de separação com 02 separadores e, finalmente, a seção de extrusão.

O gás etileno é recebido da Braskem (UNIB) a 35 kg/cm^2 e, na seção de compressão, é comprimido pelo compressor primário até 250 kg/cm^2 . No compressor secundário o etileno é comprimido de 250 até a pressão máxima de 2000 kg/cm^2 . Da compressão o gás é enviado para a seção de reação. Cada unidade possui a capacidade de circular 39000 kg/h de etileno.

Na seção de reação, o gás à elevada pressão entra em reatores autoclaves onde, sob agitação constante, é feita a injeção de iniciadores de reação (peróxidos orgânicos), tendo aí lugar a reação de polimerização, que consiste na formação de cadeias longas do monômero (etileno). Em condições normais, cerca de 23% do etileno que entra na seção de reação se transforma em polietileno.

As massas de polímero e de etileno não reagido fluem através de 02 separadores em série onde, pelo efeito da redução de pressão, ocorre a separação, em dois estágios. O polímero pastoso acumula-se no fundo do vaso e o gás não reagido sai pelo topo, constituindo-se em reciclo para a seção de compressão.

O polímero, separado no fundo do separador de baixa pressão, alimenta o extrusor que, forçando a passagem do mesmo por uma matriz perfurada, contra a qual existe um conjunto de facas girando, em presença de uma corrente de água, solidifica o plástico em pequenas esferas (pellets).

Após a “pelletização” do polímero, o mesmo é transferido por corrente de água até um secador centrífugo, e peneirado. Uma vez separado da água, o produto em processo é acumulado em silos de balança com capacidade de 5 toneladas. Durante essa operação de transferência uma pequena quantidade de pellets é retirada continuamente da corrente e utilizada como amostra para as análises dos parâmetros da qualidade. Desde esses silos de balança o polímero sofre a ação de uma corrente de ar de aeração, que é responsável pela retirada de moléculas de etileno que permanecem adsorvidas nos pellets.

Após as análises, o material é transferido para silos de mistura onde se formam unidades de mistura de 35 toneladas (07 balanças). Nesses silos de mistura o material é homogeneizado pelo princípio de alimentação e retirado de diversas alturas do vaso. Essas

unidades de mistura são novamente analisadas e liberadas para a formação de lotes de 140 toneladas (04 unidades de mistura), que são acumuladas nos silos de produto.

Dos silos de produto o polietileno é enviado para a área de ensaque, onde é envasado e disponibilizado para comercialização.

As transferências de polímero são feitas por correntes de ar. A Figura III. 3 mostra um esquema simplificado da planta PEBD.

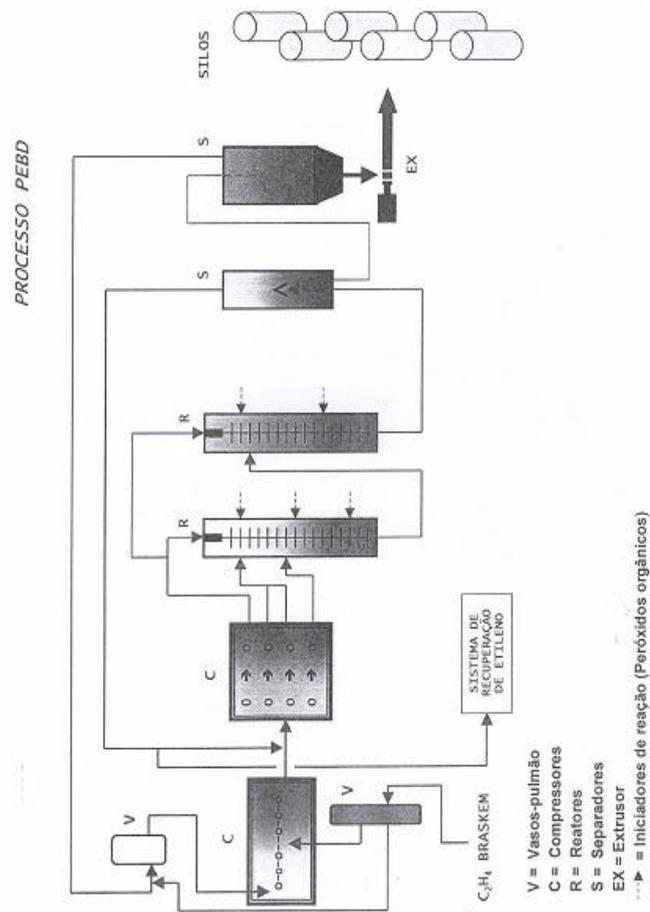


Figura III. 3 – Processo PEBD.

III.3. Modelo Físico do Sistema Utilizado como Base no Estudo

A engenharia de reação de polimerização deve não só atender às especificações de rendimento e pureza, mas também obter produtos com certas características de processamento e propriedades finais que são, na prática, a verdadeira medida do desempenho do reator de polimerização.

Os reatores de polimerização merecem atenção especial porque diferem qualitativamente das reações que produzem moléculas pequenas. A modelagem e simulação de reatores de polimerização permitem a operação e o desenvolvimento seguro de uma planta, garantindo a fabricação de produtos de alta qualidade, necessários para a competitividade atual entre as empresas. Bons simuladores são capazes de prever os efeitos das principais variáveis de um processo, permitindo uma boa estratégia de controle, otimização e desenvolvimento de produtos. Para isto, um modelo matemático com um mecanismo cinético bem elaborado é fundamental (Pontes, 2005). Para ilustrar a possível definição das condições operacionais adequadas para se obter polímeros com propriedades finais especificadas, neste trabalho, foi utilizado como base um processo de polimerização do eteno com/sem buteno-1 em solução usando catalisador Ziegler-Natta solúvel. Esse sistema de reação será inicialmente mostrado, incluindo algumas particularidades sobre os reatores utilizados. Em seguida, serão mostradas algumas considerações a respeito do mecanismo cinético adotado para esse sistema de reação. Posteriormente, são mostradas brevemente as principais equações para predição das propriedades intrínsecas (funcionais) do polímero, desenvolvidas por Embiruçu (1998), as quais são usadas como variáveis de entrada para o desenvolvimento dos modelos empíricos das propriedades finais em estudo. Assim, as condições operacionais poderão ser definidas de acordo com as propriedades de performance desejadas para a resina a ser produzida, como ilustrado na Figura III. 4 (Maciel Filho *et. al*, 2007).

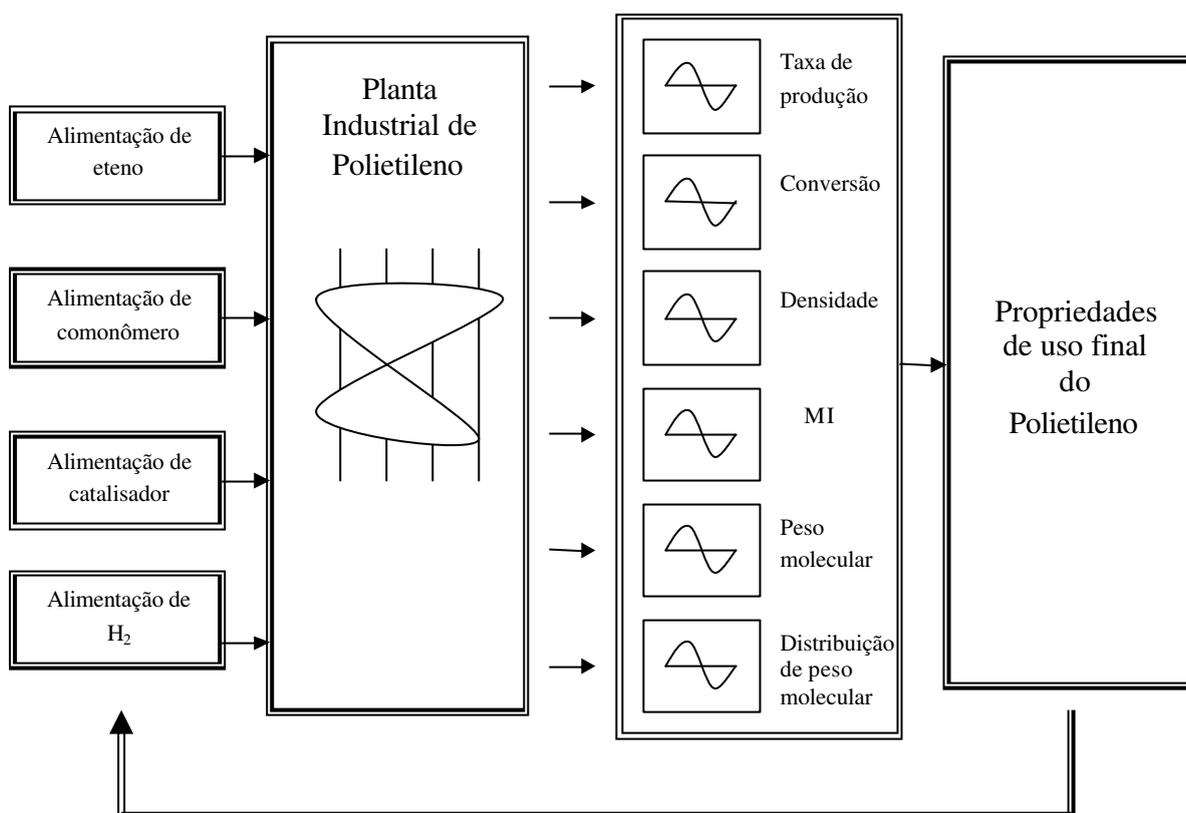


Figura III. 4 – Propriedades de performance medidas relacionadas com variáveis de saída do reator e com condições operacionais.

III.3.1. Tipos de Reatores

No processo em estudo, estão presentes os reatores tipo PFR e CSTR. A seguir serão comentadas algumas diferenças principais entre estes dois tipos de reatores.

Em um reator tubular PFR, o fluido escoar em fluxo empistonado, podendo-se considerar que não há mistura axial. Pode-se considerar também a mistura radial como perfeita, já que o escoamento deve estar em regime turbulento para atingir as condições de fluxo empistonado. Diante destas aproximações, cada elemento de fluido na mistura reacional pode ser visto como passando através do reator sem interagir com os elementos anteriores e posteriores a ele, de modo que o PFR é cineticamente idêntico a um reator batelada.

No PFR, para uma vazão constante, todo material que sai do reator permaneceu dentro dele exatamente pelo mesmo tempo e, durante este tempo de residência, experimentou uma variação de condições reacionais em termos de concentração de monômero, etc. No CSTR ideal, entretanto, sendo a mistura perfeita, cada elemento que sai do reator experimentou iguais condições reacionais durante seu tempo de residência, que, por sua vez, não é idêntico para todos os elementos no reator, já que eles têm chances iguais de aparecer na corrente de saída. Estas diferenças fundamentais no tipo de reator influenciam diretamente a estrutura do polímero, como DPM (Distribuição de Peso Molecular), MI (*Melt Index*, índice de fluidez) e o SE (*stress exponent*, grau de comportamento não-Newtoniano).

III.3.2. Descrição do Processo sob Investigação

Como dito anteriormente, o objeto de estudo usado como base no presente trabalho é o processo de polimerização de eteno em solução usando catalisador Ziegler-Natta. O sistema de reação está esquematizado na Figura III. 5 e, em seguida, é apresentada uma breve descrição do mesmo.

Neste sistema, é possível a operação de várias configurações de reação, chamadas modos de reação. O propósito disto é fornecer um alto grau de flexibilidade no uso das várias combinações dos reatores tubulares e CSTR, de modo a permitir a produção de resinas com determinada DPM, obtendo-se assim as necessidades para uma aplicação específica.

Os dois tipos de reatores apresentam diferentes combinações de tempo de residência, perfil de temperatura e gradiente de concentração, como foi discutido na seção anterior. Isso provoca diferentes impactos no peso molecular do polímero produzido em uma dada porção do sistema de reação.

Combinando-se os dois tipos de reatores em várias configurações em série e em paralelo, o tipo resultante do reator usado pode variar de um CSTR quase ideal até um reator tubular típico, e também qualquer coisa entre ambos. O resultado da mistura dos polímeros produzidos em cada região dos reatores pode, dessa forma, variar de uma DPM muito estreita para uma muito ampla.

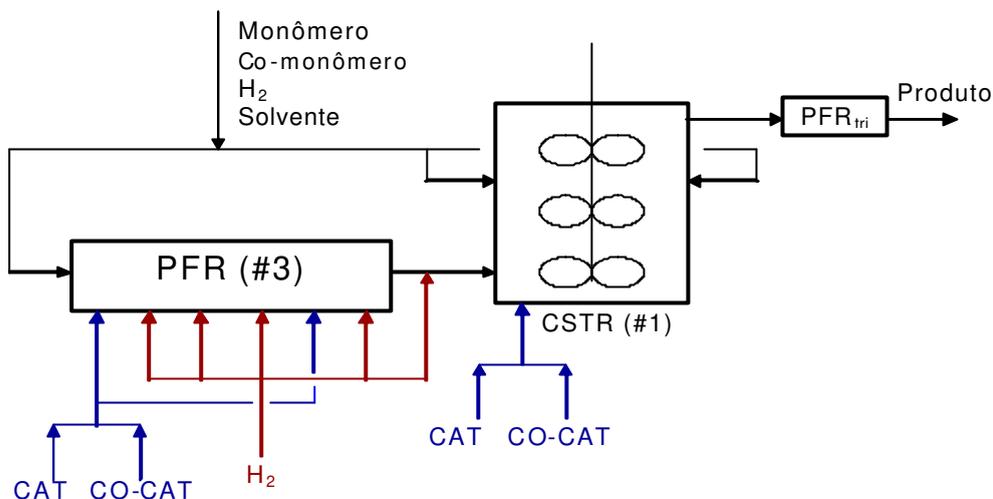


Figura III. 5 – Sistema de reação do processo em estudo.

Na planta da Braskem (PE3), que disponibilizou os dados industriais, são utilizados apenas dois modos de reação, detalhados como segue:

- No esquema de reação #1 ou agitado, o catalisador é injetado apenas no CSTR, de modo que é nele onde tem início a reação. Deste modo, o reator #3 funciona apenas como uma tubulação, por onde são alimentados o monômero, o co-monômero, o solvente e o hidrogênio (agente de transferência de cadeia). Esta alimentação pode se dar também através de duas entradas laterais no CSTR. O segundo PFR, o PFR_{trim}, tem a finalidade de completar a conversão.
- No esquema de reação 3/1 ou tubular, o agitador do CSTR fica desligado, de modo que ele funciona como um reator tipo PFR de diâmetro largo, apesar de apresentar certo grau de mistura. Neste caso, portanto, têm-se três reatores PFR em série. A mistura de catalisador, co-catalisador e agente de transferência de cadeia (H₂) pode ser adicionada em diversos pontos ao longo do comprimento do primeiro PFR (#3). Na prática, entretanto, apenas um desses pontos está alinhado de cada vez.

São usados dois tipos de catalisador Ziegler-Natta, cada um composto de uma mistura de titânio e vanádio com proporções específicas. Uma dessas misturas catalíticas passa por um tratamento térmico, sendo então chamado de HTC (*Heat Treated Catalyst* – Catalisador Tratado Termicamente), já o outro catalisador é dito STD (*Standard* – Padrão). Na prática industrial atual, o HTC é utilizado no modo de reação agitado, enquanto que o STD, no modo tubular (em condições de operação anteriores, já se utilizou o catalisador STD no modo agitado).

III.4. Mecanismo Cinético

De um ponto de vista prático, os dados cinéticos fornecem informação básica importante para a engenharia de processo (projeto do processo, projeto do reator, etc.). As espécies mostradas na Tabela III. 1 estão envolvidas neste mecanismo.

As reações consideradas no presente modelo são:

- Formação do sítio ativo (sítio de iniciação) ou Ativação
- Envenenamento por impureza
- Iniciação da cadeia (sítio de propagação)
- Propagação da cadeia
- Transferência
 - ✓ Transferência para o monômero
 - ✓ Transferência para o hidrogênio
 - ✓ Transferência para o organometálico (alquil-alumínio)
 - ✓ Transferência espontânea
- Desativação catalítica espontânea
- Terminação
 - ✓ Terminação com monômero
 - ✓ Terminação com hidrogênio
 - ✓ Terminação com organo- metálico (alquil-alumínio)

✓ Terminação espontânea

Tabela III. 1 – Espécies envolvidas no mecanismo cinético

Símbolo	Descrição
C	Catalisador
CC	Co-catalisador
C*	espécie catalítica ativa
I _C	impurezas que atacam todo o catalisador
I _{CC}	impurezas que atacam o co-catalisador
CCD	co-catalisador desativado por impurezas
CD	espécie catalítica desativada
H ₂	Hidrogênio
M ₁	Monômero do tipo 1, ou simplesmente o monômero
M ₂	Monômero do tipo 2, ou simplesmente o co-monômero
P _{j,k}	polímero vivo com o mero 1 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2
Q _{j,k}	Polímero vivo com o mero 2 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2
U _{j,k}	polímero morto de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2

III.4.1. Modelo Matemático

Para a modelagem matemática de reatores de polimerização, é necessário o desenvolvimento das equações de balanço de massa e energia que governam os fenômenos físicos e químicos no reator. Através destas equações é possível calcular as propriedades intrínsecas do polímero e variáveis que indicam o desempenho do reator, como produção de polímero e conversão (Costa, *et. al*, 2006b).

Embiruçu (1998) apresentou correlações para cálculo das propriedades intrínsecas do polímero e as variáveis de desempenho do reator em função das variáveis calculadas no modelo, através das equações dos balanços de massa e energia, para o sistema de reação do processo mostrado anteriormente. A seguir, serão mostradas as correlações para cálculo das propriedades intrínsecas do polímero.

III.4.2. Propriedades Intrínsecas do Polímero

Algumas das equações para prever características intrínsecas do polímero desenvolvidas por Embiruçu (1998), são o MI (Melt Index – índice de fluidez), o SE (Stress Exponent, medida do grau de comportamento não-Newtoniano do polímero fluido) e a densidade do polímero.

Como dito anteriormente, o MI é uma medida da viscosidade e do peso molecular do polímero, sendo inversamente proporcional a este último. Apesar da complexidade da relação entre a DPM e as propriedades de escoamento do polímero, um modelo empírico típico é usado em plantas industriais para predição do MI (Gahleitner et al., 1996; Embiruçu, 1998). Esse modelo está representado pela Eq. III.1 abaixo:

$$MI = \alpha * (M_w)^\beta \quad (\text{III.1})$$

onde α e β são coeficientes determinados por medições de GPC (*Gas Phase Chromatography* – Cromatografia em Fase Gasosa) e M_w é o peso molecular médio mássico do polímero. Foram disponibilizadas pela Braskem (PE3) análises de GPC que permitiram obter uma correlação entre o MI e o peso molecular médio mássico para as diferentes resinas produzidas pela empresa. A equação de ajuste está mostrada abaixo:

$$MI = 1.0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3.7096} \quad (\text{III.2})$$

As constantes apresentam boa concordância com os valores estimados por Embiruçu (1998), de modo que será adotada a correlação apresentada na Eq. III.2.

O SE / SR é uma outra propriedade muito usada para caracterizar o polímero, definida pela Eq. III.3 abaixo:

$$SE = \frac{\log(MI[3p]/MI[p])}{\log 3} \quad (\text{III.3})$$

Na Eq. III.3, p é o peso (carga utilizada no ensaio, equivalente a 2,160g) usado no teste padrão do MI, MI[p] é o valor de MI obtido no teste padrão e MI[3p] é o valor de MI no teste com um peso 3 vezes maior do que aquele utilizado no teste padrão.

O SE é uma medida do comportamento não-Newtoniano do polímero. Assim, um SE igual a 1 indica que o MI[3p] é o triplo do MI[p], indicando que a viscosidade não se alterou quando um peso maior foi aplicado, ou seja, apresentando um comportamento newtoniano. Caso contrário, o polímero é um fluido não-Newtoniano.

O SE também é um indicador da largura da DPM, e um modelo que correlaciona o SE com a polidispersão (PD) pode ser usado. Embiruçu (1998) apresenta o seguinte modelo, dado pela Eq. III.4:

$$SE = \frac{1}{\frac{1}{SE_M} + \left(\frac{1}{SE_m} - \frac{1}{SE_M} \right) * \exp(\beta * PD)} \quad (\text{III.4})$$

onde SE_M é o valor limite do SE quando a polidispersão tende a infinito, sendo igual a 0.8728. SE_m é o valor do SE quando a polidispersão tende a 1, e é igual a 0.0103, e $\beta = -0.048$.

A densidade (?) do polímero sólido é outra propriedade intrínseca muito importante. Ela está diretamente ligada à cristalinidade do polímero que, por sua vez, relaciona-se com o empacotamento das moléculas. Deste modo, as variáveis que afetam este empacotamento irão automaticamente influenciar na densidade.

Embiruçu (1998) propõe o seguinte modelo para a densidade do polímero sólido:

$$\rho = \alpha + \beta * \log(MI) + \gamma * SE + \delta * [CM]^e \quad (III.5)$$

onde $\alpha=0.9424(\text{g/ml})$, $\beta=4.08*10^{-3}(\text{g/ml}) / (\text{g/10min})$, $\gamma=1.094*10^{-2}(\text{g/ml}) / (\% \text{ wt})$ e $\delta=0.4668(\text{g/ml}) / (\% \text{ wt})$ e $[CM]$ é a concentração de monômero.

As ramificações da cadeia formadas pelo comonômero é o principal aspecto que afeta a densidade. A presença destas ramificações dificulta o empacotamento ordenado das cadeias, diminuindo a densidade do polímero. Deste modo, quanto maior a quantidade de comonômero adicionada, menor a densidade do polímero.

O peso molecular é outra variável que afeta a densidade. Cadeias mais curtas resfriam e cristalizam mais uniformemente, resultando em maior densidade. Deste modo, quanto menor o peso molecular, maior o MI e maior a densidade (Pontes, 2005).

A DPM também afeta a densidade, de modo que o SE pode ser relacionado à densidade. Para um dado peso molecular ponderal médio, ou seja, para um dado MI, aumentando-se o SE, a densidade aumenta. Isto ocorre porque, com o alargamento da DPM, tem-se um maior número de cadeias de baixo peso molecular, logo implicando em uma densidade maior.

Como dito anteriormente, as Eq. III.1 à III.5 expressam as propriedades intrínsecas. Deve-se lembrar, portanto, que neste trabalho serão desenvolvidas correlações para predição das propriedades finais dos polímeros fazendo uso das propriedades intrínsecas como variáveis independentes.

III.5. Materiais, Métodos e Dados Experimentais

Nesta seção é feita uma descrição dos grupos de resinas e dos métodos de análises utilizados para obtenção dos dados experimentais das propriedades envolvidas neste estudo.

III.5.1. Descrição dos Grupos de Resinas e das Resinas

Foram utilizadas, para a realização deste trabalho, 46 resinas comerciais, sendo que 14 delas no grupo de resinas de polietileno linear (PEL) com aplicação em filme, 7 no grupo de resinas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com aplicação em filme, 11 resinas de polietileno de alta densidade (PEAD) e 2 resinas de polietileno de baixa

densidade (PEBD), totalizando 13 resinas no grupo de resinas aplicadas na moldagem plástica por injeção, 2 resinas de PEAD, aplicadas na moldagem por extrusão-sopro, 3 resinas de polietileno de baixa densidade (PEBD), aplicadas na moldagem por extrusão sopro e ainda, 7 resinas de polietileno de alta densidade (PEAD) no grupo de resinas aplicadas para rafia, monofilamento e moldagem rotacional (rotomoldagem). Para uma análise experimental mais completa, em alguns casos, experimentos envolvendo diferentes lotes de uma mesma resina foram realizados. As 46 resinas utilizadas para o estudo, foram escolhidas por serem as resinas mais produzidas e de maior demanda na Empresa. Assim, os grupos foram divididos da seguinte maneira:

- *Grupo Filme (PEL)* – grupo de resinas produzidas na planta PEL, e utilizadas para aplicação em filmes de polietileno;
- *Grupo Filme (PEBD)* – grupo de resinas produzidas na planta PEBD, e utilizadas para aplicação em filmes de polietileno;
- *Grupo Injeção* – grupo de resinas destinadas à moldagem plástica por injeção, e utilizadas em diversas aplicações;
- *Grupo Sopro (PEL)* – grupo de resinas produzidas na planta PEL, destinadas à moldagem por extrusão-sopro;
- *Grupo Sopro (PEBD)* – grupo de resinas produzidas na planta PEBD, destinadas à moldagem por extrusão-sopro;
- *Grupo Ráfia-roto* – grupo de resinas produzidas na planta PEL, destinadas à moldagem rotacional, e também resinas voltadas para aplicação de rafia e monofilamento.

Algumas características disponíveis, e de interesse deste trabalho, das resinas utilizadas, constituintes de cada grupo, estão descritas a seguir.

III.5.1.1. Grupo Filme (PEL)

- 1 Resina de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímero de octeno-1, produzida pelo processo solução, para extrusão de filmes planos com excelentes propriedades ópticas e mecânicas. Aditivada com agente de processamento e antioxidante.
- 3 Resinas de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímeros de octeno-1, produzidas pelo processo solução, para extrusão de filmes tubulares com excelentes propriedades mecânicas. Aditivadas com agente de processamento e antioxidante.
- 2 Resinas de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímeros de octeno-1, produzidas pelo processo solução, para extrusão de filmes tubulares, com excelentes propriedades mecânicas. Aditivadas com deslizante, agente antibloqueio, agente de processamento e antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímero de octeno-1, produzida pelo processo solução, para extrusão de filmes planos, com ótimas propriedades mecânicas. Aditivada com antioxidante.
- 2 Resinas de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para extrusão de filmes planos, com ótimas propriedades ópticas e mecânicas. Aditivadas com agente de processamento e antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para extrusão de filmes tubulares, com excelentes propriedades mecânicas. Aditivada com agente antibloqueio, agente de processamento e antioxidante.
- 2 Resinas de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para extrusão de filmes tubulares. Possuem excelentes propriedades mecânicas, principalmente, hot tack. Aditivadas com agente antibloqueio, agente de processamento, antioxidante e deslizante.
- 1 Resina de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímero de buteno-1, sem deslizante, produzida pelo processo solução, para extrusão de filmes

tubulares em mistura com polietilenos. Possui excelentes propriedades mecânicas. Aditivada com antioxidante.

- 1 Resina de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para extrusão de filmes tubulares em mistura com polietilenos. Possui excelentes propriedades mecânicas. Aditivada com agente antibloqueio, antioxidante e deslizante.

III.5.1.2. Grupo Filme (PEBD)

- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com boas características de soldabilidade, propriedades ópticas e resistência mecânica. Aditivada com agente antibloqueio, antiestático, deslizante e antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com elevada resistência mecânica, boa processabilidade, soldabilidade e boa contração. Aditivada com deslizante e antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com elevada resistência mecânica, excelente processabilidade, soldabilidade e contração. Aditivada com antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com excelente processabilidade e soldabilidade em baixas temperaturas. Não contém aditivos.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com excelentes propriedades ópticas e soldabilidade, com propriedades mecânicas bem balanceadas.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Resina com elevada resistência mecânica, especialmente ao impacto, boa processabilidade, elevada resistência às tensões ambientais e boa contração. Aditivada com antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de média densidade (PEMD) – Resina com boas propriedades ópticas e mecânicas. Aditivada com agente deslizante e antioxidante.

III.5.1.3. Grupo Injeção

- 3 Resinas de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Homopolímeros produzidos pelo processo solução, para moldagem por injeção. Com elevada rigidez e resistência ao impacto, associando boa processabilidade e baixo empenamento. Contém aditivo antioxidante e estabilizante à luz.
- 2 Resinas de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para moldagem por injeção. Apresentam elevada fluidez, associando boa rigidez, resistência ao impacto e resistência à quebra sob tensão ambiental (“stress-cracking”). Contém aditivo antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem por injeção. Apresenta superior resistência à quebra sob tensão ambiental (“stress-cracking”) e ao impacto, com balanceamento adequado entre processamento e rigidez. Contém aditivo antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, especialmente desenvolvida para moldagem por injeção em moldes de cavidades múltiplas e ciclo rápido. Apresenta fluidez elevada, associada à boa rigidez e resistência ao impacto. Contém aditivo antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem por injeção. Apresenta excelentes resistências às intempéries e ao impacto, associada à ótima rigidez e ótimas propriedades para processamento.
- 2 Resinas de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para moldagem por injeção. Apresentam fluidez elevada, boa flexibilidade e baixo empenamento. Aditivadas com agente antioxidante ou deslizante.
- 1 Resina de Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem por injeção. Apresenta boa fluidez, ótima flexibilidade, tenacidade e baixo empenamento. Aditivada com antioxidante.

- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Homopolímero com boa processabilidade, alta fluidez e estabilidade dimensional. Não contém aditivos.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Homopolímero com boa processabilidade e média resistência mecânica. Não contém aditivos.

III.5.1.4. Grupo Sopro (PEL)

- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Homopolímero, produzida pelo processo solução, para moldagem por sopro. Apresenta excelente rigidez e resistência ao impacto, associadas à boa resistência à quebra sob tensão ambiental e processabilidade. Contém antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem por sopro. Apresenta excelente resistência à quebra sob tensão ambiental e resistência ao impacto, associadas à boa rigidez e processabilidade. Contém antioxidante.

III.5.1.5. Grupo Sopro (PEBD)

- 2 Resinas de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Homopolímeros com boas propriedades mecânicas, boa resistência às tensões ambientais e, excelente soldabilidade. Não contém aditivos.
- 1 Resina de Polietileno de baixa densidade (PEBD) – Homopolímero com boas propriedades mecânicas, média rigidez e superior resistência à autoclavação. Não contém aditivos.

III.5.1.6. Grupo Ráfia-roto

- 2 Resinas de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para extrusão de estruturas orientadas. As resinas possuem excelente brilho e propriedades mecânicas, associadas à boa maciez e processabilidade. Aditivadas com antioxidante.

- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para extrusão de tubos. Apresenta excelente estabilidade térmica e resistência à quebra sob tensão ambiental, associada a um ótimo processamento. Contém antioxidante.
- 1 Resina de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem rotacional. Apresenta bom balanceamento entre processamento, rigidez e resistência ao impacto. Contém aditivo antioxidante e estabilizante à luz.
- 2 Resinas de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímeros de buteno-1, produzidas pelo processo solução, para moldagem rotacional. Apresentam bom balanceamento entre processabilidade, resistência à quebra sob tensão ambiental e resistência ao impacto. Contém aditivo antioxidante e/ou estabilizante à luz.
- 1 Resina de Polietileno linear de média densidade (PELMD) – Copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem rotacional. Apresenta resistência às intempéries e rigidez elevada, com balanceamento adequado entre processamento e resistência à quebra sob tensão ambiental. Contém aditivação especial de estabilizantes à luz e antioxidante.

Após o estudo das propriedades de relevante importância para as diversas aplicações dos PE's, um trabalho experimental intenso foi realizado para a caracterização das resinas e 27 propriedades, incluindo 3 propriedades intrínsecas e 24 propriedades finais, foram determinadas, possibilitando, desta maneira, o desenvolvimento de modelos para a predição das propriedades de desempenho dos polímeros. As propriedades finais estudadas, para cada grupo de resinas, variam de acordo com a importância de cada propriedade na aplicação final do artefato a ser produzido, dessa forma, os grupos de resinas citados anteriormente não apresentam modelos para as 24 propriedades finais em estudo. Além disso, algumas medidas apresentaram problemas. Os resultados experimentais das análises podem ser encontrados no Apêndice I. O Apêndice I é composto pelas tabelas contendo, separadamente, os dados experimentais das resinas de cada grupo e, ainda, apresenta

uma tabela contendo os dados encontrados para as resinas da literatura, utilizadas para ilustrar a validação de alguns modelos mostrados no Capítulo IV.

Devido à dificuldade para obtenção de resinas da literatura contendo valores experimentais de SE/ SR, o Grupo Injeção, que utiliza apenas o MI e a densidade como variáveis de entrada dos modelos desenvolvidos, foi escolhido para ilustrar a validação dos mesmos. Assim, além das resinas comerciais já citadas, foram utilizadas ainda 6 resinas da literatura desenvolvidas para o segmento de moldagem plástica por injeção. Entre essas resinas estão:

- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Copolímero de buteno-1. Apresenta como principal característica uma excelente processabilidade devido ao seu elevado índice de fluidez, possibilitando assim a obtenção de peças em ciclo rápido. As peças injetadas com essa resina possuem elevada rigidez, boa resistência ao impacto e baixo grau de empenamento.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Homopolímero. As peças injetadas com essa resina possuem, elevada rigidez, excelente resistência ao impacto, boa estabilidade dimensional e ótimo acabamento superficial.
- 2 Resinas de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Por possuírem boa fluidez, apresentam fácil processabilidade e alta produtividade, combinadas com elevada rigidez e dureza. A distribuição estreita de massa molecular dessas resinas resulta em baixa tendência à deformação.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Apresenta uma relação entre fluidez e densidade que resulta em excelentes propriedades mecânicas. Esta resina é aditivada contra a ação da radiação ultravioleta, e pode ser utilizada em contato com alimentos.
- 1 Resina de Polietileno de alta densidade (PEAD) – Combina boa processabilidade e produtividade com alta resistência ao impacto. Esta resina é aditivada contra a ação da radiação ultravioleta e pode ser utilizada em contato com alimentos.

III.5.2. Descrição dos Métodos de Análises Utilizados para Medição das Propriedades

A descrição dos métodos de análises utilizados para medição das propriedades está mostrada a seguir. A caracterização das resinas foi realizada através de métodos de análises baseados nas normas ASTM e ABNT, sendo que esses métodos são adaptados e padronizados pela Empresa fornecedora das resinas. Para os casos em que o acondicionamento foi requerido, os corpos de prova foram mantidos a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5)\%$ de umidade relativa, por tempo mínimo de 40 horas antes do teste.

III.5.2.1. Índice de Fluidez (MI) e “Stress Exponent” (SE) / Razão de Expansão (SR) (Segundo Norma ASTM D-1238-01)

O índice de fluidez (MI) é uma indicação das propriedades de fluxo do polímero a baixas taxas de cisalhamento e o SE / SR é um indicador das propriedades de fluxo a altas taxas de cisalhamento. O MI é função inversa do peso molecular médio do polímero. O SE / SR é uma função da distribuição do peso molecular, sendo que valores baixos de SE / SR indicam distribuição estreita.

O SE é uma propriedade medida para resinas da planta PEL e é definida como a divisão do logaritmo da razão de fluxo pelo logaritmo da razão de peso. É determinada pela medida da taxa de fluxo através do orifício do equipamento medidor do índice de fluidez, a 190°C a dois valores de tensão de cisalhamento, 2160 e 6480g. A taxa de fluxo com 2160g é o índice de fluidez.

O SR é uma propriedade medida para resinas da planta PEBD e é definida como a razão entre a média, em três pontos distintos, do diâmetro do “parison” resfriado e o diâmetro do orifício da matriz do equipamento medidor do índice de fluidez.

A determinação das taxas de fluxo consiste de um registro automático do tempo necessário para extrudar um dado volume de polietileno através de um orifício com peso de 6480g, seguido pelo peso de 2160g. São utilizados os tempos, volume, temperatura e a densidade do polietileno fundido para calcular automaticamente o índice de fluidez e o “stress exponent”. A aparelhagem utilizada foi um Plastômetro de extrusão automático Tinus Olsen com o equipamento para medição de SE / SR.

O método é usado para analisar resina de polietileno com índice de fluidez no range de 0,1 ~200g/10min., SE em resina com MI de 0,1 ~20g/10min., e SR em resina com MI de 0,1 ~2g/10min. Por esse motivo, para o Grupo Injeção e para o Grupo Filme (PEBD), o SE e o SR não foram usados como variáveis de entrada dos modelos, pois essa propriedade não é mensurável para a maior parte das resinas desses grupos.

III.5.2.2. Densidade (Segundo Norma ASTM D-792-00)

Densidade e índice de fluidez são propriedades de grande importância, e devem ser rigorosamente controladas para que se garanta uniformidade no produto.

A densidade de uma placa de polietileno é determinada pela medida de sua massa no ar e sua massa em água destilada, através de um equipamento chamado densímetro. A densidade é calculada usando-se o “Princípio de Arquimedes”, cujo enunciado diz que todo corpo mergulhado em um líquido recebe um empuxo vertical, para cima, igual ao peso do líquido deslocado pelo corpo. Assim, quanto maior for a quantidade de líquido deslocado, maior o empuxo que atua no corpo. O equipamento utilizado foi um Densímetro Toyo seiki, modelo D-1.

III.5.2.3. Propriedades Mecânicas em Tração (Segundo Normas ASTM D-638-02 e ASTM D-882-02 e ABNT – NBR-9622 e NBR-7462)

Este método abrange a determinação das propriedades mecânicas em tração dos plásticos, sob a forma de corpos de prova normalizados, submetidos a testes sob condições definidas de tratamento prévio, temperatura, umidade e velocidade de separação das garras. As propriedades mecânicas variam conforme a preparação do espécime, velocidade, e condições ambientais de teste.

O método consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova padronizado até a sua ruptura, em condições determinadas. O equipamento utilizado foi um Dinamômetro Instron Modelo 5565. Para filme, deve-se cortar 5 tiras de corpos-de-prova com moléculas na direção de fabricação MD (direção da máquina) e 5 tiras com moléculas na direção de fabricação TD (direção transversal à máquina), com 10

mm de largura e 50 mm de comprimento. O corte deve ser feito com bastante cuidado, pois imperfeições nos corpos-de-prova podem influenciar consideravelmente os resultados.

As propriedades mecânicas em tração foram algumas das propriedades que apresentaram problemas nas análises experimentais, o que pode acarretar problemas na construção dos modelos empíricos. O alongamento na ruptura, por exemplo, foi uma das propriedades que apresentou uma larga faixa de variação para alguns grupos de resinas. Provavelmente, isso pode ser justificado tanto por características intrínsecas das resinas analisadas, pelo teor e tipo de comonômero presente nas mesmas (o que interfere no empacotamento das moléculas), como também pelo nível de imprecisão do método utilizado pela Empresa para medição dessa propriedade.

III.5.2.4. Rigidez (Segundo Norma ASTM D-742-02)

No método para a determinação da rigidez, uma extremidade da amostra é fixada em um mandril que gira ao redor do eixo central, enquanto as extremidades soltas, apoiadas em um suporte, são submetidas a uma carga de flexão. Ao mesmo tempo, a carga e o ângulo de flexão são indicados em escalas do aparelho. O aparelho utilizado é do tipo Olsen (viga cantilever).

III.5.2.5. Dureza Shore D (Segundo Norma ASTM D-2240-03)

A dureza Shore é um número relacionado à profundidade de penetração de uma agulha padronizada em um corpo de prova. A dureza é uma propriedade essencial para muitos produtos finais.

O teste é baseado na penetração de uma “agulha”, forçada sobre a amostra, em condições padrão. A resistência à penetração é inversamente proporcional à penetração, sendo também dependente do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material. O aparelho utilizado foi o Durômetro Toyoseiki.

A propriedade de dureza não tem importância considerável para resinas de polietileno de baixa densidade, aplicadas na moldagem por sopro. Assim, essa propriedade não foi medida para o Grupo Sopro (PEBD). Já para as resinas com aplicação em filme, apesar de essa propriedade não apresentar importância considerável nesse campo de

aplicação, as análises para os grupos de resinas Filme (PEL) e Filme (PEBD) foram feitas, visando facilitar as análises qualitativas gerais de correlações realizadas entre as propriedades finais e as propriedades intrínsecas do polietileno.

III.5.2.6. Ponto de Amolecimento Vicat (PV) (Segundo Norma ASTM D-1525-00)

O ponto de amolecimento vicat é indicativo do comportamento da resina em aplicações que exigem exposições a altas temperaturas, nas quais a deformação do material é crítica para a utilização do mesmo.

Este método determina a temperatura na qual ocorre o amolecimento do termoplástico, o qual permite a penetração de uma agulha, sob peso padrão. No ensaio, uma agulha sob carga de 1kg é colocada em contato direto com a amostra e o conjunto é submetido a aquecimento gradativo de 50 ± 5 °C/h, a partir da temperatura ambiente. A temperatura em que a agulha penetra no corpo de prova a uma profundidade de 1 mm é registrada. O equipamento utilizado para determinação do ponto de amolecimento vicat é da Marca Toyoseiki, com capacidade para três corpos de prova.

III.5.2.7. Temperatura de Fusão (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c) e Grau de Cristalinidade (X_c) (Segundo Norma ASTM D-3895-02)

O método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) cobre a determinação das temperaturas de fusão e cristalização e do grau de cristalinidade de substâncias simples e polímeros e, consiste de aquecimento e resfriamento do material em teste, com velocidade e atmosfera controladas. Usou-se o Calorímetro diferencial de varredura, modelo Perkin-Elmer DSC-6.

Quando o polietileno é aquecido a uma temperatura acima de 70°C, a cristalinidade decresce gradualmente, aumentando a porcentagem de partes amorfas. Quando toda a estrutura cristalina é transformada em amorfa, foi atingido o ponto de fusão.

Os pontos de fusão e cristalização são parâmetros importantes na identificação e caracterização de resinas poliméricas, suas misturas e blendas e, na determinação do grau de pureza de materiais. Sabe-se que o polietileno apresenta ramificações, ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento das

cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, já que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do comonômero utilizado.

A temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade são propriedades que podem apresentar problemas na construção dos modelos para as resinas de polietileno de baixa densidade. O PEBD, apesar de ser cristalizável, devido ao longo comprimento das ramificações presentes na sua estrutura, apresenta o problema de que parte das cadeias não consegue se alinhar para permitir a cristalização. Dessa forma, a complexidade da estrutura, no caso de polietileno com longas ramificações, pode resultar na dificuldade para construção dos modelos para essas duas propriedades.

III.5.2.8. Resistência ao Impacto Izod (RI) (Segundo Norma ASTM D-256-02)

Este teste destina-se a determinar a susceptibilidade relativa à fratura, por choque, de materiais plásticos, quando submetidos a um impacto por flexão. Foram utilizados corpos de prova padronizados, de barra retangular, e condicionados segundo normas pré-determinadas. O teste foi realizado na temperatura ambiente.

Após a moldagem, entalhamento e condicionamento, o corpo de prova é fixado firmemente na base do aparelho medidor de impacto, tendo a linha de centro do impacto nivelado com a superfície do suporte. O corpo de prova assim fixado será submetido a um impacto por flexão, na face entalhada, provocado por um pêndulo acoplado a um sistema de medição. O equipamento utilizado foi um aparelho rígido, de percussão pêndula, projetado com centro de percussão na linha do ponto de impacto. O pêndulo cai de uma altura inicial, precisamente calculada, de modo que, quando atingir o corpo de prova, sua velocidade esteja em torno de 3,46 m/s. O sistema de leitura (com precisão de 99%) nunca deverá atuar em uma faixa inferior a 15% nem superior a 85% da energia total do pêndulo.

Para o entalhe do corpo-de-prova, utilizou-se o aparelho de entalhe, Nothing Cutter. O entalhamento é efetuado no sentido de concentrar tensões. Sabe-se que a concentração de tensões dá-se em cantos vivos, assim, quanto menor for o raio de curvatura, menor a energia necessária para rompê-lo, devido a uma maior concentração de

tensões. A ferramenta de corte deverá ter um ângulo de saída entre 15° e 20°, raio de curvatura de $0,25 \pm 0,05$ mm e ângulo de entalhe de $45^\circ \pm 1^\circ$, de forma a usinar um perfil com geometria e dimensões básicas. A velocidade linear usada para a ponta do corte deve ser de 1,5 a 3,8 m/s.

A resistência ao impacto Izod só foi modelada para as resinas do Grupo Injeção, em função da importância dessa propriedade para as resinas aplicadas na moldagem plástica por injeção. Na tabela A-I.8 (Apêndice I), algumas resinas não apresentam valor para essa propriedade, por serem mais flexíveis, e apresentarem alto valor de energia absorvida no impacto, sendo assim muito resistentes, não apresentando rompimento no ensaio.

III.5.2.9. Resistência ao Impacto pela Queda Livre de um Dardo (RID) (Segundo Norma ASTM D-1709-01)

Este método cobre a determinação da carga necessária para romper um filme de polietileno, sob impacto de um dardo em queda livre. O resultado é expresso em termos de peso do dardo, que caindo de uma altura especificada, rompe 50% dos corpos de prova. Este valor de 50% é obtido a partir de um gráfico. O método utiliza dardo semi-esférico e altura de 66 ou 150 cm. Os valores obtidos são altamente dependentes do método de processamento do filme, e do tipo de resina de polietileno usada. A resistência ao impacto deve ser alta para determinadas aplicações, tais como embalagens industriais e lonas. O equipamento utilizado foi um aparelho para teste de resistência ao impacto de um dardo, segundo ASTM D-1709-01.

III.5.2.10. Caracterização Reológica (Segundo Norma ASTM D-3835)

A reologia estuda as propriedades e o comportamento dos corpos deformáveis. Este comportamento está diretamente relacionado com o processo de transformação. No caso dos polímeros, o comportamento é chamado de pseudoplástico, no qual a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento para uma dada temperatura. Os principais fatores que afetam a pseudoplasticidade de polímeros fundidos são a temperatura, o peso

molecular e a distribuição de peso molecular. A reologia é de fundamental importância para que se possam prever condições ideais de processamento e controle de qualidade.

No presente trabalho, utilizou-se a reometria capilar para caracterização reológica de um polímero, em especial para medidas da propriedade de inchamento do fundido. Nesta técnica, o material avaliado é empacotado dentro do barril de extrusão, sua temperatura entra em equilíbrio, e o mesmo é forçado através de um capilar, sob uma velocidade constante. Utilizou-se um Reômetro Instron.

A propriedade de inchamento do fundido só foi medida para as resinas do Grupo Sopro (PEL). Também se tentou medir essa propriedade para resinas do Grupo Sopro (PEBD), mas algumas dificuldades foram encontradas com o equipamento, o que inviabilizou a obtenção desses dados.

III.5.2.11. Resistência à Propagação do Rasgo (RR) (Segundo Norma ASTM D-1922-03)

Este método cobre a determinação de resistência ao rasgo, em aparelho tipo Elmendorf, para filmes plásticos e/ou materiais não rígidos.

A força, em gramas, necessária para propagar um rasgo através do filme, é medida por um pêndulo que oscila em arco, rasgando a amostra a partir de um corte previamente feito. A amostra é presa no pêndulo e na parte fixa do aparelho. A perda em energia pelo pêndulo é indicada por um ponteiro. A indicação da escala é uma função da força necessária para rasgar a amostra. Essa propriedade varia com a direção de orientação das moléculas do filme (MD e TD), especialmente para filmes processados com matriz plana, devido à predominante orientação das moléculas na direção da máquina. O aparelho utilizado foi um aparelho de rasgo tipo Elmendorf, com range de medida de 0 – 1600 g e 0 – 3200 g, segundo ASTM D-689-03.

III.5.2.12. Brilho em Filmes (Segundo Norma ASTM D-2457-97)

Este método cobre a determinação de brilho em filmes plásticos, opacos ou transparentes. O método baseia-se na medida da luz, especular e dispersa, refletida, quando esta incide sobre a amostra num ângulo pré-determinado (ângulo entre o reflexo luminoso da superfície plana do filme, ou produto moldado, e a perpendicular). O ângulo de 60° é

recomendado para filmes com baixo brilho, 20° para filmes com alto brilho e 45° para filmes com brilho baixo a intermediário. No caso em estudo, o ângulo utilizado foi de 45°. Quanto maior o teor de extraíveis (baixos polímeros), pior o bloqueio e maior o brilho. O medidor de brilho utilizado é da marca BYK – GARDNER Micro – gloss 45°.

III.5.2.13. Opacidade e Claridade (Segundo Norma ASTM D-1003-00)

Os resultados de opacidade e claridade estão ligados às características da resina e às condições do processo de transformação a que essa resina foi submetida. Os resultados de opacidade e claridade são mais homogêneos à medida que se evitam filmes com superfícies heterogêneas e com defeitos internos, pois esses fatores podem contribuir para difusão ou desvio da luz. Essas propriedades são importantes para fins de controle de qualidade e aplicação da resina.

Esse método cobre a determinação da medida de luz dispersa, quando a mesma passa através de um filme transparente. As leituras desta medida são exibidas digitalmente em sua tela. O teste baseia-se na medida das propriedades de transmissão e dispersão da luz. O resultado é expresso em % de opacidade e % de claridade. Foi utilizado um Medidor de opacidade, com esfera de integração, Opacímetro Haze – Gard Plus, Modelo 4725.

III.5.2.14. Coeficiente de Fricção Dinâmico (COF) (Segundo Norma ASTM D-1894-01)

Este método cobre a determinação do coeficiente de fricção dinâmico, em filmes de plástico, através de um Dinamômetro, nas condições especificadas para o teste. O método baseia-se na capacidade de um filme deslizar sobre o outro, sendo um preso à superfície plana, fixa e polida (“mesa de prova”), e o outro preso à uma superfície plana emborrachada (móvel ou “carrinho”). O resultado é lido diretamente no indicador do aparelho e, valores baixos refletem alta capacidade de deslizamento. Valores altos indicam deslizamento deficiente, e o filme possui assim um alto fator de fricção.

Geralmente, resinas de uso geral são aditivadas com agente deslizante, visando um bom deslizamento do filme. No polímero, depois de algum tempo de extrudado, o aditivo migra à superfície do filme, na proporção da sua concentração.

Em seguida, após a realização dos experimentos envolvendo as diversas propriedades estudadas, foram feitos o tratamento dos dados e o desenvolvimento dos modelos empíricos. Estes foram tratados estatisticamente através do software STATISTICA.

III.6. Conclusões

Uma grande variedade de resinas de polietileno foi utilizada, as quais foram divididas em grupos, de acordo com as aplicações a que se destinam. Um trabalho experimental intenso foi realizado para a caracterização dessas resinas, e muitas propriedades foram determinadas, possibilitando desta maneira a construção dos modelos para predição das propriedades finais.

Algumas medidas apresentaram problemas, com uma larga faixa de variação, como foi o caso do alongamento na ruptura. Além disso, algumas propriedades não foram determinadas para todos os grupos de resinas, levando-se em consideração que as mesmas não apresentam importância significativa, como propriedade final, em todas as aplicações.

No próximo capítulo são apresentados os modelos correlacionando as propriedades finais com as propriedades intrínsecas das resinas envolvidas neste estudo. Após a explanação dos modelos, uma análise geral das correlações entre as diversas variáveis é apresentada.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV. Desenvolvimento dos Modelos Empíricos

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo são propostos modelos para as propriedades finais em estudo, correlacionando-as com propriedades intrínsecas das resinas. Uma análise geral das correlações entre as diversas variáveis (envolvidas nos modelos) é apresentada. Em geral, os modelos apresentaram bons resultados, indicando que podem ser usados para a predição das propriedades de desempenho dos polímeros.

IV.1. Introdução

O coeficiente de correlação mede o grau de correlação linear existente entre duas variáveis. Este coeficiente, normalmente representado pela letra “r”, assume apenas valores entre -1 e 1.

- $r = 1$ significa uma correlação perfeita e positiva entre as variáveis;
- $r = -1$ significa uma correlação negativa perfeita entre as variáveis;
- $r = 0$ significa que as variáveis não dependem linearmente uma da outra.

Para um modelo linear, podemos estabelecer uma relação entre a percentagem de variação explicada (ou coeficiente de determinação), R^2 e o coeficiente de correlação $r(x,y)$, tal como mostrado na Eq. IV.1.

$$R^2 = r^2(x, y) \tag{IV.1}$$

onde x e y são variáveis aleatórias.

A igualdade da Eq. IV.1 mostra que, quando adotamos o modelo: $y_i = a + bxi + e_i$, onde e_i é o erro aleatório, a percentagem de variação explicada pela regressão é também uma medida da associação linear entre x e y . Pode-se demonstrar, portanto, que em

qualquer circunstância para qualquer regressão linear com qualquer número de variáveis, R é o coeficiente de correlação entre as respostas observadas e os valores previstos pelo modelo ajustado:

$$R = r(y, Y) \quad (\text{IV.2})$$

onde y é a resposta observada e Y é o valor previsto.

Esta relação é legítima, pois tanto os valores observados quanto os valores previstos são variáveis aleatórias. O valor de R , que é chamado de **coeficiente de correlação múltipla**, nunca é negativo. Ele é o maior valor da correlação que uma combinação linear das variáveis independentes, na forma especificada pelo modelo, pode ter com os valores de y observados (Barros Neto, 2003).

A análise estatística das correlações entre as variáveis envolvidas nos modelos é muito importante, pois, através dos coeficientes de correlação entre as mesmas é possível identificar as variáveis que são independentes e também aquelas que exercem maior influência sobre uma outra variável qualquer. Porém, a análise dessa interdependência entre as variáveis não deve ser feita apenas através dos coeficientes de correlação, já que erros experimentais e determinadas características inerentes dos produtos podem interferir nos resultados, gerando correlações enganosas para algumas propriedades.

Geralmente considera-se que, se um fator de correlação é igual ou superior a 0,5 entre duas variáveis, significa que existe uma relação de dependência entre elas. Deste modo, pode-se escolher apenas uma das duas para ser usada como variável de entrada do modelo. Se o fator entre uma variável de entrada e uma de saída é igual ou superior a 0,9, significa que a variável de saída é fortemente influenciada por aquela variável de entrada.

É possível observar também como se correlacionam as variáveis dependentes entre si. Se duas delas estão bem correlacionadas, significa que é possível prever uma a partir do valor da outra. Assim, certas propriedades finais podem ser previstas a partir de uma outra propriedade final, caso o coeficiente de correlação entre elas seja bom.

IV.2. Matrizes de Correlação

O programa STATISTICA foi utilizado para a análise das correlações entre as variáveis e para o desenvolvimento dos modelos. O índice de confiança ou de importância estatística (p) de um resultado (fator de correlação ou parâmetro) é uma medida estimada do quanto ele é verdadeiro, ou seja, do quanto ele é representativo da população. Assim, o valor numérico de “ p ” representa um índice decrescente da confiabilidade de um resultado, isto é, quanto maior o valor de “ p ”, menor é a probabilidade de que a relação observada entre as variáveis em uma amostra seja aquela que existe entre as respectivas variáveis na população correspondente. Para a maioria das equações, o valor máximo de “ p ” adotado foi o valor padrão utilizado pelo STATISTICA, que é 0,05, o que significa que a probabilidade de o valor calculado para o fator de correlação (ou para o parâmetro) se repetir em outros experimentos (outro conjunto de dados) é maior ou igual a 95%. No entanto, no caso específico de algumas propriedades, adotou-se o valor de “ p ” maior que 0,05, para uma ou mais variáveis independentes da equação, considerando-se bom o coeficiente de correlação múltipla do modelo. Além disso, para a construção dos modelos, levou-se principalmente em consideração, o comportamento da correlação observado entre a variável de saída (propriedade final) e as variáveis de entrada (propriedades intrínsecas) escolhidas para as equações, ou seja, as dependências funcionais existentes entre as variáveis.

As tabelas com os fatores de correlação entre as variáveis, para cada grupo de resinas, podem ser encontradas no Apêndice II. As correlações são significativas com 95% de confiança. Nas tabelas do Apêndice II, são apresentadas as correlações entre as diversas propriedades estudadas para cada grupo de resinas, e não somente as correlações entre as propriedades finais estudadas e as propriedades intrínsecas usadas como variáveis independentes nos modelos. Isto foi feito porque a tabela completa das correlações indica quais propriedades finais podem ser previstas a partir dos valores de outras propriedades finais.

As dependências funcionais dos fatores de correlação, entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída dos modelos, são semelhantes para todos os grupos de resinas, sendo que o Grupo Filme (PEL) apresentou alguns fatores de correlação com comportamento contrário ao esperado, quando comparado com os outros grupos de resinas. Provavelmente, isso ocorre porque nesse grupo estão presentes mais de um tipo de copolímero, ou seja,

copolímeros com diferentes tipos de comonômeros nas suas estruturas. Além disso, pode-se encontrar também uma variedade maior de aditivos nas resinas desse grupo. Deve-se, portanto, levar em consideração que parâmetros estruturais do polímero, além de cristalinidade e massa molecular, tais como: presença de grupos polares, copolimerização, ligações cruzadas, etc., podem alterar drasticamente o comportamento mecânico do mesmo. Além disso, parâmetros externos, tais como a presença de plastificante, elastômero, monômero residual, fibras, etc., também afetam o comportamento mecânico do composto. Assim, é interessante que seja feito um estudo mais profundo, visando um maior conhecimento da influência do teor e tipo de comonômero nestas resinas, além da influência dos aditivos, nas propriedades finais, estudo este que está além do escopo deste trabalho. Deve-se considerar ainda que, alguns resultados podem apresentar discrepâncias devido às variações de peso molecular das resinas, como consequência do processamento, já que alguns resultados experimentais (como é o caso das propriedades específicas das resinas aplicadas na indústria de embalagens plásticas flexíveis) são obtidos após o processamento das mesmas.

IV.3. Modelos Empíricos

Para a construção dos modelos empíricos, como dito anteriormente, foram utilizadas resinas produzidas pela Braskem (PE3), indústria petroquímica na qual estão implantadas duas unidades de fabricação: uma unidade para fabricação de polietileno de alta densidade e polietileno linear de média e baixa densidade (planta PEL), e uma outra unidade para fabricação de resinas de polietileno de baixa densidade (planta PEBD). Os resultados experimentais obtidos para essas resinas estão mostrados no Apêndice I. Inicialmente, as resinas foram divididas em grupos, de acordo com os tipos e aplicações do polietileno, visando a obtenção de modelos com ótimos coeficientes de correlação. Em seguida, foram construídos modelos empíricos correlacionando propriedades finais com propriedades intrínsecas, tendo como variáveis independentes, índice de fluidez (MI), SE / SR e densidade. Para os grupos Filme (PEBD) e Injeção, apenas o MI e a densidade foram usadas como variáveis independentes, pois o SE não é uma propriedade mensurável pra a maior parte das resinas destes grupos.

As equações de correlação obtidas e os coeficientes de correlação múltipla (R) das mesmas estão apresentadas nas Seções IV.3.1 à IV.3.6. Os índices de confiança ou de importância estatística “p”, para cada um dos parâmetros das variáveis independentes das equações, de cada um dos grupos de resinas, podem ser encontradas no Apêndice III. Pode-se observar que não foi possível obter modelos, com bons coeficientes de correlação múltipla, para algumas propriedades finais de alguns grupos de resinas. No entanto, através de um estudo mais aprofundado envolvendo a influência de aditivos, do tipo e teor de comonomero, além do tamanho dos cristais e da distância entre os mesmos (morfologia e estrutura cristalina do polímero), pode-se ainda fazer um esforço visando o aumento dos coeficientes de correlação múltipla de alguns modelos mostrados aqui. Porém, como já mencionado, os modelos foram construídos levando-se em consideração que as variáveis independentes utilizadas nos mesmos exercem efeitos significativos nas propriedades finais estudadas, além de serem muito usadas e facilmente mensuráveis na indústria. Assim, os modelos são apresentados considerando-se que as dependências funcionais, entre a variável de saída e a(s) variável(is) de entrada estão corretas e, o índice de importância estatística “p” é representativo da população, na maioria dos casos, para 95% de confiança.

IV.3.1. Equações para o Grupo Filme (PEL)

As equações para o Grupo Filme (PEL) estão mostradas nas Eq. IV.3 à IV.16. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV.1.

$$\sigma_u = -0,480545 * MI + 0,647984 \quad (IV.3)$$

$$\sigma_e = 1,419660 * \rho - 0,491107 \quad (IV.4)$$

$$RIGIDEZ = 0,54074 * MI + 0,24595 * SE + 1,24398 * \rho - 1,23798 * MI * SE - 0,46758 \quad (IV.5)$$

$$DUREZA = 1,1216160 * \rho - 0,218757 \quad (IV.6)$$

$$PV = -0,262937 * MI + 1,582808 * \rho - 0,271632 \quad (IV.7)$$

$$Tm = -0,276052 * MI - 0,650592 * SE + 1,333201 * \rho - 0,066323 \quad (IV.8)$$

$$Tc = -0,406382 * MI - 0,419080 * SE + 1,323616 * \rho + 0,067878 \quad (IV.9)$$

$$Xc = 0,503620 * SE + 1,462043 * \rho - 0,496297 \quad (IV.10)$$

$$RID = -0,651009 * MI - 0,898365 * SE - 0,573513 * \rho + 1,245210 \quad (IV.11)$$

$$\sigma_e(MD) = 1,656796 * \rho - 0,457591 \quad (IV.12)$$

$$\sigma_e(TD) = 1,599683 * \rho - 0,491351 \quad (IV.13)$$

$$BRILHO = -0,243752 * \ln(MI) - 0,17029 \quad (IV.14)$$

$$OPACIDADE = 1,064350 * \rho - 0,1123454 \quad (IV.15)$$

$$CLARIDADE = -0,177179 * \ln(MI) + 0,286888 \quad (IV.16)$$

Tabela IV. 1 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Filme (PEL)

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (σ_u)	0,563
Limite de escoamento (σ_e)	0,983
Rigidez	0,994
Dureza	0,966
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,957
Temperatura de fusão (Tm)	0,909
Temperatura de cristalização (Tc)	0,806
Grau de cristalinidade (Xc)	0,833
Resistência ao impacto dardo (RID)	0,759
Limite de escoamento MD (σ_e (MD))	0,953
Limite de escoamento TD (σ_e (TD))	0,962
Brilho	0,858
Opacidade	0,576
Claridade	0,775

IV.3.2. Equações para o Grupo Filme (PEBD)

As equações para o Grupo Filme (PEBD) estão mostradas nas Eq. IV.17 à IV.34. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV. 2.

$$\sigma_u = -0,176352 * \ln(MI) + 0,190533 \quad (IV.17)$$

$$\sigma_e = 1,327764 * \rho - 0,389353 \quad (IV.18)$$

$$AR = -0,63435 * MI - 1,43731 * \rho + 1,75388 \quad (IV.19)$$

$$RIGIDEZ = 0,27123 * MI + 2,02570 * \rho - 1,04289 \quad (IV.20)$$

$$DUREZA = 1,17151 * \rho - 1,16298 * MI * \rho + 0,10721 \quad (IV.21)$$

$$PV = -0,121312 * \ln(MI) + 0,373701 * \rho - 0,007840 \quad (IV.22)$$

$$Tm = -0,205253 * MI + 1,202995 * \rho - 0,172340 \quad (IV.23)$$

$$Tc = -0,023585 * \ln(MI) + 1,439193 * \rho - 0,530268 \quad (IV.24)$$

$$RID = -0,177880 * \ln(MI) - 0,005153 \quad (IV.25)$$

$$\sigma_u(MD) = -0,798006 * MI + 0,836610 \quad (IV.26)$$

$$\sigma_u(TD) = -0,906179 * MI + 0,934752 \quad (IV.27)$$

$$\sigma_e(MD) = 1,396650 * \rho - 0,405464 \quad (IV.28)$$

$$\sigma_e(TD) = 1,689987 * \rho - 0,693057 \quad (IV.29)$$

$$RR(MD) = -7,3118 * \ln(MI) - 10,7873 * \rho + 7,5181 * \ln(MI * \rho) + 11,4837 \quad (IV.30)$$

$$RR(TD) = -7,3740 * \ln(MI) - 11,4064 * \rho + 7,5679 * \ln(MI * \rho) + 11,8610 \quad (IV.31)$$

$$BRILHO = 0,37926 * \ln(MI) - 0,58124 * \rho - 3,61556 * MI * \rho + 2,12979 \quad (IV.32)$$

$$OPACIDADE = 11,4019 * MI + 9,5937 * \rho - 25,4116 * MI * \rho - 4,4465 \quad (IV.33)$$

$$CLARIDADE = -7,60296 * MI - 6,19572 * \rho + 17,72757 * MI * \rho + 3,62693 \quad (IV.34)$$

Tabela IV. 2 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Filme (PEBD)

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (s_u)	0,960
Limite de escoamento (s_e)	0,883
Alongamento na ruptura (AR)	0,952
Rigidez	0,988
Dureza	0,783
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,961
Temperatura de fusão (T_m)	0,987
Temperatura de cristalização (T_c)	0,933
Resistência ao impacto dardo (RID)	0,912
Limite de resistência à tração MD (s_u (MD))	0,863
Limite de resistência à tração TD (s_u (TD))	0,919
Limite de escoamento MD (s_e (MD))	0,964
Limite de escoamento TD (s_e (TD))	0,991
Resistência ao rasgo MD (RR(MD))	0,952
Resistência ao rasgo TD (RR(TD))	0,928
Brilho	0,967
Opacidade	0,974
Clareza	0,928

IV.3.3. Equações para o Grupo Injeção

As equações para o Grupo Injeção estão mostradas nas Eq. IV.35 à IV.44. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV. 3.

$$\sigma_u = -0,080879 * \ln(MI) + 0,587494 * \rho - 0,304551 * MI * \rho - 0,079653 \quad (IV.35)$$

$$\sigma_e = 13,22961 * \rho - 1,65495 \quad (IV.36)$$

$$AR = -0,810032 * MI + 0,505505 * \rho + 0,446983 \quad (IV.37)$$

$$RIGIDEZ = 1,237417 * \rho - 0,074494 \quad (IV.38)$$

$$DUREZA = 1,097995 * \rho + 0,029724 \quad (IV.39)$$

$$PV = -0,070876 * MI + 0,441700 * \rho - 0,030225 \quad (IV.40)$$

$$Tm = 1,005198 * \rho + 0,160989 \quad (IV.41)$$

$$Tc = 0,858845 * \rho + 0,239849 \quad (IV.42)$$

$$Xc = 1,118922 * \rho + 0,022485 \quad (IV.43)$$

$$RI = -0,37229 * MI - 1,23377 * \rho + 1,37656 \quad (IV.44)$$

Tabela IV. 3 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Injeção

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (s_u)	0,990
Limite de escoamento (s_e)	0,983
Alongamento na ruptura (AR)	0,929
Rigidez	0,950
Dureza	0,952
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,988
Temperatura de fusão (Tm)	0,918
Temperatura de cristalização (Tc)	0,858
Grau de cristalinidade (Xc)	0,940
Resistência ao impacto Izod (RI)	0,790

IV.3.4. Equações para o Grupo Sopro (PEL)

As equações para o Grupo Sopro (PEL) estão mostradas nas Eq. IV.45 à IV.54. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV.4.

$$\sigma_u = -0,36252 * \ln(MI) - 1,29505 * SE + 0,23085 \quad (IV.45)$$

$$\sigma_e = 1,307163 * \rho - 0,074774 \quad (IV.46)$$

$$AR = -0,659070 * SE + 1,577150 * \rho + 0,054269 \quad (IV.47)$$

$$RIGIDEZ = 1,340103 * \rho - 0,097179 \quad (IV.48)$$

$$DUREZA = -0,310667 * MI + 0,777704 * \rho + 0,285956 \quad (IV.49)$$

$$PV = -0,570782 * MI - 0,224171 * SE + 0,847103 * \rho + 0,586002 \quad (IV.50)$$

$$Tm = -0,144649 * MI - 0,176057 * SE + 1,397129 * \rho - 0,020285 \quad (IV.51)$$

$$Tc = -0,630618 * MI - 0,092877 * SE + 0,708975 * \rho + 0,555759 \quad (IV.52)$$

$$Xc = 1,68525 * SE + 2,57003 * \rho - 3,70428 * SE * \rho - 0,37294 \quad (IV.53)$$

$$MS = 0,738039 * SE - 0,865101 * \rho + 0,517934 \quad (IV.54)$$

Tabela IV. 4 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Sopro (PEL)

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (σ_u)	0,814
Limite de escoamento (σ_e)	0,987
Alongamento na ruptura (AR)	0,772
Rigidez	0,994
Dureza	0,964
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,980
Temperatura de fusão (T_m)	0,973
Temperatura de cristalização (T_c)	0,971
Grau de cristalinidade (X_c)	0,984
Inchamento do fundido (MS)	0,905

IV.3.5. Equações para o Grupo Sopro (PEBD)

As equações para o Grupo Sopro (PEBD) estão mostradas nas Eq. IV.55 à IV.61. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV. 5.

$$\sigma_u = -0,562064 * SE + 0,851243 \quad (IV.55)$$

$$\sigma_e = 0,178586 * SE + 0,953240 * \rho - 0,124024 \quad (IV.56)$$

$$AR = -0,683127 * MI - 0,750954 * SE - 0,951672 * \rho + 1,673187 \quad (IV.57)$$

$$RIGIDEZ = 1,061986 * \rho - 0,040801 \quad (IV.58)$$

$$PV = 1,042660 * \rho - 0,046153 \quad (IV.59)$$

$$T_m = -0,354558 * SE + 0,798045 * \rho + 0,266531 \quad (IV.60)$$

$$T_c = -0,162254 * SE + 0,951308 * \rho + 0,079553 \quad (IV.61)$$

Tabela IV. 5 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Sopro (PEBD)

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (σ_u)	0,683
Limite de escoamento (σ_e)	0,980
Alongamento na ruptura (AR)	0,623
Rigidez	0,989
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,993
Temperatura de fusão (T_m)	0,995
Temperatura de cristalização (T_c)	0,993

IV.3.6. Equações para o Grupo Ráfia-roto

As equações para o Grupo Ráfia-roto estão mostradas nas Eq. IV.62 à IV.70. Os coeficientes de correlação múltipla dos modelos encontrados para as propriedades finais desse grupo de resinas estão apresentados na Tabela IV. 6.

$$\sigma_u = -0,15278 * \ln(MI) - 1,44621 * SE + 1,57549 * \rho + 0,03978 \quad (IV.62)$$

$$\sigma_e = 1,259959 * \rho - 0,067498 \quad (IV.63)$$

$$AR = -0,942968 * SE + 1,766616 * \rho + 0,135637 \quad (IV.64)$$

$$RIGIDEZ = 1,312698 * \rho - 0,091070 \quad (IV.65)$$

$$DUREZA = -0,327651 * MI + 0,662387 * \rho + 0,317091 \quad (IV.66)$$

$$PV = -0,528957 * MI + 0,747219 * \rho + 0,543494 \quad (IV.67)$$

$$T_m = -0,216525 * MI - 0,188412 * SE + 1,238392 * \rho + 0,057964 \quad (IV.68)$$

$$T_c = -0,561646 * MI - 0,128246 * SE + 0,868931 * \rho + 0,485746 \quad (IV.69)$$

$$X_c = 1,75805 * SE + 2,72908 * \rho - 4,11114 * SE * \rho - 0,40166 \quad (IV.70)$$

Tabela IV. 6 – Coeficientes de correlação para as equações do Grupo Ráfia-roto

Propriedade Final	R
Limite de resistência à tração (s_u)	0,992
Limite de escoamento (s_e)	0,981
Alongamento na ruptura (AR)	0,964
Rigidez	0,992
Dureza	0,950
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,972
Temperatura de fusão (T_m)	0,966
Temperatura de cristalização (T_c)	0,968
Grau de cristalinidade (X_c)	0,994

A substituição das Equações III.2., III.3 ou III.4, e III.5, nas Equações IV.3 à IV.70, torna possível correlacionar as propriedades finais das resinas com o peso molecular médio mássico (M_w), com a concentração de monômero [CM] e, em alguns casos, com a PD das mesmas. Essas medidas também podem ser obtidas com certa facilidade na indústria, gerando modelos de fácil implementação e interesse prático. As correlações obtidas através destes procedimentos estão apresentadas no Apêndice IV.

IV.4. Ajuste dos Modelos aos Dados Experimentais

Após a construção dos modelos, foi feita uma análise dos erros obtidos entre os valores experimentais das propriedades finais e os valores das propriedades calculados através dos modelos. Para ilustrar essa comparação, os gráficos para as propriedades finais das resinas do Grupo Ráfia-roto, mostrados da Figura IV. 1 à Figura IV. 9, fornecem uma idéia sobre o ajuste dos modelos aos dados experimentais. Essa análise foi feita também para os outros grupos de resinas, porém, para não se tornar repetitivo, não foi apresentada neste trabalho.

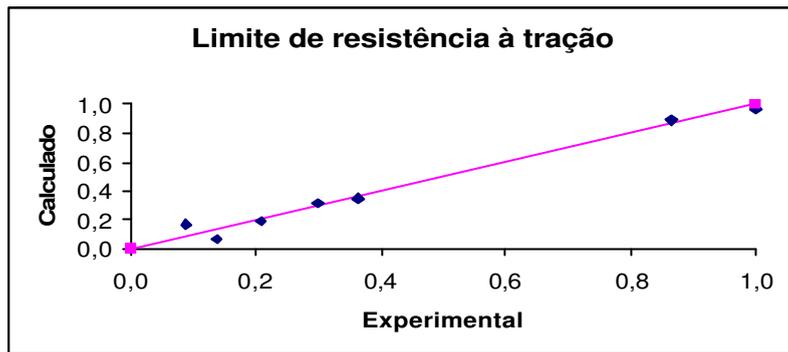


Figura IV. 1 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Limite de resistência à tração.

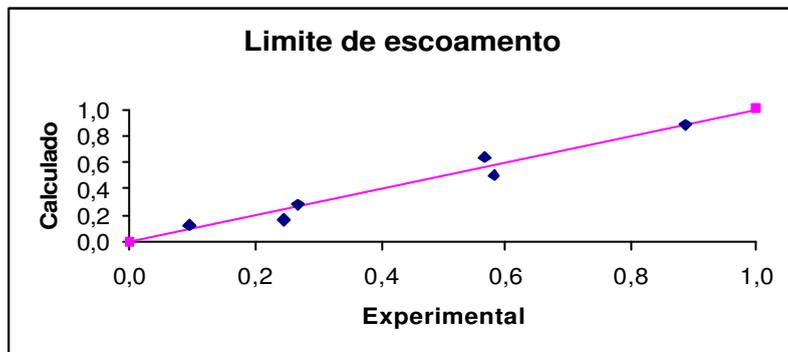


Figura IV. 2 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Limite de escoamento.

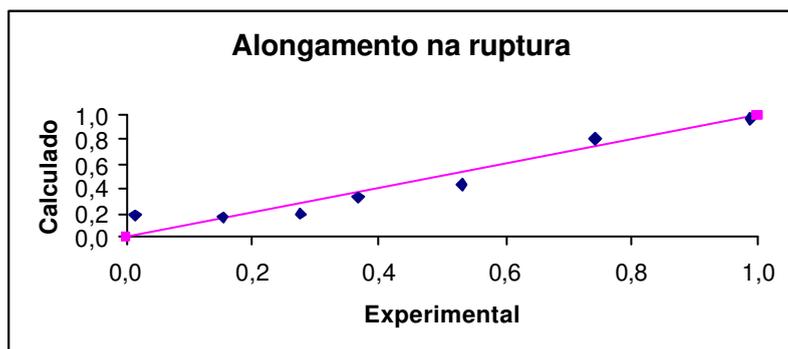


Figura IV. 3 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Alongamento na ruptura.

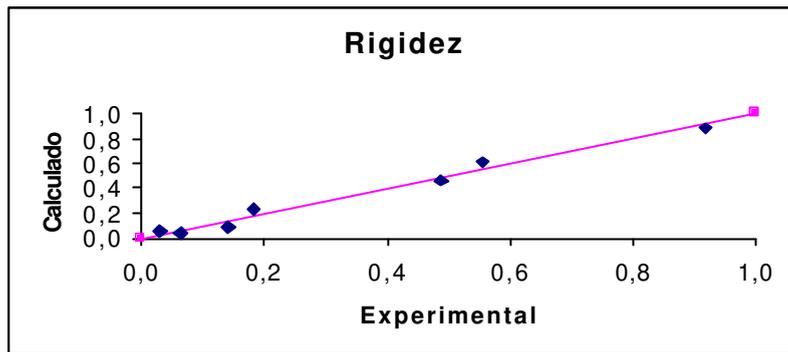


Figura IV. 4 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Rigidez.

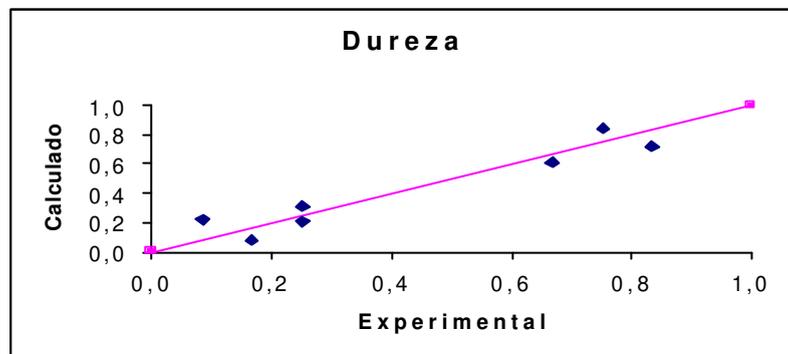


Figura IV. 5 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Dureza .

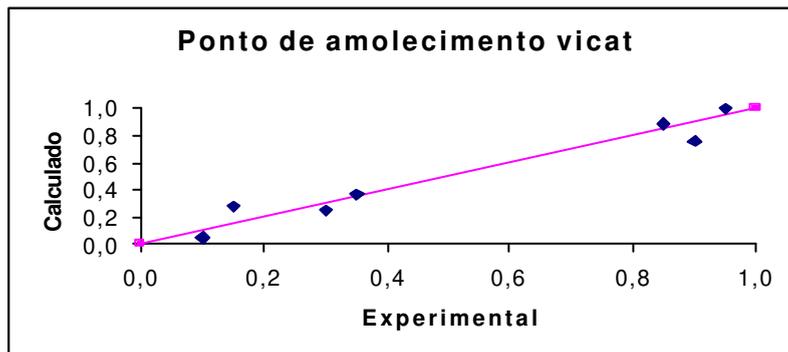


Figura IV. 6 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Ponto de amolecimento vicat.

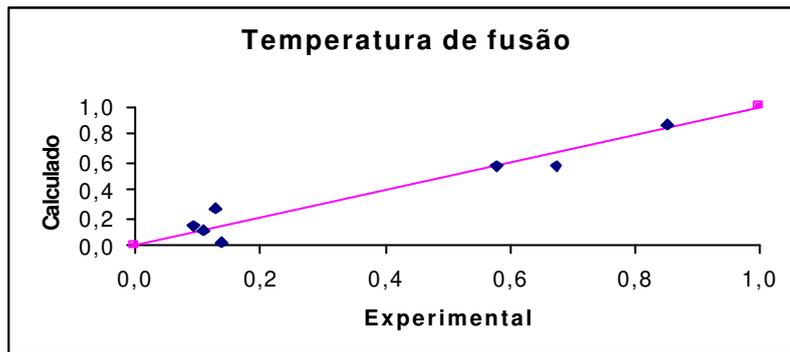


Figura IV. 7 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Temperatura de fusão.

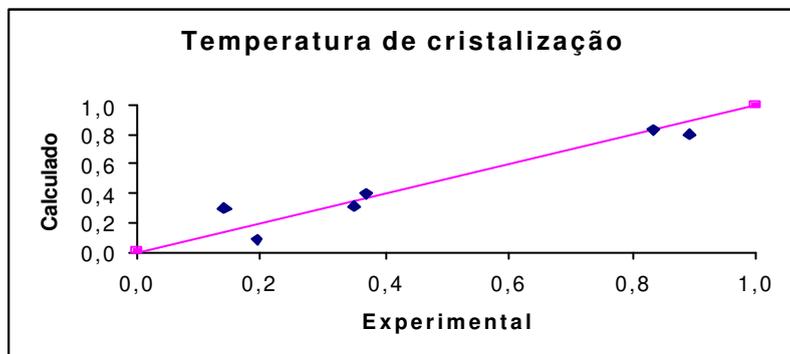


Figura IV. 8 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Temperatura de cristalização.

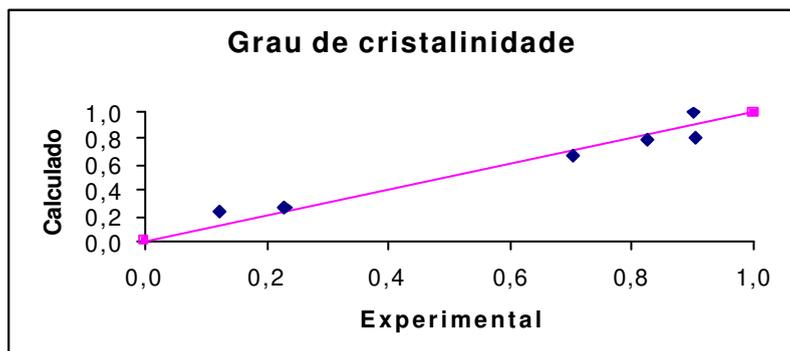


Figura IV. 9 – Ajuste do modelo aos dados experimentais para Grau de cristalinidade.

Observando-se os gráficos das Figuras IV.1 à IV.9, pode-se perceber que os resultados obtidos através dos modelos se ajustam bem aos dados experimentais, indicando que os modelos podem ser utilizados para predição das propriedades de desempenho dos polímeros.

IV.5. Correlações Qualitativas entre as Propriedades

Com a construção dos modelos empíricos, foi possível a realização de uma análise do comportamento geral das propriedades finais das resinas de polietileno, com relação às propriedades intrínsecas das mesmas, levando-se em consideração as equações para todos os grupos de resinas. As Tabelas IV.7 à IV.10 mostram como as propriedades finais estudadas tendem a variar com o aumento das propriedades intrínsecas utilizadas nos modelos. A Tabela IV. 7 e a Tabela IV.8 mostram propriedades finais para todos os grupos de resinas. A Tabela IV. 9 e a Tabela IV. 10 mostram propriedades finais específicas para os grupos de resinas com aplicação na indústria de embalagens plásticas flexíveis (filme). Abaixo de cada tabela são feitos alguns comentários a respeito das correlações encontradas entre as propriedades.

Tabela IV. 7 – Correlações qualitativas de propriedades mecânicas

Propriedade	Limite de resistência à tração (s _u)	Limite de escoamento (s _e)	Alongamento na ruptura (AR)	Rigidez	Dureza	Resistência ao impacto (RI)
↑MI	Diminui	Diminui levemente	Tende a diminuir	Pode aumentar ou diminuir	Diminui	Diminui
↑SE	Diminui	Pequena influência	Diminui	Pequena influência, tendendo a aumentar	Pequena influência	Diminui
↑Densidade	Tende a aumentar	Aumenta	Aumenta para (PEL), Diminui para (PEBD)	Aumenta	Aumenta	Diminui

Através dos modelos, pôde-se observar que a rigidez, a dureza e o limite de escoamento apresentam correlação forte e positiva com a densidade. Isto ocorre em função de uma maior força de interação entre as moléculas, com o aumento da densidade.

O limite de resistência à tração aumenta com o aumento do peso molecular (redução do MI), pois um maior número de moléculas entre cristalitos “amarram” ainda mais a estrutura do estado agregado. Por outro lado, na faixa usual de massa molecular de muitos polímeros termoplásticos, a massa molecular não tem efeito apreciável sobre o limite de escoamento. Assim, nas equações encontradas para esta propriedade, pode-se observar que o MI está ausente em todas elas, por não ter apresentado parâmetros significativos. Entretanto, através das tabelas de correlações (ver Apêndice II), pode-se observar que, para todos os grupos de resinas, com exceção do Grupo Filme (PEL), o limite de escoamento tende a aumentar com a diminuição do índice de fluidez (aumento do peso molecular). Provavelmente, isto também é devido à grande quantidade de moléculas entre cristalitos com o aumento da massa molecular.

O limite de resistência à tração, em alguns grupos de resinas, apresenta o SE como variável de entrada. Pode-se observar que, em geral, essa propriedade diminui com o alargamento da distribuição de peso molecular. Provavelmente, isso é explicado em função de uma estrutura mais homogênea do polímero, quando há uma DPM mais estreita.

O aumento da densidade também causa um aumento no limite de resistência à tração, pois uma maior densidade acarreta um aumento das forças intermoleculares secundárias, o que eleva a resistência à ruptura do polímero.

A influência do peso molecular na rigidez dependerá da sua relação com o grau de cristalinidade e com o grau de orientação molecular. Por esse motivo, a rigidez pode aumentar ou diminuir com o aumento do índice de fluidez, podendo haver casos em que o MI não é uma variável que exerce efeito significativo nessa propriedade.

A polidispersão, ou qualquer medida que represente diferença de pesos moleculares entre as moléculas (como a relação entre as quantidades de moléculas com peso molecular alto e baixo), pode ser outra variável importante para a rigidez, a depender da faixa de valor utilizada. Como visto anteriormente, uma distribuição larga de peso molecular favorece a rigidez (Flood e Nulf, 1990) pois, a presença simultânea de moléculas pequenas e moléculas grandes aumenta a orientação molecular porque as moléculas

pequenas facilitam o deslizamento das moléculas grandes (que se orientam mais) entre si (Manrich, 1998a; 1998b), aumentando o grau de orientação. Além disso, cristalizam-se rapidamente, aumentando também o grau de cristalinidade. Moléculas grandes também servem como núcleos que provocam o início da cristalização. Entretanto, para os dados usados na modelagem dos diversos grupos de resinas, a faixa de variação do SE, que dá uma idéia da polidispersão, não provocou uma influência significativa na rigidez, na dureza e no limite de escoamento da maior parte dos grupos de resinas.

Apesar de não terem ocorrido grandes variações na dureza para os diferentes grupos de resinas, pode-se observar que o decréscimo do MI (maior peso molecular) acarreta um aumento nessa propriedade. Além disso, o alargamento da distribuição de peso molecular também tende a provocar um aumento na dureza, provavelmente em função de um maior empacotamento das cadeias. No entanto, nas equações encontradas para a dureza, na faixa de valores utilizada para o SE, esta propriedade intrínseca não exerceu efeito significativo na mesma.

As equações encontradas para a resistência ao impacto Izod e resistência ao impacto dardo mostram que, a resistência ao impacto, de uma forma geral, aumenta com o aumento do peso molecular, a diminuição da polidispersão e a diminuição da cristalinidade. Moléculas maiores apresentam um maior número de nós físicos entre as cadeias, o que aumenta a capacidade de dissipar a energia de impacto. Além disso, um peso molecular maior favorece o aumento da concentração das moléculas de amarração, o que aumenta a resistência. Por outro lado, em determinadas situações, uma polidispersão mais estreita também pode favorecer a resistência ao impacto, pois quanto menor a distribuição de peso molecular, menor o grau de cristalinidade, e maior a energia absorvida no impacto. Assim, essa propriedade diminui com o aumento da densidade.

Não foi possível uma conclusão viável para o alongamento na ruptura, pois os fatores de correlação, entre essa propriedade final e as variáveis intrínsecas utilizadas como variáveis independentes nos modelos, variaram muito entre os grupos de resinas. Provavelmente, isso ocorreu porque os valores experimentais para essa propriedade apresentaram larga faixa de variação, com possíveis erros experimentais. Sendo assim, para uma conclusão precisa, é indicada a repetição destes experimentos ou, até mesmo, a mudança no método de análise utilizado para medição dessa propriedade. No entanto,

através dos modelos encontrados para alguns grupos, pode-se observar que o alongamento na ruptura diminui com o aumento do MI, e com o aumento do SE / SR. Isto está de acordo com a literatura, pois o aumento da massa molecular acarreta uma maior quantidade de regiões amorfas, o que aumenta a flexibilidade e, conseqüentemente a tenacidade do polímero. Quanto à distribuição de peso molecular, o aumento do alongamento se dá com o estreitamento dessa propriedade já que, com o alargamento da DPM, aumenta-se o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, a rigidez da resina aumenta, reduzindo-se assim a ductilidade da mesma.

Um outro fato que deve ser observado é que, para grupos contendo resinas de polietileno de baixa densidade (PEBD), o alongamento na ruptura apresentou correlação negativa com a densidade, o que está de acordo com a literatura, pois quanto maior a quantidade e o tamanho das ramificações, menor a densidade e mais fracas as forças intermoleculares, o que facilita o deslizamento entre as cadeias e, conseqüentemente, o aumento do alongamento. No entanto, os valores experimentais do alongamento na ruptura de resinas de PEBD, em geral, são menores que os valores experimentais do alongamento de resinas de polietileno linear (PEL) e polietileno de alta densidade (PEAD), para as quais a correlação entre essa propriedade final e a densidade foi, em geral, positiva. Provavelmente, isso ocorre porque, no polietileno de baixa densidade, em certo ponto, ramificações muito longas aumentam os entrelaçamentos das cadeias, fazendo com que o estiramento das moléculas seja inibido, resultando em valores mais baixos de alongamento. Deve-se, ainda, levar em consideração que outros fatores exercem influência nessa propriedade. A correlação positiva, para as resinas da planta (PEL), entre o alongamento na ruptura e a densidade, pode ser explicada pela influência exercida pelo teor, tipo e distribuição dos diferentes tipos de comonômeros presentes nas resinas desse grupo.

Tabela IV. 8 – Correlações qualitativas de propriedades térmicas

Propriedade	Ponto de amolecimento vicat (PV)	T_m	T_c	Grau de cristalinidade (X_c)	Inchamento do fundido (MS)
↑MI	Diminui	Diminui	Diminui	Pode aumentar ou diminuir	Diminui
↑SE	Tende a diminuir	Diminui	Diminui	Aumenta	Aumenta
↑Densidade	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Diminui

O ponto de amolecimento vicat aumenta fortemente com o aumento da densidade e diminui com o aumento do MI. Como citado anteriormente, uma maior densidade e um maior peso molecular provocam uma maior interação entre as cadeias poliméricas, o que acarreta um aumento na resistência do polímero em temperaturas elevadas e, por isso, um maior ponto de amolecimento vicat. Por outro lado, uma maior DPM pode causar a redução dessa propriedade, pois o deslizamento entre as cadeias poliméricas é facilitado, reduzindo-se assim a temperatura de amolecimento do polímero.

Quanto ao grau de cristalinidade, é conhecido da literatura que moléculas menores favorecem a formação de cristais devido a sua maior mobilidade em relação a moléculas grandes. No entanto, é sabido também que índices de isotaticidade maiores provocam a formação de mais cristais, fornecendo um grau de cristalinidade maior. Essas duas grandezas influenciam o processo de cristalização, ou seja, o grau de cristalinidade pode aumentar ou diminuir com o aumento do peso molecular, a depender do grau de orientação. Pode-se pensar também que, em temperaturas de cristalização mais altas, nas quais moléculas grandes teriam uma mobilidade maior, as resinas com pesos moleculares maiores e índices de isotaticidade mais elevados proporcionariam um grau de cristalinidade maior do que aquelas com pesos moleculares menores e índices de isotaticidade menores também. Em temperaturas mais baixas, o contrário poderia se verificar. Ou seja, não se pode esquecer que, além do PM, é muito importante também o índice de isotaticidade.

O grau de cristalinidade também apresentou correlação forte e positiva com a densidade, como já era esperado. Com relação à distribuição de peso molecular, como dito anteriormente, para o mesmo peso molecular médio, aparecem ao mesmo tempo moléculas

muito grandes e muito pequenas; as moléculas muito grandes contribuem para o aumento das moléculas de amarração, e as muito pequenas são responsáveis pela diminuição dos defeitos nos cristais, por causa da grande mobilidade que possuem, facilitando a cristalização. Assim, o grau de cristalinidade cresce com o alargamento da distribuição de peso molecular.

A temperatura de fusão (T_m) apresenta correlação positiva com o peso molecular, pois quanto maior o PM, maior deverá ser a temperatura para que se inicie o escoamento viscoso. Assim, amostras com maior peso molecular possuem maior interação física entre as cadeias, o que acarreta a diminuição da flexibilidade das mesmas, no caso de polímeros no estado viscoso.

Uma distribuição de peso molecular mais estreita aumenta a T_m do polímero. Isto pode ser explicado tanto em termos de uma estrutura mais homogênea, quando ocorre o estreitamento da polidispersão, como também em termos de maior dificuldade de mobilidade das cadeias quando as mesmas possuem tamanhos aproximados.

A T_m também apresenta forte correlação com a densidade para todos os grupos de resinas, o que é justificado pelo aumento das forças intermoleculares secundárias, causado pelo aumento da densidade, fazendo com que a energia necessária para dar mobilidade às cadeias poliméricas seja ainda mais elevada.

Pode-se observar, através das equações e tabelas de correlações, que a temperatura de cristalização (T_c) apresenta correlação negativa com o índice de fluidez e com o SE. Polímeros com baixa massa molar (alto MI), por possuir maior mobilidade, cristalizam-se a temperaturas mais baixas do que aqueles que possuem maiores massas molares. Assim, para polímeros cristalizáveis, a T_c tende a aumentar com a diminuição do índice de fluidez. Da mesma forma, polímeros com distribuição de peso molecular mais larga, apresentarão maior facilidade para cristalizar, já que as cadeias menores locomovem-se mais facilmente entre as maiores, o que facilita a cristalização. É também conhecido da literatura que, a densidade aumenta com a temperatura de cristalização, pois uma maior temperatura facilita uma formação mais perfeita dos cristais.

O inchamento do fundido aumenta com o aumento do peso molecular e alargamento da distribuição de peso molecular. Sabe-se que o inchamento do fundido ocorre devido à tendência das moléculas do polímero em retornar à sua configuração

original, e é função da energia elástica absorvida pelas moléculas, a partir das condições de como elas são orientadas e aceleradas na etapa de transformação (processamento), do cilindro ou do acumulador, para a matriz de extrusão. Assim, moléculas maiores absorvem maior energia elástica, acarretando um maior inchamento do fundido. Além disso, o inchamento do fundido diminui com o aumento da densidade, provavelmente porque, as longas ramificações, presentes em polímeros de menor densidade, são também responsáveis por uma maior absorção de energia elástica.

Tabela IV. 9 – Correlações qualitativas de propriedades mecânicas para resinas aplicadas na indústria de embalagens plásticas flexíveis (filme)

Propriedade	Limite de resistência à tração MD	Limite de resistência à tração TD	Limite de escoamento MD	Limite de escoamento TD	Resist. ao rasgo MD	Resist. ao rasgo TD
↑MI	Diminui	Diminui	Não influencia	Não influencia	Diminui	Diminui
↑SE	Não influencia	Não influencia	Não influencia	Não influencia	Diminui	Diminui
↑Densidade	Não influencia	Não influencia	Aumenta	Aumenta	Diminui	Diminui

Propriedades mecânicas em tração e resistência à propagação do rasgo são propriedades muito influenciadas pelo processo de fabricação do filme que, por sua vez, determina propriedades associadas à orientação das moléculas, ao grau de cristalinidade, à homogeneidade da distribuição de espessura do filme, bem como a ocorrência ou não de defeitos superficiais.

De um modo geral, houve uma certa dificuldade na análise, através das equações, das dependências funcionais existentes entre as propriedades específicas voltadas para os grupos de resinas aplicadas na indústria de embalagens plásticas flexíveis, e as propriedades intrínsecas usadas como variáveis de entrada dos modelos. O Grupo Filme (PEL), como comentado anteriormente, apresenta resinas com diferentes tipos de comonômeros. É conhecido, da literatura, que alguns dos principais fatores que afetam as propriedades de um copolímero são, o teor, a natureza química e a distribuição do comonômero. Um estudo mais aprofundado da influência desses fatores, e de

características estruturais do polímero (diâmetro de esferulitos e distância inter-esferulítica) pode permitir a obtenção de modelos com coeficientes de correlação mais satisfatórios. Além disso, foram encontrados poucos trabalhos na literatura, enfocando correlações de propriedades específicas para esse ramo de aplicações. Isto dificultou a análise das correlações entre as propriedades finais e as propriedades intrínsecas, usadas como variáveis de entrada nos modelos.

O limite de resistência à tração tende a ser maior na direção longitudinal de fabricação da máquina (MD) do que na direção transversal à direção de fabricação da máquina (TD). Isso ocorre porque, como as moléculas tendem a se orientar na direção de fabricação, uma carga aplicada nessa direção deve ser suficientemente elevada para quebrar ligações intramoleculares, que são mais fortes que ligações intermoleculares. Já uma carga aplicada na direção transversal à direção de fabricação da máquina irá romper mais facilmente as ligações existentes entre as cadeias poliméricas (intermoleculares), que são mais fracas que as ligações intramoleculares existentes. Esse fato ocorre menos frequentemente para as resinas de PEBD, pois as longas ramificações, que em alguns casos tendem a aumentar os entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, podem influenciar nesses resultados.

O limite de resistência à tração, assim como encontrado para as propriedades mecânicas em tração em placas, aumenta com o aumento do peso molecular, tanto na direção longitudinal de fabricação da máquina (MD), como na direção transversal à direção de fabricação da máquina (TD). Nas equações encontradas para essa propriedade, apenas o MI está presente, o que indica que as outras variáveis não influenciam consideravelmente o limite de resistência à tração de filmes. O aumento do peso molecular, além de aumentar a quantidade de nós físicos entre as cadeias, aumenta a orientação e, conseqüentemente, as forças de ligação entre as moléculas do polímero, acarretando valores altos dessa propriedade. Entretanto, observando-se a Tabela A-II.2 (Apêndice II), pode-se perceber que, o limite de resistência à tração MD apresenta uma correlação positiva com o SE, para o grupo de resinas Filme (PEL). Esse resultado também pode ser atribuído ao aumento da orientação com o alargamento da DPM.

O limite de escoamento, tanto na direção longitudinal, como na direção transversal à máquina, está positivamente e fortemente correlacionada com a densidade. Como

explicado anteriormente, isso ocorre por causa das fortes interações, entre as moléculas, presentes em polímeros com estrutura mais densa. Na Tabela A-II.2, pode-se observar ainda que, para o Grupo Filme (PEL), o limite de escoamento apresentou correlação positiva com o MI, tanto na direção MD, como na direção TD. Entretanto, o MI não apareceu como variável significativa nas equações, provavelmente pela sobreposição do efeito de outros fatores nessa propriedade.

O alongamento na ruptura, nas duas direções de ensaio, apresentou correlação fraca com todas as propriedades utilizadas como variável independente na construção dos modelos. Isso pode ter ocorrido em função das grandes variações encontradas nos resultados experimentais, o que pode ter inviabilizado a obtenção de modelos satisfatórios para o alongamento na ruptura MD e alongamento na ruptura TD. Assim, é recomendável a repetição desses experimentos. No entanto, as discrepâncias nos resultados experimentais obtidos para essa propriedade podem ter ocorrido também em função das variações de peso molecular, como consequência do processamento dos filmes analisados.

A resistência ao rasgo é uma função da natureza química do material, presença e grau de orientação, e direção do material que está sendo ensaiado. Essa propriedade também não apresentou, para o Grupo Filme (PEBD), correlação significativa com nenhuma das propriedades utilizadas como variáveis de entrada nos modelos. Entretanto, nas equações encontradas, pode-se observar que a resistência ao rasgo aumenta com o aumento do peso molecular, provavelmente porque, o número de moléculas de amarração aumenta, melhorando assim a resistência do polímero ao rasgamento. Além disso, deve-se salientar que, o aumento do grau de orientação, que pode ocorrer em função do aumento do peso molecular, é um outro fator que provoca um aumento na resistência ao rasgo, na direção de orientação das cadeias. Com o aumento do peso molecular, as cadeias tendem a se orientar mais na direção de fabricação (MD), o que aumenta a resistência ao rasgamento nessa direção.

De acordo com análises feitas para o Grupo Filme (PEL), pôde-se perceber ainda que a resistência ao rasgo tende a diminuir com o alargamento da distribuição de peso molecular e, conseqüentemente, aumento da densidade. Sabe-se que uma maior densidade tende a deixar o polímero mais rígido, diminuindo a flexibilidade das cadeias, o alongamento e a resistência ao rasgo.

Tabela IV. 10 – Correlações qualitativas de propriedades ópticas e de superfície de contato

Propriedade	Brilho	Opacidade	Claridade
↑MI	Diminui	Aumenta	Diminui
↑SE	Diminui	Aumenta	Diminui
↑Densidade	Diminui	Aumenta	Diminui

Houve também certa dificuldade para uma correlação qualitativa envolvendo as propriedades ópticas, também pertencentes às resinas voltadas para produção de filmes plásticos. Essas propriedades não estão diretamente relacionadas com a estrutura química ou massa molecular, mas são, principalmente, determinadas pela morfologia do polímero, rugosidade da superfície do filme, e aditivos incorporados no processo. No entanto, sabe-se que a opacidade aumenta, e o brilho e a claridade diminuem com o aumento da densidade, em função do maior empacotamento das cadeias. Também, o aumento do MI (menor PM) e a maior distribuição de peso molecular são propriedades que aumentam a opacidade, e reduzem o brilho e a claridade, pois tanto o menor peso molecular, como o alargamento da distribuição de peso molecular, aumentam o grau de cristalinidade do polímero. Entretanto, para o grupo de resinas Filme (PEBD), a equação mostra que o brilho aumenta com o aumento do índice de fluidez. Conclui-se então que algum outro fator influencia no resultado dessa propriedade e, assim, um estudo mais aprofundado envolvendo a caracterização estrutural de filmes e a incorporação de aditivos, através de métodos microscópicos e espectroscópicos, deve ser realizado a fim de se obter modelos mais satisfatórios para essas propriedades.

Através das Tabelas de correlação (ver Apêndice II), pode-se perceber também que o MI, o SE e a densidade não apresentam fatores de correlação significativos com o coeficiente de fricção dinâmico (COF). O atrito entre duas superfícies depende de inúmeros fatores como, por exemplo, a lisura, a afinidade entre as superfícies, a composição do material plástico (deslizantes, agentes anti-bloqueio, pigmentos), a carga estática, os tratamentos superficiais, as condições de estocagem (temperatura e umidade relativa), a velocidade relativa de movimento (velocidade do ensaio), a idade do material, o processo de fabricação do filme, a direção ensaiada, a tendência a bloqueio, etc. Esses diversos fatores podem justificar a dificuldade para obtenção de modelos para o coeficiente de fricção dinâmico. No presente trabalho, não foi possível a obtenção desses modelos, e

assim, experimentos envolvendo outras propriedades devem ser realizados para viabilizar a obtenção de modelos, para o COF, utilizando-se outras variáveis de entrada.

IV.6. Conclusões

Foram propostos modelos para diversas propriedades finais, de seis grupos de resinas de polietileno. Esses grupos foram divididos de acordo com os tipos e aplicações dos PE's, visando a obtenção de modelos com coeficientes de correlação múltipla satisfatórios.

A análise das correlações entre as variáveis é muito importante para o desenvolvimento de um modelo, pois ela indica quais variáveis de entrada são realmente independentes e quais são aquelas que mais influenciam em uma determinada propriedade final. Porém, para o Grupo Filme (PEL), percebeu-se algumas contradições nos fatores de correlação quando comparados com os fatores dos outros grupos, o que possivelmente ocorreu devido a características inerentes das resinas pertencentes ao Grupo Filme (PEL). Entretanto, em geral, as equações encontradas para as propriedades finais mostraram comportamento parecido para todos os grupos de resinas.

Foi possível a realização de um estudo envolvendo o comportamento geral das propriedades finais em função da variação de propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. Deve-se enfatizar que, as propriedades intrínsecas escolhidas para serem utilizadas como variáveis de entrada dos modelos são facilmente mensuráveis na indústria de polímeros. Porém, para algumas propriedades finais específicas, pertencentes aos grupos de resinas aplicadas na indústria de embalagens plásticas flexíveis, houve uma certa dificuldade na análise das dependências funcionais existentes entre as propriedades finais e as propriedades intrínsecas usadas para a construção dos modelos. Assim, deve-se realizar um estudo envolvendo outras propriedades e características inerentes do polímero, visando a obtenção de um conhecimento mais profundo de outros fatores que exercem maior influência nessas propriedades finais, para que se obtenha modelos ainda mais satisfatórios.

CAPÍTULO V

CAPÍTULO V. Validação e Simulação dos Modelos

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo são apresentadas algumas análises de validação e simulação dos modelos propostos. Dados de seis resinas da literatura, aplicadas na moldagem plástica por injeção, foram usados para ilustrar a validação de alguns modelos obtidos para o Grupo Injeção. Foram também feitas simulações, utilizando-se os modelos encontrados, para se observar o comportamento das propriedades finais com a variação nas propriedades intrínsecas das resinas. Em virtude do grande número de equações a serem validadas e simuladas, foram escolhidos apenas os modelos de alguns grupos de resinas. O mesmo procedimento foi realizado para as equações encontradas para os outros grupos, porém, não foi mostrado aqui para não tornar a leitura repetitiva.

V.1. Validação dos Modelos

Para a validação dos modelos, as equações desenvolvidas com os dados das resinas comerciais foram também testadas utilizando-se resinas da literatura. Como dito anteriormente, em função da dificuldade de se encontrar resinas da literatura contendo informações de dados experimentais de SE/ SR, decidiu-se testar os modelos para um dos grupos de resinas que utiliza apenas o MI e a densidade como variáveis de entrada. Assim, escolheu-se o Grupo Injeção para a validação dos modelos de algumas propriedades finais. Apenas algumas propriedades são apresentadas, pois não foram encontrados dados suficientes para todas as propriedades finais em estudo. Os valores das propriedades intrínsecas (MI e densidade) das resinas da literatura, podem ser encontrados na Tabela A-I.14 no Apêndice I. As Figuras V.1 à V.5 fornecem uma idéia sobre o ajuste dos modelos aos dados experimentais das propriedades finais, tanto para as resinas comerciais, como para as resinas da literatura, utilizando-se as equações encontradas para o Grupo Injeção.

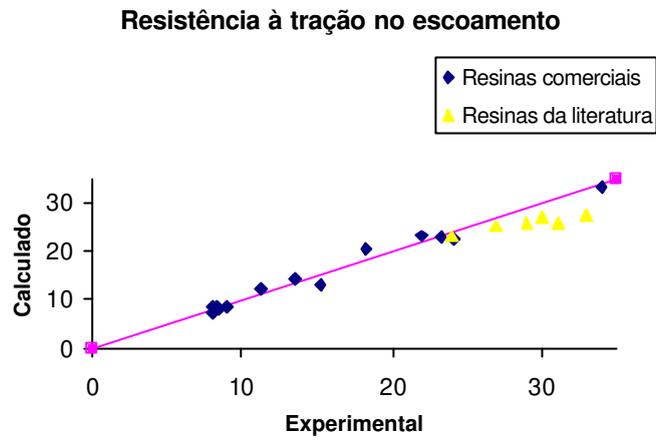


Figura V. 1 – Resultados calculados para Limite de escoamento de resinas comerciais e dados da literatura.

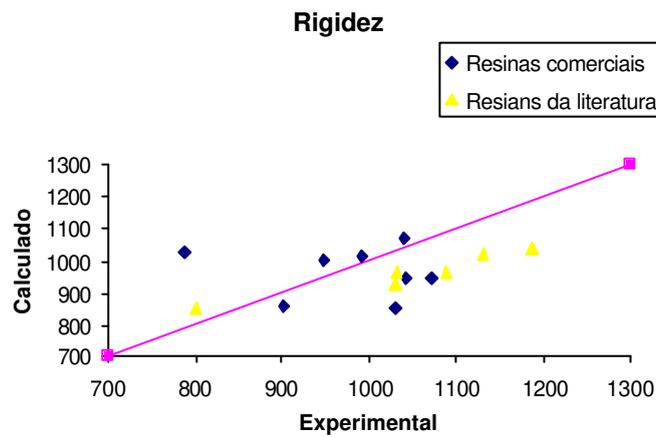


Figura V. 2 – Resultados calculados para Rigidez de resinas comerciais e dados da literatura.

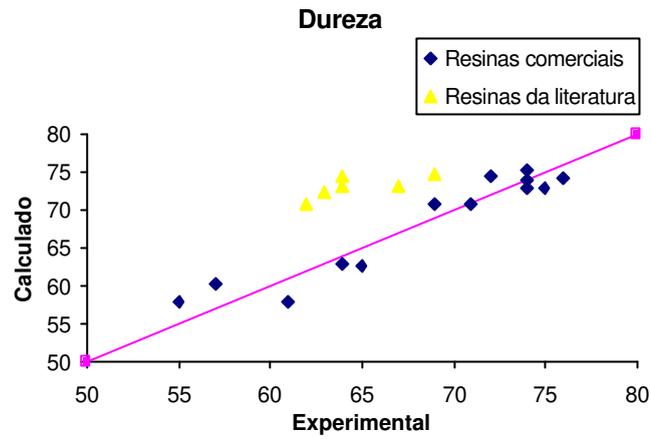


Figura V. 3 – Resultados calculados para Dureza de resinas comerciais e dados da literatura.

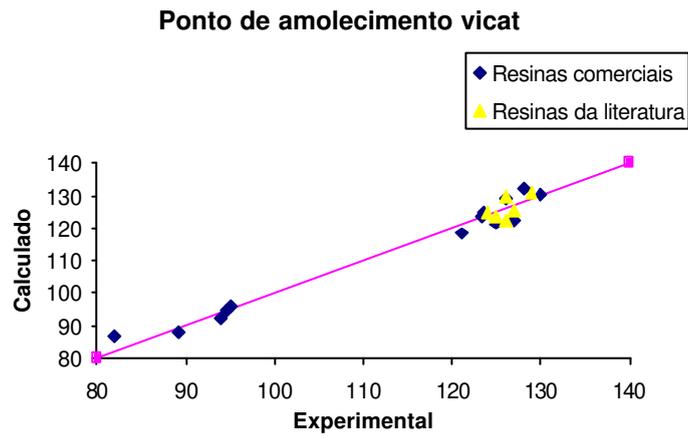


Figura V. 4 – Resultados calculados para Ponto de amolecimento vicat de resinas comerciais e dados da literatura.

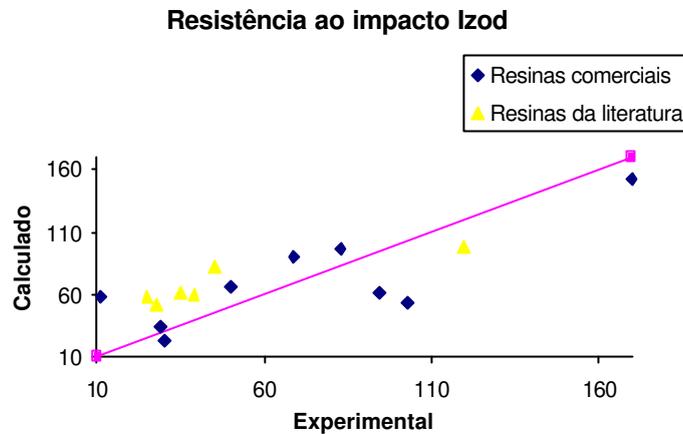


Figura V. 5 – Resultados calculados para Resistência ao impacto Izod de resinas comerciais e dados da literatura.

Pode-se observar que, em geral, os modelos apresentaram bons resultados. Para a propriedade de dureza, no entanto, houve um maior desvio entre os valores calculados para as resinas comerciais e os valores calculados para as resinas da literatura. Provavelmente, isso ocorre porque, para essa propriedade, os valores experimentais das resinas da literatura apresentam-se numa estreita faixa de variação, quando comparados com os valores experimentais das resinas comerciais. Isso gera um maior desvio para os dados das resinas da literatura.

Para uma validação mais precisa, os modelos desenvolvidos com os dados das resinas comerciais foram também testados para os dados das resinas da literatura, mantendo-se as dependências funcionais e estimando-se novamente os parâmetros. Com isso, pretendeu-se observar se as formas funcionais obtidas nos modelos para as resinas comerciais aplicavam-se também aos dados da literatura, e quanto os parâmetros se aproximavam daqueles calculados para os dados das resinas comerciais. Os modelos foram reconstruídos, juntamente, para as resinas do Grupo Injeção e as resinas da literatura, e podem ser observados nas Eq. V.2, V.4, V.6, V.8 e V.10. Para facilitar a comparação entre os novos modelos (resinas do Grupo Injeção + resinas da literatura) e os modelos já encontrados anteriormente para as resinas comerciais do Grupo Injeção, as duas equações

para cada propriedade são mostradas aqui, sendo que os modelos do Grupo Injeção, encontrados anteriormente, estão mostrados nas Eq. V.1, V.3, V.5, V.7 e V.9. Os índices de confiança ou de importância estatística “p”, para cada um dos parâmetros das variáveis independentes das novas equações, podem ser encontrados no Apêndice III, item A-III.7. A Tabela V. 1 mostra os coeficientes de correlação múltipla para esses modelos.

$$\sigma_e = 13,22961 * \rho - 1,65495 \quad (V.1)$$

$$\sigma_e = 14,54037 * \rho - 1,82405 \quad (V.2)$$

$$RIGIDEZ = 1,237417 * \rho - 0,074494 \quad (V.3)$$

$$RIGIDEZ = 1,35889 * \rho - 0,082058 \quad (V.4)$$

$$DUREZA = 1,097995 * \rho + 0,029724 \quad (V.5)$$

$$DUREZA = 0,82915 * \rho + 0,021067 \quad (V.6)$$

$$PV = -0,070876 * MI + 0,441700 * \rho - 0,030225 \quad (V.7)$$

$$PV = -0,074792 * MI + 0,434405 * \rho - 0,029642 \quad (V.8)$$

$$RI = -0,37229 * MI - 1,23377 * \rho + 1,37656 \quad (V.9)$$

$$RI = -0,37229 * MI - 1,39260 * \rho + 1,54547 \quad (V.10)$$

Tabela V. 1 – Coeficientes de correlação múltipla para os modelos das resinas do Grupo Injeção e modelos encontrados para as resinas do Grupo Injeção juntamente com as resinas da literatura.

Propriedade Final	R (Grupo Injeção)	R (Grupo Injeção + Resinas da Literatura)
Limite de escoamento (s_e)	0,983	0,965
Rigidez	0,950	0,986
Dureza	0,952	0,738
Ponto de amolecimento vicat (PV)	0,988	0,986
Resistência ao impacto Izod (RI)	0,790	0,780

Como pode ser visto na Tabela V. 1, os resultados dos modelos foram equivalentes, isto é, a inclusão de outras resinas praticamente não alterou o ajuste nem os valores dos parâmetros. No entanto, o modelo para a propriedade de dureza, como observado anteriormente, apresentou um resultado um pouco diferente do modelo encontrado apenas para as resinas do Grupo Injeção. Para essa propriedade, os parâmetros das variáveis independentes, comparados entre as duas equações, apresentaram valores mais distantes, diferentemente do que foi encontrado na comparação dos parâmetros entre as equações das outras propriedades. No entanto, a mesma dependência funcional entre as variáveis das equações foi mantida.

V.2. Simulação dos Modelos

Foram realizadas simulações dos modelos para se observar o comportamento geral das propriedades finais, decorrente de algumas variações nas propriedades intrínsecas. Inicialmente, variou-se apenas o MI, e mantiveram-se constantes o SE e a densidade. Em seguida, variou-se o SE, e as outras duas variáveis de entrada foram mantidas constantes. Por último, variou-se a densidade, e mantiveram-se constantes o MI e o SE. Para essas

simulações, o Grupo Sopro (PEL) e o Grupo Ráfia-roto foram escolhidos. Para todas as simulações são mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em função de mudanças nas variáveis de entrada.

Assim, para o Grupo Sopro (PEL), as simulações foram feitas da seguinte maneira:

- 1) Os valores do SE e da densidade foram mantidos constantes, sendo variado apenas o índice de fluidez (MI) na faixa [-40%, -20%, -5%, 0%, 5%, 20%, 40%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor do MI da resina. Já os valores 5%, 20% e 40% representam a simulação com o valor da variável, 5, 20 e 40% acima do seu valor inicial, enquanto que -40, -20 e -5% representam valores de MI abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças no MI (Figura V. 6 à V. 8).
- 2) Os valores do MI e da densidade foram mantidos constantes, sendo variado apenas o SE na faixa [-30%, -20%, -10%, 0%, 10%, 20%, 30%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor do SE da resina. Já os valores 10%, 20% e 30% representam a simulação com o valor da variável, 10, 20 e 30% acima do seu valor inicial, enquanto que, -10, -20 e -30% representam valores de SE abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças no SE (Figura V. 9 à V.11).
- 3) Os valores do MI e do SE foram mantidos constantes, sendo variada apenas a densidade na faixa [-2%, -1%, -0,5%, 0%, 0,5%, 1%, 2%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor da densidade da resina. Já os valores 0,5%, 1% e 2% representam a simulação com o valor da variável, 0,5, 1 e 2% acima do seu valor inicial, enquanto que -2, -1 e -0,5% representam valores de densidade abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças na densidade (Figura V. 12 à V.15).

Variando-se apenas o MI, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

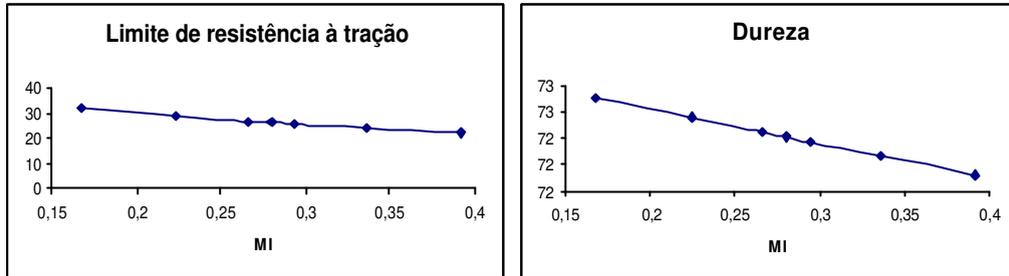


Figura V. 6 – Variação do Limite de resistência à tração e Dureza, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).

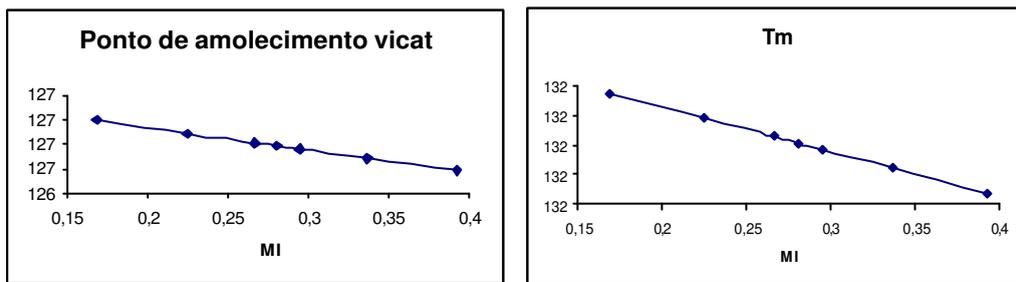


Figura V. 7 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).

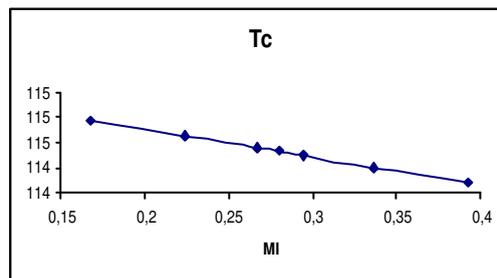


Figura V. 8 – Variação da Temperatura de cristalização, em função do MI, para o Grupo Sopro (PEL).

Variando-se apenas o SE, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

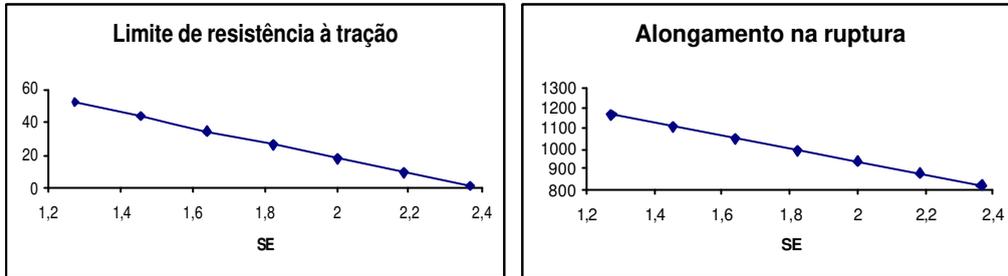


Figura V. 9 – Variação do Limite de resistência à tração e Alongamento na ruptura, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).

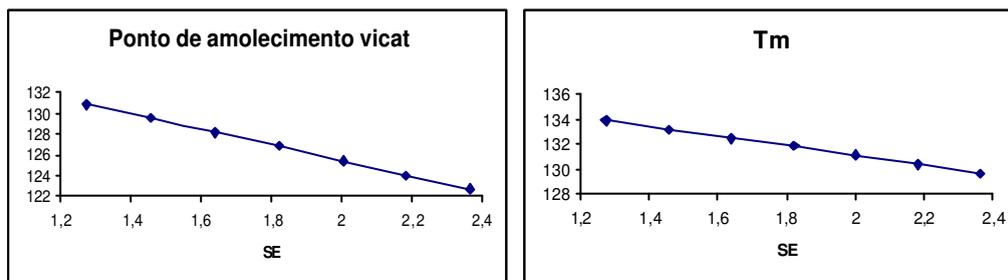


Figura V. 10 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).

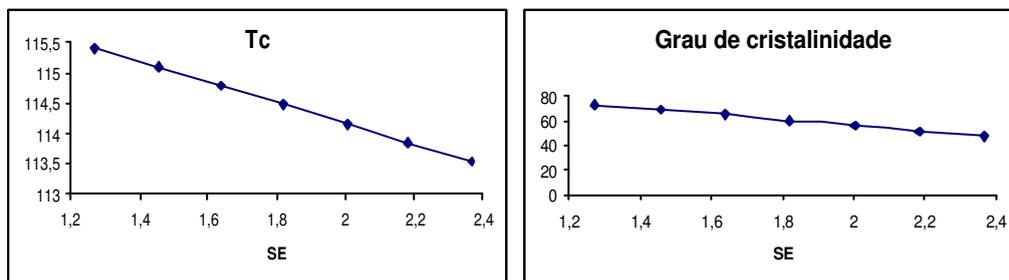


Figura V. 11 – Variação da Temperatura de cristalização e Grau de cristalinidade, em função do SE, para o Grupo Sopro (PEL).

Variando-se apenas a densidade, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

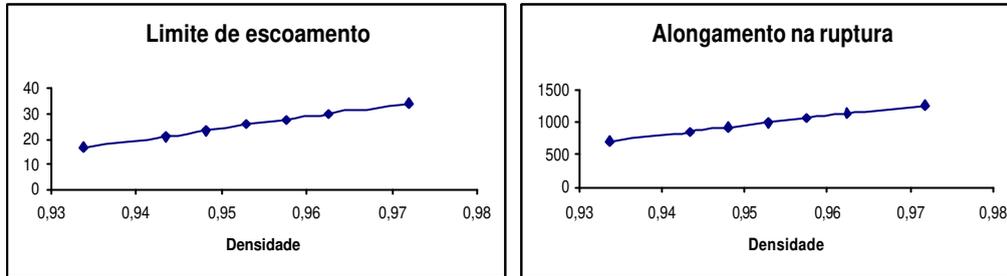


Figura V. 12 – Variação do Limite de escoamento e Alongamento na ruptura, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).

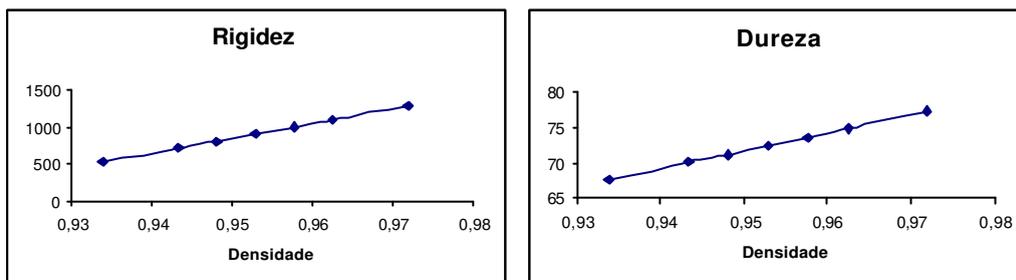


Figura V. 13 – Variação da Rigidez e Dureza, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).

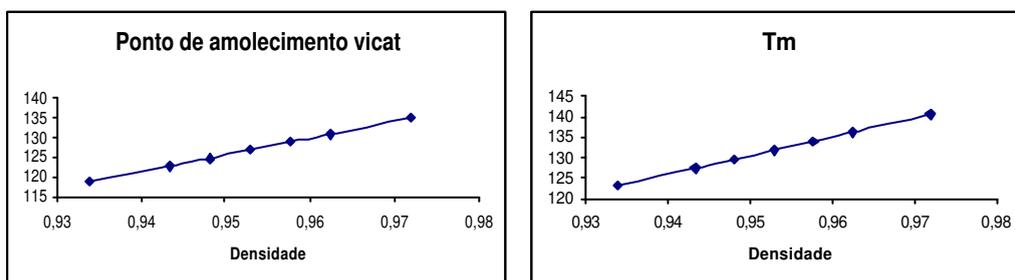


Figura V. 14 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).

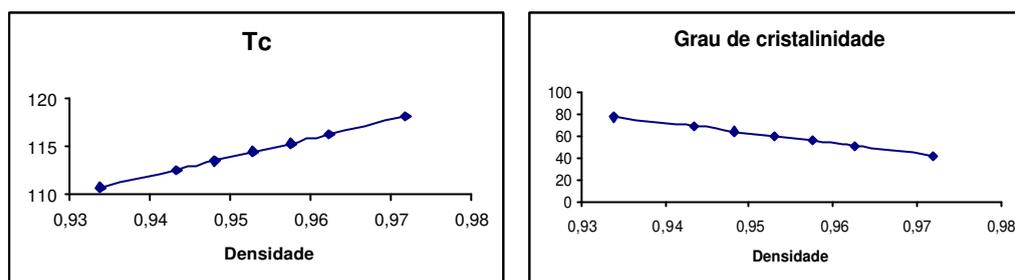


Figura V. 15 – Variação da Temperatura de cristalização e Grau de cristalinidade, em função da densidade, para o Grupo Sopro (PEL).

Para o Grupo Ráfia-roto, as simulações foram feitas como mostrado abaixo:

- 1) Os valores do SE e da densidade foram mantidos constantes, sendo variado apenas o índice de fluidez (MI) na faixa [-20%, -10%, -5%, 0%, 5%, 10%, 20%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor do MI da resina. Já os valores 5%, 10% e 20% representam a simulação com o valor da variável, 5, 10 e 20% acima do seu valor inicial, enquanto que -20, -10 e -5% representam valores de MI abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças no MI (Figura V. 16 à V.18).
- 2) Os valores do MI e da densidade foram mantidos constantes, sendo variado apenas o SE na faixa [30%, -20%, -10%, 0%, 10%, 20%, 30%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor do SE da resina. Já os valores 10%, 20% e 30% representam a simulação com o valor da variável, 10, 20 e 30% acima do seu valor inicial, enquanto que, -30, -20 e -10% representam valores de SE abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças no SE (Figura V. 19 à V.21).
- 3) Os valores do MI e do SE foram mantidos constantes, sendo variada apenas a densidade na faixa [-2%, -1%, -0,5%, 0%, 0,5%, 1%, 2%]. Aqui, o valor 0% representa o valor da variável no seu estado inicial, que é o valor da densidade da resina. Já os valores 0,5%, 1% e 2% representam a simulação com o valor da

variável, 0,5, 1 e 2% acima do seu valor inicial, enquanto que -2, -1 e -0,5% representam valores de densidade abaixo do valor inicial. São mostrados apenas os gráficos das propriedades finais que apresentam variação em consequência das mudanças na densidade (Figura V. 22 à V.26).

Variando-se apenas o MI, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

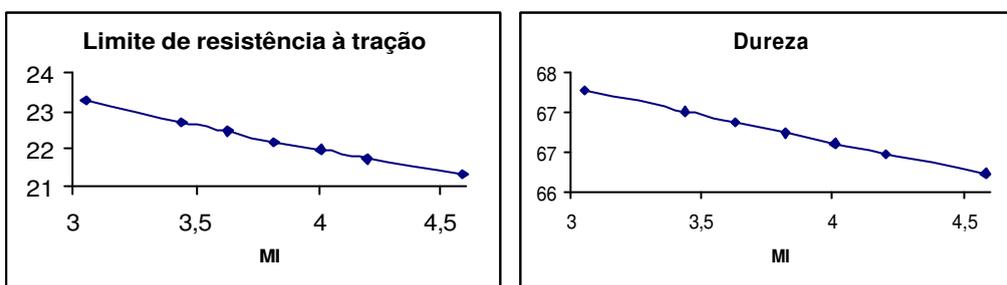


Figura V. 16 – Variação do Limite de resistência à tração e Dureza, em função do MI, para o Grupo Ráfia-rot.

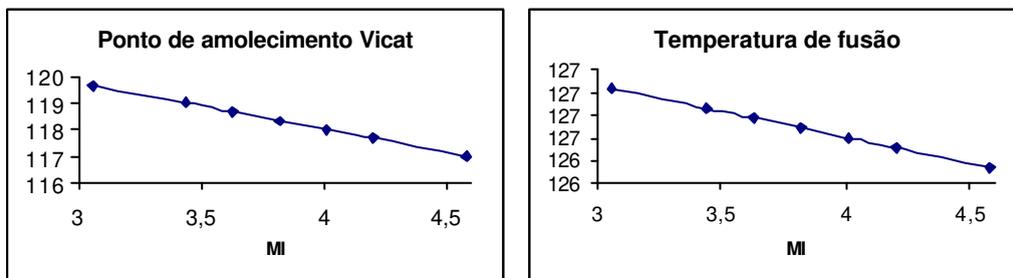


Figura V. 17 – Variação do Ponto de amolecimento vicat e Temperatura de fusão, em função do MI, para o Grupo Ráfia-rot.

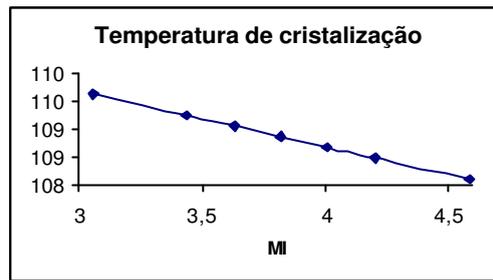


Figura V. 18 – Variação da Temperatura de cristalização, em função do MI, para o Grupo Ráfia-roto.

Variando-se apenas o SE, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

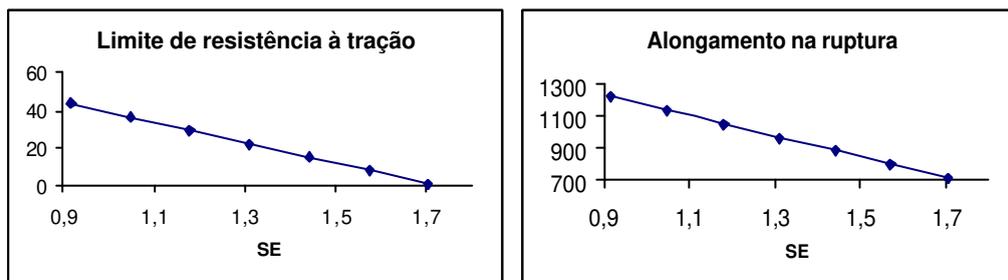


Figura V. 19 – Variação do Limite de resistência à tração e Alongamento na ruptura, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.

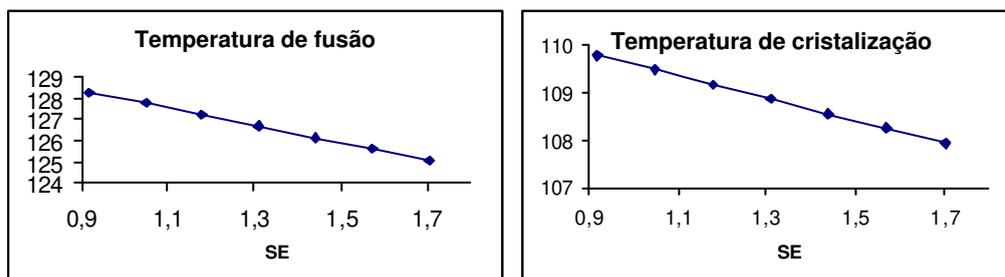


Figura V. 20 – Variação da Temperatura de fusão e Temperatura de cristalização, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.

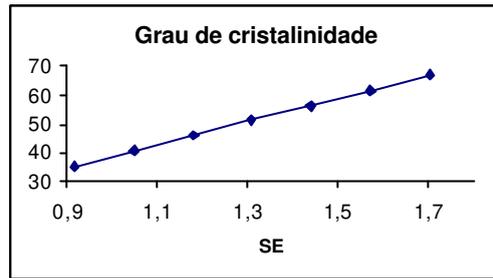


Figura V. 21 – Variação do Grau de cristalinidade, em função do SE, para o Grupo Ráfia-roto.

Variando-se apenas a densidade, as seguintes propriedades finais apresentaram mudanças:

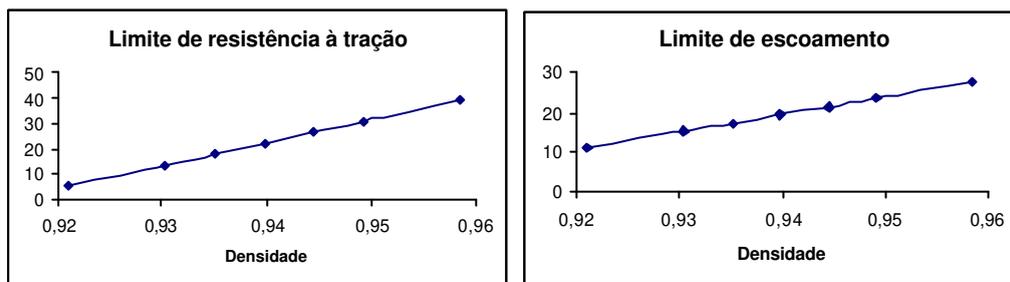


Figura V. 22 – Variação do Limite de resistência à tração e Limite de escoamento, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.

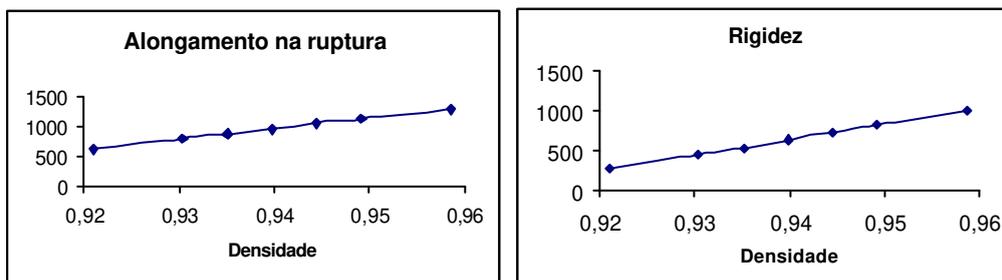


Figura V. 23 – Variação do Alongamento na ruptura e Rigidez, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.

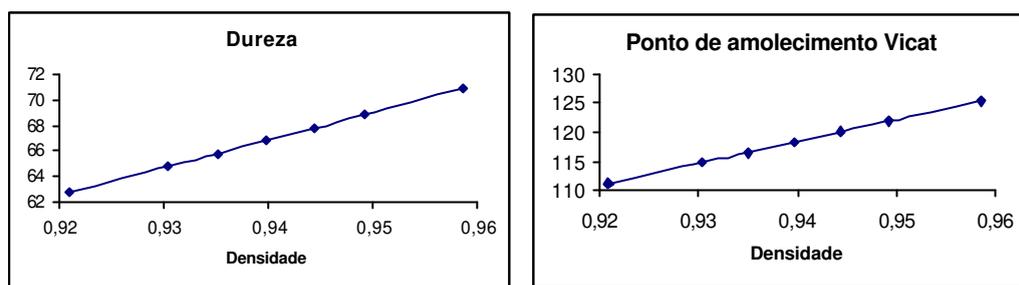


Figura V. 24 – Variação da Dureza e Ponto de amolecimento vicat, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.

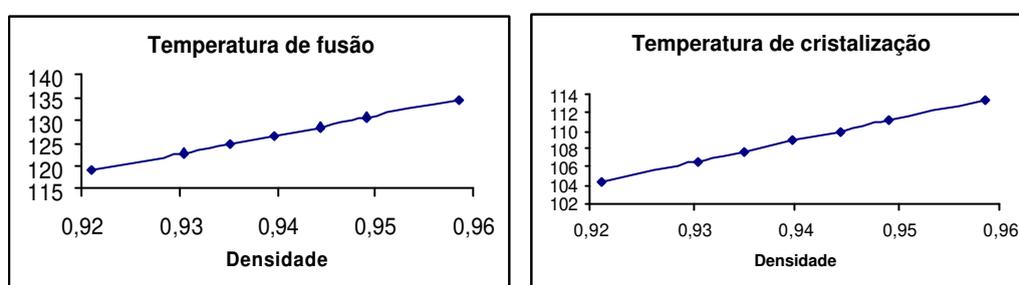


Figura V. 25 – Variação da Temperatura de fusão e Temperatura de cristalização, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.

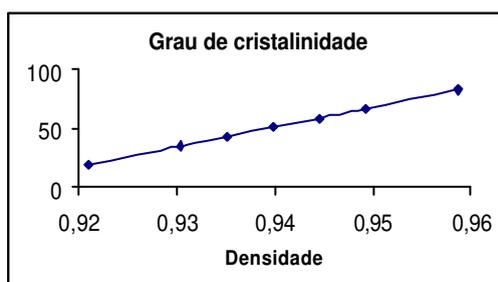


Figura V. 26 – Variação do Grau de cristalinidade, em função da densidade, para o Grupo Ráfia-roto.

Pode-se observar, na Figura V. 11 e na Figura V. 15 que para o Grupo Sopro (PEL), o grau de cristalinidade apresentou comportamento contrário ao esperado, diminuindo tanto com o aumento do SE, como com o aumento da densidade. Esse comportamento aconteceu em função do forte efeito de interação entre as variáveis SE e densidade, cujo parâmetro no modelo encontrado é forte e negativo, levando à redução do grau de cristalinidade. Apesar de apresentar resultado inesperado, o modelo apresentou ótimo coeficiente de correlação múltipla, e significância nos parâmetros. Tentou-se construir um novo modelo, para essa propriedade, sem a utilização da interação entre essas duas variáveis, visando uma melhor observação do comportamento da propriedade final, em relação às variáveis independentes, no entanto, não foi possível a obtenção de um modelo mais satisfatório. Deve-se, portanto, enfatizar que, os parâmetros positivos do SE e da densidade mostram que o grau de cristalinidade aumenta com o aumento dessas duas variáveis. Para o Grupo Ráfia-roto, o parâmetro de interação entre o SE e a densidade também foi negativo, porém, não foi o suficiente para reduzir o grau de cristalinidade, ao elevar-se o SE ou a densidade. O resultado inesperado obtido para o Grupo Sopro (PEL) pode ser devido à influência causada por moléculas de pesos moleculares muito elevados, características de resinas aplicadas na moldagem por sopro, e com larga distribuição de peso molecular, que podem interferir no grau de cristalinidade, impedindo um melhor empacotamento das cadeias.

Após a realização da investigação do comportamento geral das propriedades finais frente à variação de uma propriedade intrínseca de cada vez, uma forma mais completa de se avaliar o comportamento dos modelos, ou seja, a interdependência entre as propriedades finais e as propriedades intrínsecas, é a influência da variação simultânea destas propriedades nas propriedades finais, através da utilização da técnica de planejamento de experimentos. Para a aplicação desta técnica, escolheu-se uma resina do Grupo Ráfia-roto para se realizar uma série de simulações. Assim, para a construção do planejamento, tentou-se escolher uma resina deste grupo com valores aproximadamente intermediários das variáveis de entrada, de forma que, os valores superiores e inferiores do planejamento abrangessem todas as resinas do grupo e não ultrapassassem consideravelmente os valores das faixas utilizadas para as variáveis de entrada das resinas pertencentes a esse grupo. Na

Tabela V. 2 encontram-se os dados da resina escolhida e, na Tabela V. 3 está mostrado o planejamento fatorial utilizado para as simulações.

Para facilitar a análise da influência exercida pelas variações simultâneas das propriedades intrínsecas nas propriedades finais, foram construídos gráficos do tipo “radar”, nos quais os valores de referência (—♦—), para cada propriedade final, são calculados através dos modelos encontrados usando-se os valores das propriedades intrínsecas da resina escolhida para a construção do planejamento fatorial. Com a variação nas propriedades intrínsecas, os valores simulados (—■—) podem ser comparados com os valores de referência, sendo que cada simulação apresenta uma combinação diferente de valores superiores e inferiores para as variáveis de entrada dos modelos.

Tabela V. 2 – Valores das propriedades intrínsecas da resina do Grupo Ráfia-roto

Resina	MI	SE	Densidade
RR-2	3,82	1,31	0,9398

Tabela V. 3 – Planejamento fatorial utilizado para as simulações

Simulação	MI	SE	Densidade
1	- 1	- 1	- 1
2	+ 1	- 1	- 1
3	- 1	+ 1	- 1
4	+ 1	+ 1	- 1
5	- 1	- 1	+ 1
6	+ 1	- 1	+ 1
7	- 1	+ 1	+ 1
8	+ 1	+ 1	+ 1

Para o MI, os valores +1 e -1 indicam a variação nos valores dessa propriedade de -20% e +20%, para o SE a variação é de -30% e +30% e, para a densidade, essa variação é de -2% e +2%. Os gráficos mostrando a variação das propriedades finais, para cada uma das simulações realizadas no planejamento fatorial, estão ilustrados nas Figura V. 27 à V.34.

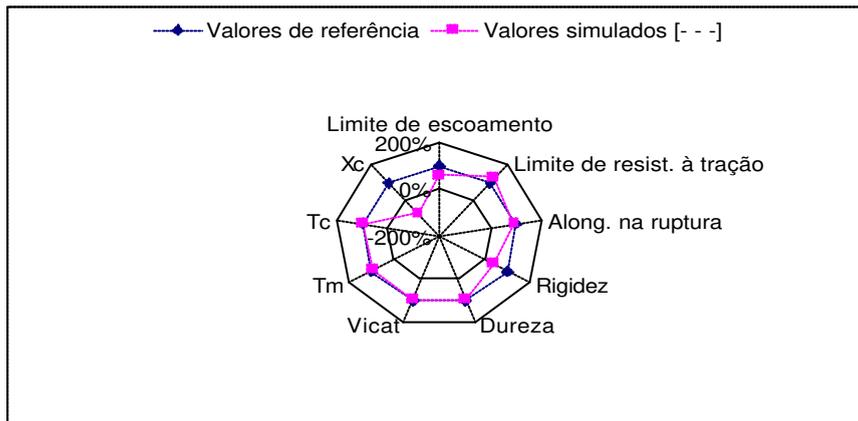


Figura V. 27 – Variação das propriedades finais para a simulação 1.

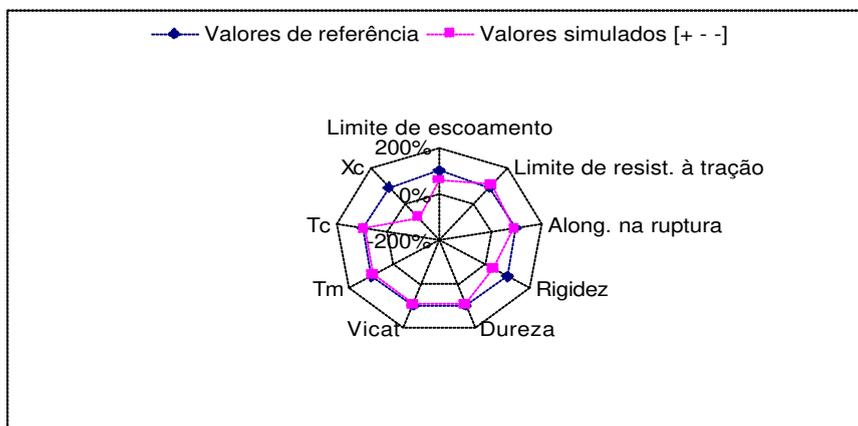


Figura V. 28 – Variação das propriedades finais para a simulação 2.

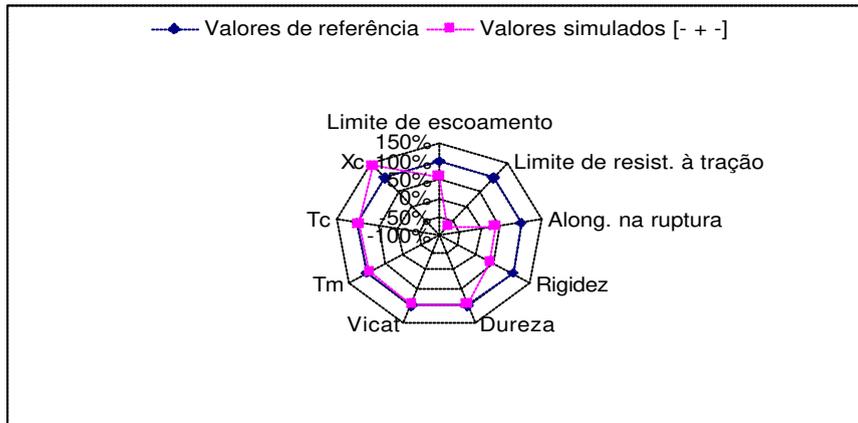


Figura V. 29 – Variação das propriedades finais para a simulação 3.

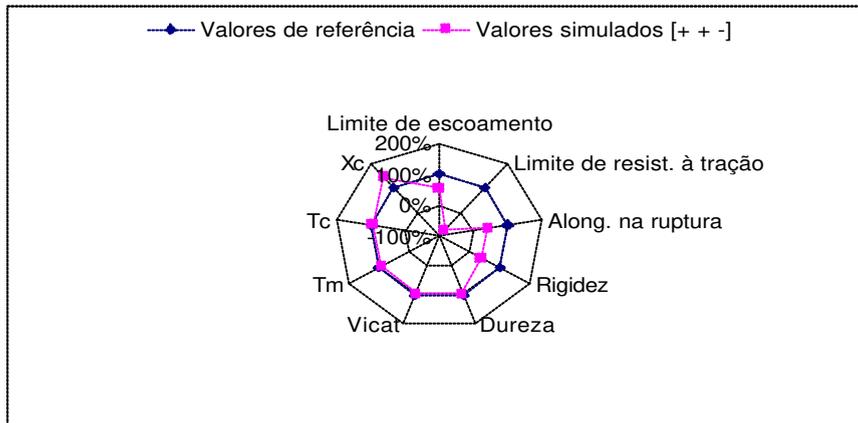


Figura V. 30 – Variação das propriedades finais para a simulação 4.

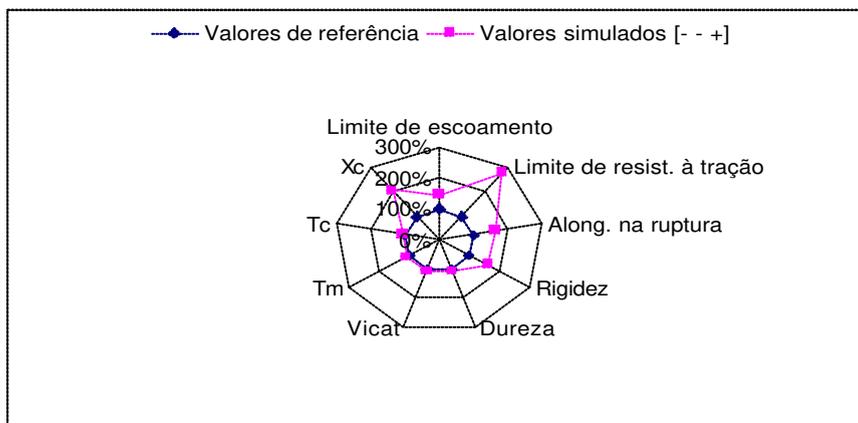


Figura V. 31 – Variação das propriedades finais para a simulação 5.

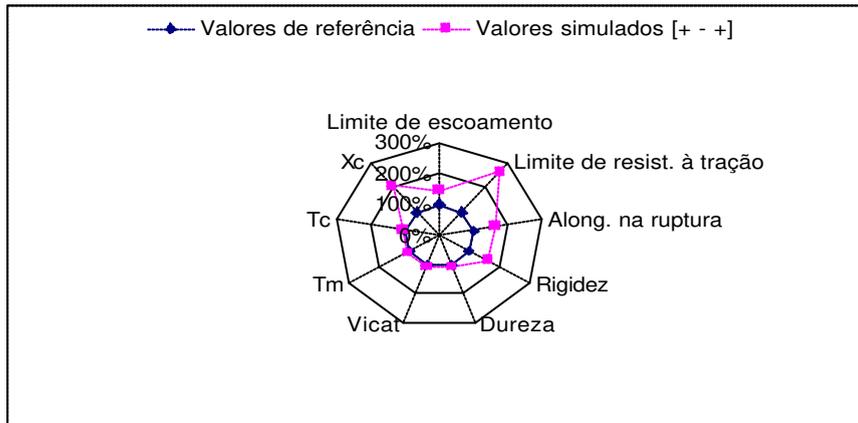


Figura V. 32 – Variação das propriedades finais para a simulação 6.

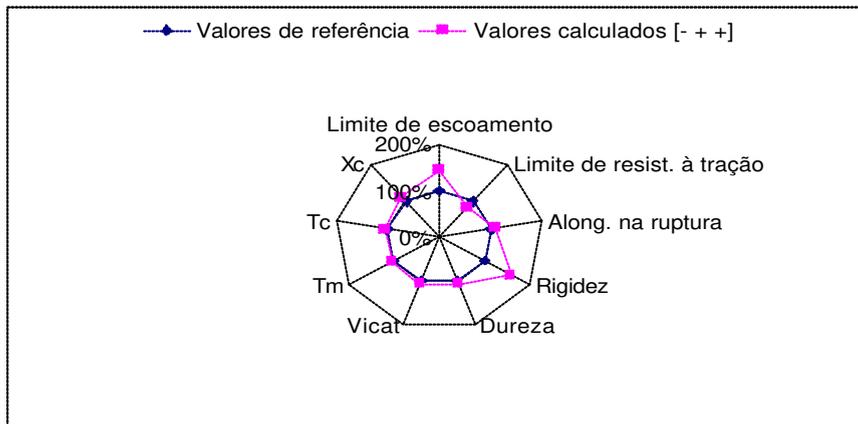


Figura V. 33 – Variação das propriedades finais para a simulação 7.

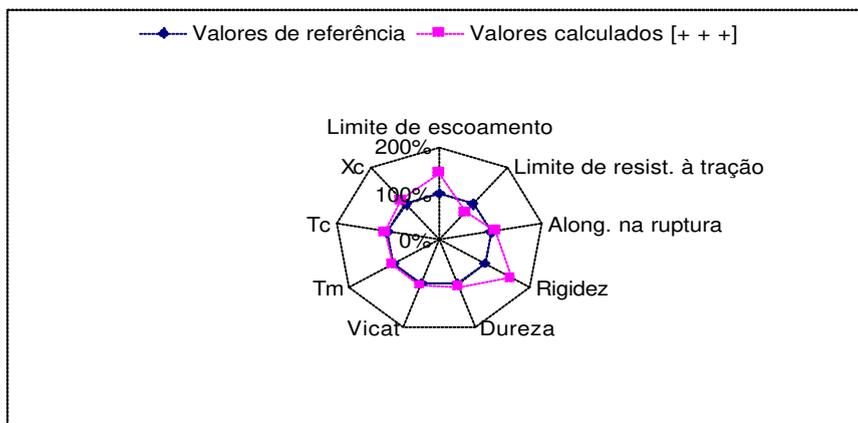


Figura V. 34 – Variação das propriedades finais para a simulação 8.

Através das simulações, pode-se comprovar que, o limite de resistência à tração diminui com o aumento do MI e com o aumento do SE e, aumenta consideravelmente com o aumento da densidade. O limite de escoamento, o alongamento na ruptura, a rigidez e a dureza apresentam aumento considerável com a densidade, não apresentando grandes variações quando o MI e/ou o SE são alterados. O ponto de amolecimento vicat diminui com o aumento do MI, e aumenta com o aumento da densidade. A temperatura de fusão, em geral, aumenta com o aumento do PM e da densidade. A temperatura de cristalização reduz com o aumento do MI e do SE e é diretamente proporcional à densidade. O grau de cristalinidade aumenta com o aumento do SE e da densidade, porém o índice de fluidez não exerce efeito significativo nessa propriedade. As Tabela V. 4 e V.5 mostram a variação percentual de aumento (+) ou diminuição (-), com relação ao valor inicial experimental de cada propriedade final, em cada simulação realizada. É bom lembrar que, para o MI, os valores +1 e -1 indicam a variação nos valores dessa propriedade de -20% e +20%, para o SE a variação é de -30% e +30% e, para a densidade, essa variação é de -2% e +2%.

Tabela V. 4 – Variação percentual para s_u , s_e , AR, Rigidez e Dureza

Simulações			Propriedades Finais				
MI	SE	Densidade	s_u	s_e	AR	RIGIDEZ	DUREZA
- 1	- 1	- 1	+25%	-42%	-9%	-58%	-5%
+ 1	- 1	- 1	+16%	-42%	-9%	-58%	-7%
- 1	+ 1	- 1	-168%	-42%	-62%	-58%	-5%
+ 1	+ 1	- 1	-177%	-42%	-62%	-58%	-7%
- 1	- 1	+ 1	+178%	+43%	+62%	+58%	+7%
+ 1	- 1	+ 1	+169%	+43%	+62%	+58%	+5%
- 1	+ 1	+ 1	-15%	+43%	+9%	+58%	+7%
+ 1	+ 1	+ 1	-24%	+43%	+9%	+58%	+5%

Tabela V. 5 – Variação percentual para PV, Tm, Tc e Xc

Simulações			Propriedades Finais			
MI	SE	Densidade	PV	Tm	Tc	Xc
- 1	- 1	- 1	-5%	-4%	-3%	-172%
+ 1	- 1	- 1	-7%	-5%	-4%	-172%
- 1	+ 1	- 1	-5%	-7%	-4%	+48%
+ 1	+ 1	- 1	-7%	-8%	-6%	+48%
- 1	- 1	+ 1	+7%	+8%	+6%	+110%
+ 1	- 1	+ 1	+5%	+7%	+4%	+110%
- 1	+ 1	+ 1	+7%	+5%	+4%	+14%
+ 1	+ 1	+ 1	+5%	+4%	+7%	+14%

V.3. Conclusões

De acordo com a validação e a simulação dos modelos, pode-se concluir que, em geral, os mesmos apresentam resultados satisfatórios, e podem ser úteis para dados da literatura.

No Capítulo VI são apresentados os modelos que correlacionam condições operacionais com propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. Estes modelos são utilizados para o desenvolvimento das correlações entre propriedades finais e condições operacionais.

CAPÍTULO VI

CAPÍTULO VI. Desenvolvimento de Modelos Correlacionando Condições Operacionais com as Propriedades Finais

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo, são apresentados inicialmente os modelos correlacionando condições operacionais com propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. Para o desenvolvimento dessas correlações, foi utilizado um software do modelo determinístico do processo de produção em estudo (Capítulo III). Após o desenvolvimento dessas correlações entre condições operacionais e propriedades intrínsecas, podem-se correlacionar diretamente as condições operacionais com as propriedades finais das resinas de polietileno.

VI.1. Desenvolvimento dos Modelos Correlacionando Condições Operacionais com Propriedades Intrínsecas

Como dito anteriormente, o desenvolvimento de relações que possibilitem o conhecimento das propriedades finais de um polímero na fase do processo de polimerização, a partir de condições operacionais, é de grande utilidade para a produção de resinas com propriedades finais especificadas. Assim, após o conhecimento das correlações entre as propriedades intrínsecas e as propriedades finais, o próximo passo é correlacionar as condições operacionais com as propriedades intrínsecas das resinas para, em seguida, correlacionar diretamente as condições operacionais com as propriedades finais das mesmas. Para isso, foi avaliado aqui o processo de síntese de resinas produzidas na Planta PEL, por meio de simulações com um modelo determinístico dos reatores do processo, validado com dados da indústria, contendo o modelo cinético apresentado no Capítulo III. Desta forma, foi possível desenvolver correlações entre propriedades intrínsecas, que normalmente são tidas como variáveis controladas da planta, com variáveis operacionais utilizadas na produção das resinas.

Para a realização das simulações feitas através do modelo determinístico dos reatores de polimerização do processo em estudo, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 com 1 ponto central. Cada variável controlada do processo foi avaliada quanto às variáveis manipuladas de efeito estatístico, sendo que as variáveis controladas aqui são MI, SE e densidade. Assim, além do software Statistica, foi usado também um software baseado em modelo determinístico do processo de produção, implementado em Fortran. As simulações realizadas mostram o efeito das variáveis de síntese do processo sobre as propriedades intrínsecas do polímero produzido.

VI.2. Planejamento Fatorial e Simulações Utilizando o Software Baseado em Modelo Determinístico do Processo

Na Figura VI. 1 está mostrado um diagrama explicativo do procedimento utilizado para a realização das simulações das propriedades intrínsecas, através da utilização do software baseado em modelo determinístico do processo estudado.

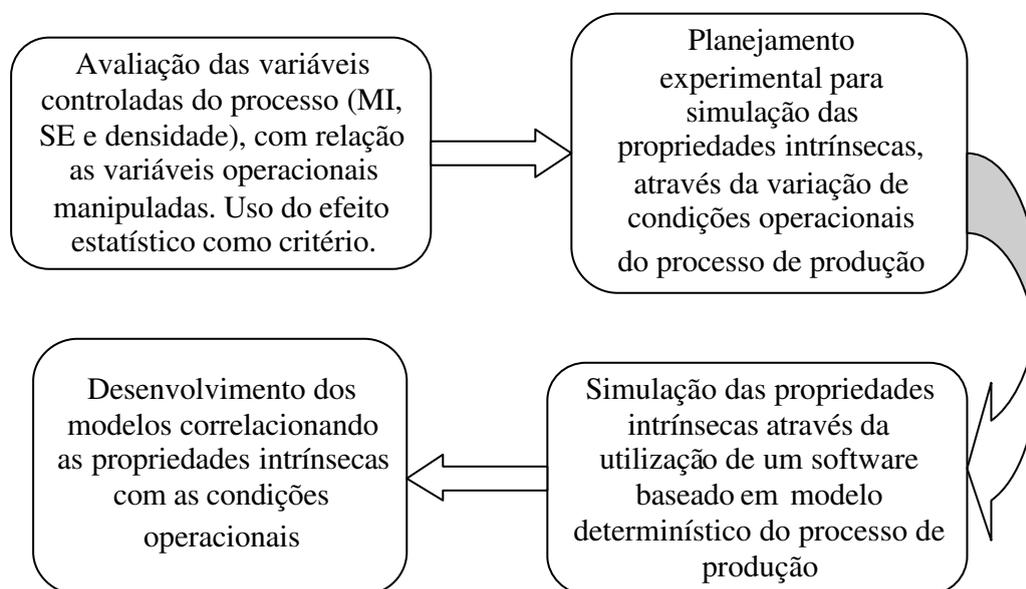


Figura VI. 1 – Diagrama explicativo do procedimento utilizado.

O software do modelo determinístico do processo utilizado aqui foi desenvolvido por Pontes (2005), e foi usado nesta etapa de simulações como gerador de dados.

Considerando-se as possíveis variáveis operacionais que podem ser controladas no processo de produção do polietileno, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 contendo 1 ponto central, que teve como objetivo a determinação das variáveis manipuladas do processo que mais influenciam nas variáveis controladas (MI, SE e densidade) do modelo dos reatores do sistema de produção mostrado no Capítulo III.

As condições de síntese escolhidas foram as utilizadas na síntese de uma resina do Grupo Sopro (PEL). Neste tipo de polietileno é usado o comonômero buteno e, assim, ramificações de 2 carbonos estão presentes na cadeia principal do mesmo, sendo possível a verificação do efeito da estrutura da cadeia sobre as propriedades intrínsecas do polímero. Nas simulações realizadas, as variáveis manipuladas, escolhidas para o planejamento, possuem influência considerável nas propriedades intrínsecas das resinas produzidas. As variáveis operacionais que não exercem influência considerável foram mantidas constantes e seus valores estão mostrados na Tabela VI. 1.

Tabela VI. 1 – Variáveis operacionais mantidas constantes

Variáveis Operacionais	Valores
Rotação de agitação do CSTR (Amp.)	0,00
Pressão (Kgf/cm ²)	200,821
% mássica de alimentação lateral no CSTR	0,00
Desativador 1 (ppm)	0,00
Desativador 2 (ppm)	0,00
% mássica de eteno	17,7
H ₂ (PFR) (ppm)	0,00

As variáveis operacionais manipuladas e os níveis usados no planejamento fatorial encontram-se nas Tabela VI. 2 e VI.3, respectivamente.

Tabela VI. 2 – Variáveis analisadas no planejamento fatorial

Variáveis de Entrada
Vazão de Catalisador (ppm)
Razão co/catalisador
Razão mássica buteno/eteno
Temperatura de alimentação principal (°C)
Variáveis de Saída
MI
SE
Densidade

Tabela VI. 3 – Níveis do planejamento fatorial

Níveis	-1	0	+1
Vazão de Catalisador (Cat)	10	20	30
Razão co/catalisador (co/cat)	1,3	1,6	1,9
Razão buteno/eteno (but/et)	0,03	0,06	0,09
Temperatura de alimentação principal (T)	100	105	110

VI.3. Resultados do Planejamento Fatorial Completo e Desenvolvimento dos Modelos

No planejamento realizado, o nível de confiança escolhido foi 95%. No Apêndice V, podem-se encontrar as tabelas dos coeficientes de regressão e da análise de variância (ANOVA), para cada modelo apresentado neste capítulo, obtidas através do planejamento fatorial e das simulações realizadas com o software determinístico de modelagem dos reatores do processo de produção em estudo. As Figuras VI.2 à VI.7 mostram os gráficos de pareto para as variáveis controladas, através dos quais pode-se avaliar os efeitos das

variáveis operacionais manipuladas sobre as propriedades intrínsecas (MI, SE e densidade), respectivamente.

VI.3.1. MI

Pode-se observar, através da Figura VI. 2, que o MI é controlado principalmente pela vazão de catalisador, pela vazão de alimentação do comonômero buteno-1, e pela temperatura de alimentação principal. Deve-se destacar ainda que, os efeitos de interação entre 1) vazão de catalisador e temperatura, e 2) vazão de catalisador e vazão de alimentação do comonômero buteno-1, também são significativos no intervalo de confiança de 95%, ou seja, nesses casos, o efeito de uma variável depende do nível da outra.

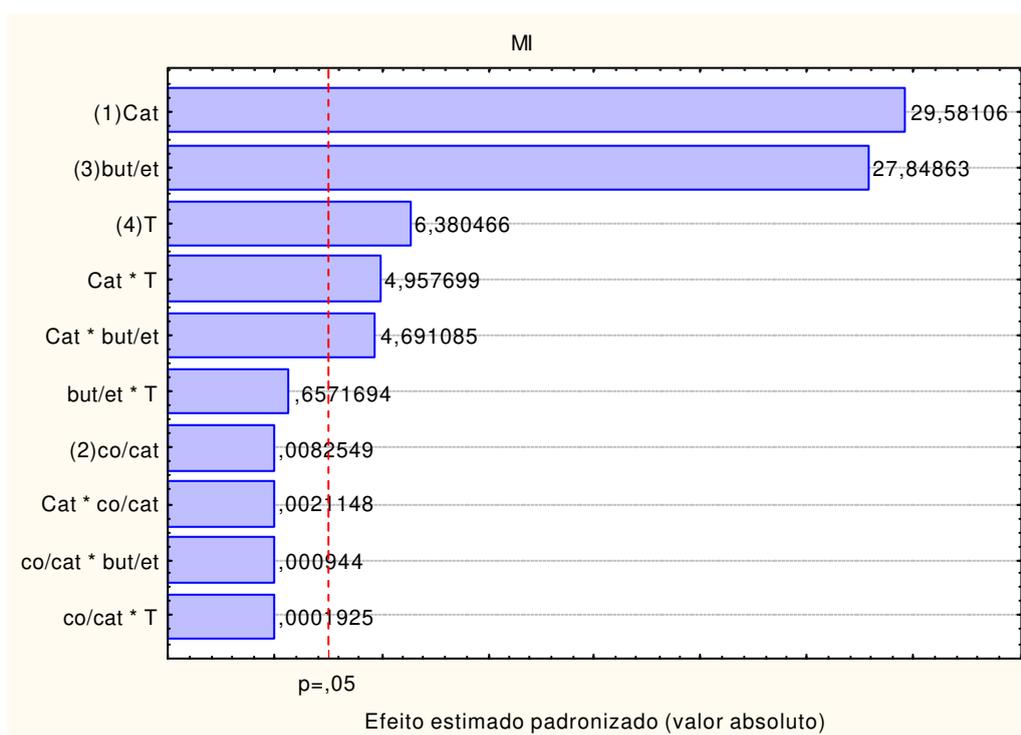


Figura VI. 2 – Diagrama de pareto para o MI.

O modelo correlacionando o MI com as variáveis operacionais manipuladas, cujos níveis estão definidos na Tabela VI.3, está mostrado na Eq. VI.1.

$$\begin{aligned}
 MI = & 0,037908 * Cat + 0,000011 * co/cat + 0,035688 * but/et + 0,008177 * T + \\
 & 0,000003 * Cat * co/cat + 0,006012 * Cat * but/et + 0,006353 * Cat * T + \\
 & 0,000001 * co/cat * but/et + 0,000842 * but/et * T + 0,227472
 \end{aligned}
 \tag{VI.1}$$

O R^2 do modelo acima foi de 0,997 e o coeficiente de correlação múltipla (R) do mesmo foi de 0,998. Ignorando-se os efeitos não significativos observados na Figura VI.2, um novo modelo pode ser encontrado. Assim, na Figura VI. 3, está apresentado o gráfico de pareto para o MI, após serem ignorados esses efeitos não significativos. A Eq. VI.2 mostra esse novo modelo.

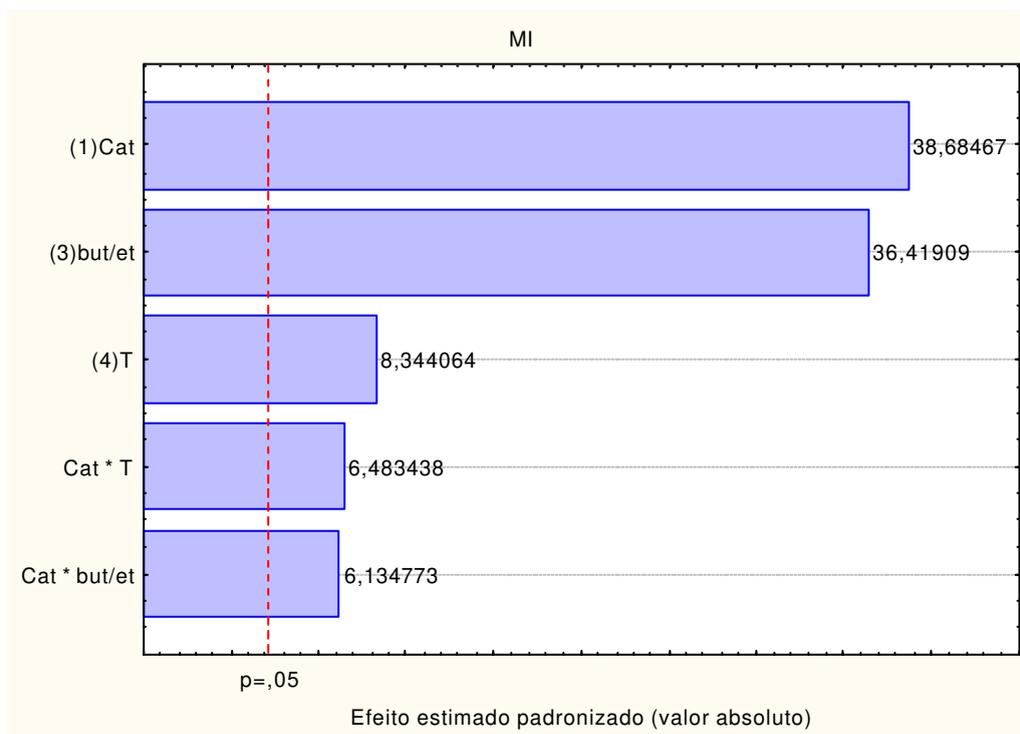


Figura VI. 3 – Diagrama de pareto para o MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo.

$$\begin{aligned}
 MI = & 0,037908 * Cat + 0,035688 * but/et + 0,008177 * T + \\
 & 0,006012 * Cat * but/et + 0,006353 * Cat * T + 0,227472
 \end{aligned}
 \tag{VI.2}$$

O coeficiente de correlação múltipla R^2 do modelo dado pela Eq. VI.2 foi de 0,996.

VI.3.2. SE

Pode-se observar, através da Figura VI. 4, que o SE é controlado principalmente pela vazão de catalisador. A temperatura de alimentação e a vazão de alimentação do comonômero buteno-1 também exercem efeito significativo no SE. Os efeitos de interação entre 1) vazão de catalisador e temperatura, e 2) vazão de catalisador e vazão de alimentação de comonômero buteno-1, também são significativos no intervalo de confiança de 95%.

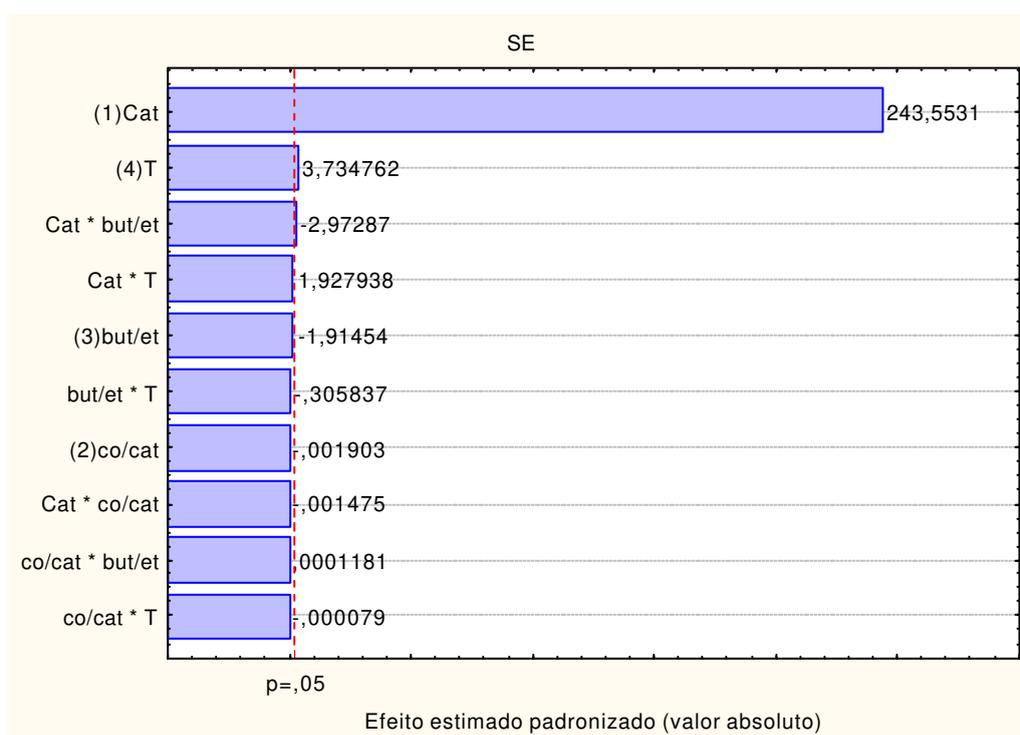


Figura VI. 4 – Diagrama de pareto para o SE.

A Eq. VI.3 mostra o modelo obtido para o SE, contendo todas as variáveis que foram manipuladas.

$$SE = 0,151662 * Cat - 0,000001 * co / cat - 0,001192 * but / et + 0,002326 * T - 0,000001 * Cat * co / cat - 0,001851 * Cat * but / et + 0,001201 * Cat * T - 0,000190 * but / et * T + 1,449025 \quad (VI.3)$$

O R^2 do modelo acima foi de 0,999 e o coeficiente de correlação múltipla (R) do mesmo foi de 0,999. Ignorando-se os efeitos não significativos observados na Figura VI.4, um novo modelo pode ser encontrado. Assim, na Figura VI. 5, está apresentado o gráfico de pareto para o SE, após serem ignorados esses efeitos não significativos. A Eq. VI.4 mostra esse novo modelo.

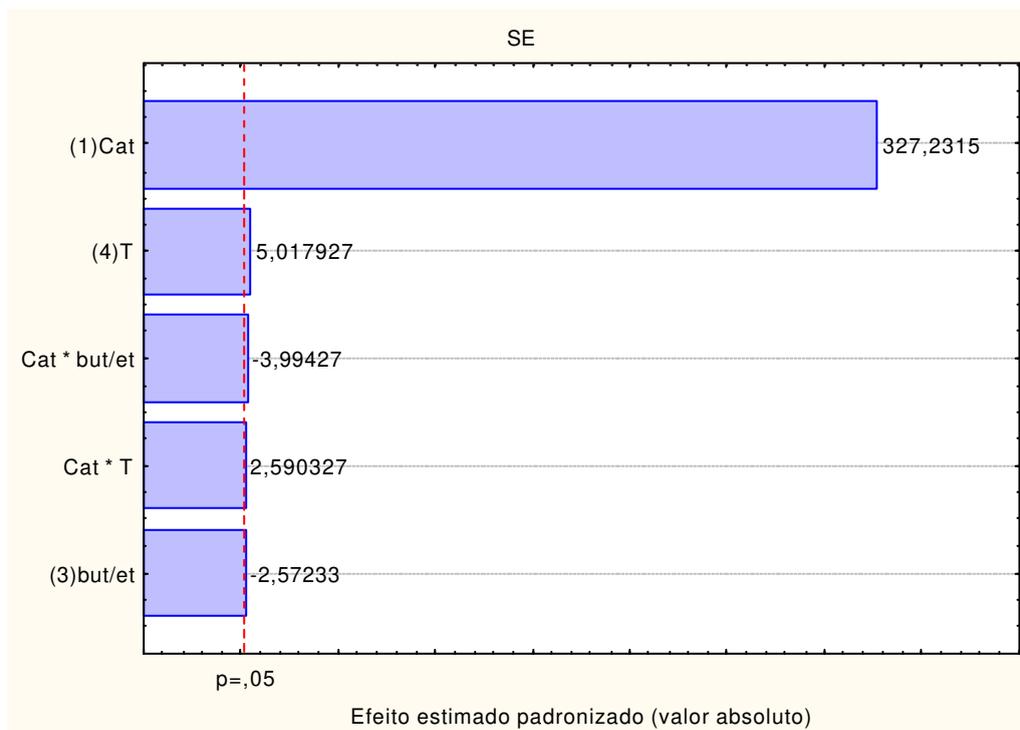


Figura VI. 5 – Diagrama de pareto para o SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo.

$$SE = 0,151662 * Cat - 0,001192 * but / et + 0,002326 * T - 0,001851 * Cat * but / et + 0,001201 * Cat * T + 1,449025 \quad (VI.4)$$

O coeficiente de correlação múltipla R^2 do modelo dado pela Eq. VI.4 também foi de 0,999.

VI.3.3. Densidade

Para a densidade, como esperado, a vazão de alimentação do comonômero, buteno-1 tem efeito estatístico significativo. Tal comonômero é usado na formação de ramificações curtas, as quais na estrutura morfológica fazem com que as cadeias fiquem mais afastadas umas das outras. Tal efeito resulta na diminuição da densidade do polietileno. Pode-se observar, na Eq. VI.5, justamente o efeito negativo da vazão de comonômero sobre a densidade, ou seja, essas duas propriedades estão forte e negativamente correlacionadas. A vazão de catalisador também influencia consideravelmente no controle da densidade. O efeito de interação entre vazão de catalisador e vazão de alimentação do comonômero buteno-1 também possui efeito significativo. Isso pode ser observado na Figura VI. 6.

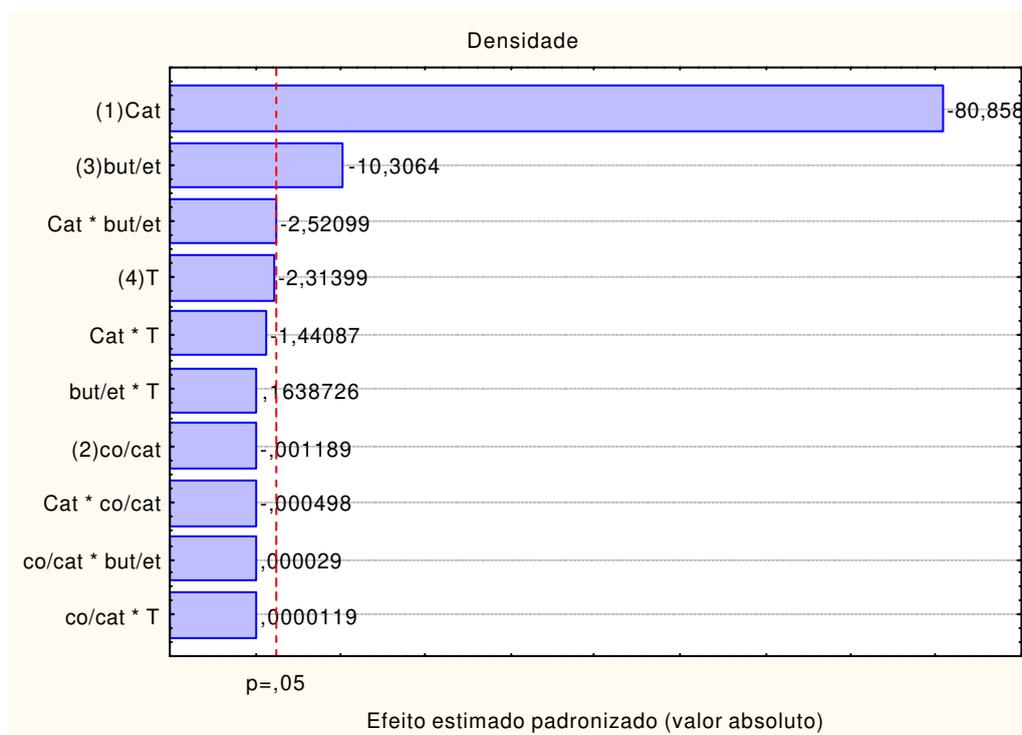


Figura VI. 6 – Diagrama de Pareto para a Densidade.

A Eq. VI.5 mostra o modelo obtido para a Densidade, contendo todas as variáveis que foram manipuladas.

$$Densidade = -0,011978 * Cat - 0,001527 * but / et - 0,000343 * T - 0,000373 * Cat * but / et - 0,000213 * Cat * T + 0,000024 * but / et * T + 0,947749 \quad (VI.5)$$

O R^2 do modelo acima foi de 0,999 e o coeficiente de correlação múltipla (R) do mesmo foi de 0,999. Ignorando-se os efeitos não significativos observados na Figura VI.6, um novo modelo pode ser encontrado. Assim, na Figura VI. 7, está apresentado o gráfico de pareto para a Densidade, após serem ignorados esses efeitos não significativos. A Eq. VI.6 mostra esse novo modelo.

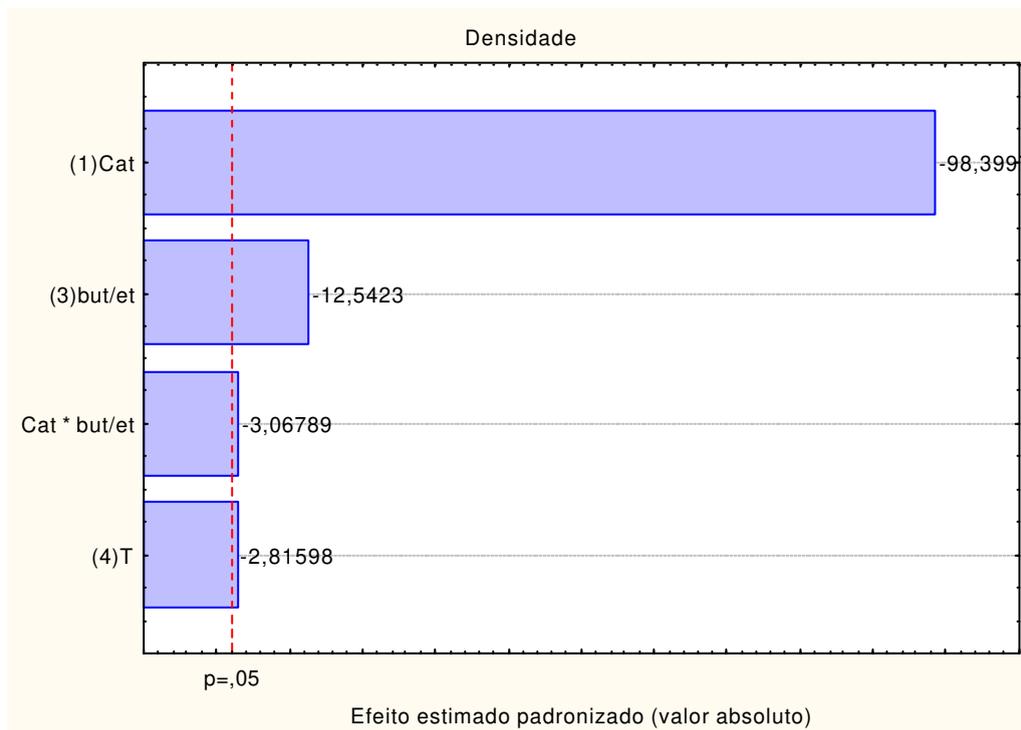


Figura VI. 7 – Diagrama de pareto para a Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo.

$$\text{Densidade} = -0,011978 * \text{Cat} - 0,001527 * \text{but/et} - 0,000343 * T - 0,000373 * \text{Cat} * \text{but/et} + 0,947749 \quad (\text{VI.6})$$

O R^2 do modelo dado pela Eq. VI.6 também foi de 0,998.

VI.4. Propriedades Finais x Condições Operacionais

A partir dos modelos encontrados na seção VI.3, pode-se correlacionar diretamente as propriedades finais com as condições operacionais, através da substituição das Eq. VI.1, VI.3 e VI.5, nas equações IV.3 à IV.70 encontradas no Capítulo IV. Dessa forma, torna-se possível a predição das propriedades finais das resinas de polietileno, neste caso em especial, produzidas na Planta PEL, através das condições operacionais do sistema de produção das mesmas. Foi implementado, na Empresa fornecedora das resinas, uma ferramenta computacional contendo todos os modelos encontrados neste trabalho, através da qual pode-se prever com facilidade e rapidez as propriedades finais do polímero a ser produzido. Pode-se concluir, então, que o desenvolvimento desses modelos tem muito a acrescentar nas rotinas de controle de qualidade de produção e pesquisa de novas resinas com propriedades desejáveis.

VI.5. Conclusões

Os modelos obtidos, correlacionando condições operacionais de síntese com as propriedades intrínsecas das resinas de polietileno foram muito satisfatórios. Estes modelos podem ser inseridos nas equações das propriedades finais das resinas, possibilitando assim a correlação direta entre as propriedades finais e as condições operacionais. O MI é controlado principalmente pela vazão de catalisador, pela vazão de alimentação do comonômero buteno-1, e pela temperatura de alimentação principal. O SE é controlado principalmente pela vazão de catalisador, no entanto, a temperatura de alimentação também possui efeito significativo no SE. A vazão de alimentação do comonômero buteno-1, tem efeito estatístico significativo na densidade, correlacionando-se negativamente com esta propriedade. A vazão de catalisador também influencia consideravelmente no controle da densidade.

CAPÍTULO VII

CAPÍTULO VII. Conclusões e Sugestões

Objetivos do Capítulo

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

VII.1. Conclusões

O desenvolvimento de modelos empíricos capazes de correlacionar propriedades finais com propriedades intrínsecas dos polímeros é de grande importância para a indústria, já que os mesmos podem ser úteis para melhorar a qualidade dos produtos, a produtividade e o desempenho do produto final, atendendo assim especificações e reduzindo os custos das operações.

No presente trabalho, modelos empíricos foram desenvolvidos para predição de diversas propriedades finais de resinas de polietileno. O PE pode ser utilizado em diversas aplicações, entretanto, cada aplicação tem um produto específico, com propriedades adequadas à mesma. Uma grande variedade de resinas foi utilizada, as quais foram divididas em grupos, de acordo com os tipos e aplicações a que se destinam. Um trabalho experimental intenso foi realizado para a caracterização dessas resinas e muitas propriedades foram determinadas, possibilitando desta maneira a construção dos modelos para predição das propriedades finais.

Em geral, os modelos empíricos desenvolvidos mostram que grande parte das propriedades finais apresentou correlação forte e positiva com a densidade. Além disso, pôde-se perceber que as propriedades de distribuição de peso molecular e índice de fluidez apresentam, em alguns casos, fraca correlação com algumas propriedades, não influenciando de maneira significativa os valores de determinadas propriedades finais.

Algumas medidas apresentaram problemas, com uma larga faixa de variação, como foi o caso do alongamento na ruptura. Além disso, algumas propriedades não foram

determinadas para todos os grupos de resinas, levando-se em consideração que as mesmas não apresentam importância significativa, como propriedade final, em todas as aplicações.

Em geral, o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi bom e, com a análise dos parâmetros das equações, pôde-se realizar um estudo envolvendo o comportamento geral das propriedades finais, com relação às propriedades intrínsecas das resinas de polietileno. Houve certa dificuldade, na análise desse comportamento, para propriedades específicas pertencentes aos grupos de resinas voltadas para a indústria de embalagens plásticas flexíveis. Assim, deve-se realizar um estudo envolvendo outras propriedades e características inerentes do polímero, visando a obtenção de um conhecimento mais profundo de outros fatores que exercem maior influência nessas propriedades finais, para a obtenção de modelos ainda mais satisfatórios.

De acordo com a validação e a simulação dos modelos, pode-se concluir que, em geral, os mesmos apresentam resultados satisfatórios e podem ser usados para dados da literatura e indústria.

Outras conclusões importantes puderam ser observadas e percebeu-se que, o entendimento da maneira como as variações nas propriedades morfológicas e moleculares afetam as propriedades finais dos polímeros, envolve um processo de estudo longo, mas muito interessante, além de ser de extrema importância.

VII.2. Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, que certamente irão contribuir para o aprofundamento dos conhecimentos desta área, estão:

- Determinar a faixa de variáveis de entrada em que o modelo pode ser extrapolado;
- Desenvolvimento de modelos empíricos satisfatórios para propriedades que ainda não apresentaram fortes correlações com as variáveis de entrada utilizadas para a construção dos modelos aqui apresentados, incluindo, para a construção desses novos modelos, outras variáveis de entrada, como diâmetro dos esferulitos;
- Estudo mais aprofundado, para um maior conhecimento da influência do teor e tipo de comonomero na estrutura dos polímeros;

- Estudo sobre a influência dos aditivos nas propriedades finais, com eventual modelagem;
- Predizer uma propriedade final a partir do valor de outra(s) propriedade(s) final(is);
- Desenvolvimento de novos produtos;
- Emprego de técnicas de modelagem cognitivas para desenvolvimento de modelos funcionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for impact resistance of plastic film by the free – falling dart method. ASTM D-1709-01. In: *ASTM Standards on Disc*. Philadelphia: ASTM, 2001. v.15.09, 8p. (1 CD Rom).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test methods for specular gloss of plastic film and solid plastics. ASTM D-2457-97. In: *ASTM Standards on Disc*. Philadelphia: ASTM, 2001. v.08.02, 5p. (1 CD Rom).

AVELLA, M. et al. Influence of molecular mass, thermal-treatment and nucleating-agent on structure and fracture-toughness of isotactic polypropylene. *Polymer*, v. 34, n. 14, p. 2951-2960, 1993.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. D., BRUNS, E. B. *Como fazer experimentos*. Campinas/SP: Editora da Unicamp, 2003, 401 p.

BOYLE, A. Polymer-chain packing analysis using molecular modeling. *Journal of Molecular Graphics*, v. 12, n. 3, p. 219-225, setembro, 1994.

BROWN, W. E. *Plastics in food packaging: properties, design and fabrication*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. 539 p.

CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CECHIN, G. In situ polyolefin alloys. *Macromolecular Symposia*. v.78, p. 213-228, fevereiro, 1994.

COSTA, M. C. B., EMBIRUÇU, M., CAVALCANTI, M. J. R., BARTASSON, M. C. Correlating end-use properties to intrinsic properties of LMDPE and HDPE for the definition of reactor operating conditions. In: *19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, 2006a, Potsdam/Berlin, CD-ROOM.

COSTA, M. C. B., BARTASSON, M. C., CAVALCANTI, M. J. R., EMBIRUÇU, M., MACIEL FILHO, R. Development of empirical models for correlation between intrinsic and final properties of resins: application in the injection plastic molding. In: *XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering*, 2006b, Buenos Aires/Argentina, CD-ROOM.

COUTINHO, Fernanda M. B. et al. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polymer*, v. 13, n.1, p. 1-13, março, 2003.

DOMININGHAUS, H. *Plastics for engineers: materials, properties, applications*. Munich: Hanser Gardner Publications, 1993. 798 p.

ELIAS, H. G. *Macromolecules, 1. structure and properties*. New York: Plenum Press, 1977.

EMBIRUÇU, M. *Modelagem, estimação e controle em reatores industriais de polimerização de eteno em solução usando catálise Ziegler-Natta solúvel*. 1988. Tese (Doutorado) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1998.

FLOOD, J. E., NULF, S. A. How molecular weight distribution and drawing temperature affect polypropylene physical-properties and morphology. *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n.23, p. 1504-1512, dezembro, 1990.

GAHLEITNER, M., BERNREITNER, K., NEIßL, W. Influence of molecular structure on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Testing*, v. 14, p. 173-187, 1995.

GAHLEITNER, M. et al. Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, p. 649-657, 1996.

GARCIA, A., SPIM, J. A., Santos, C. A., *Ensaio dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. 247 p.

GUERRINI, L. M., PAULIN FILHO, P. I., BRETAS, R. E. S. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros*, v.14, n.1, p.38-45, Jan./Mar. 2004. ISSN 0104-1428.

HAN, J., GREE, R. H., BOYD, R. H. Glass-transition temperatures of polymers from molecular-dynamics simulations. *Macromolecules*, v. 27, n. 26, p. 7781-7784, 1994.

HERNANDEZ, R. J., SELKE, S. E. M., CULTER, J. D. *Plastics packaging – properties, applications and regulations*. 2 ed. Munich: Hanser Gardner Publications, 2000. 425p.

HINCHLIFFE, M., MONTAGUE, G., WILLIS, M. Correlating polymer resin and end-use properties to molecular-weight distribution. *AIChE Journal*, Canadá, v. 49, n. 10, p. 2609-2618, outubro, 2003.

KUNDU, P. P. et al. Influence of film preparation procedures on the crystallinity, morphology and mechanical properties of LLDPE films. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 1585-1593, março, 2003.

LAMANTIA, F. P., VALENZA, A., ACIERNO, D. Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene. *European Polymer Journal*, v. 22, n. 8, p. 647-652, 1986.

LATADO, A. L. *Desenvolvimento de modelos empíricos para correlação entre propriedades moleculares e morfológicas e propriedades finais de resinas de poli(propileno/etileno)*. 1999. Tese (Mestrado) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

LATADO, A. et al. Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins. *Polymer Testing*, v. 20, p. 419-439, Julho, 2001.

LEE, B. J., PARKS, D. M., AHZI S. Micromechanical modeling of large plastic-deformation and texture evolution in semicrystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics Solids*, v. 41, n. 10, p. 1651-1687, Outubro, 1993.

LOTTI, C. *Tenacificação de polipropileno com borrachas olefínicas*. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1998.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2001. 366 p.

MACIEL FILHO, R., EMBIRUÇU, M., COSTA, M. C. B., BARTASSON, M. C. *Desenvolvimento de modelos de correlações entre propriedades finais e propriedades intrínsecas de artefatos plásticos*. Relatório Finep – Modela 3, 2007, 266p.

MAIER, C., CALAFUT, T. *Polypropylene – the definitive user's guide and databook*. New York: Plastics Design Library, 1998.

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 1991. 218 p.

MANRICH, S. *Estrutura e propriedades de polímeros*, apostila de curso, Escola Politécnica/UFBA, Salvador, Brasil, 1998a.

MANRICH, S. *Processos de transformação de polímeros*, apostila de curso, Escola Politécnica/UFBA, Salvador, Brasil, 1998b.

MARK, F. H. et al. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1986. Volume 5.

MARTINS, G. A. S. *Informações sobre manuseio e estocagem de polietilenos e polipropilenos*, Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S. A., Agosto (1999).

MILES, D. C., BRISTON, J. H. *Polymer technology*. London: Temple Press, 1965.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. *Mechanical properties of polymers and composites*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994. 553 p.

NUNES, R. W., MARTÍN, J. R., JONSON J. G. Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers. *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n 4, p. 205-228, março, 1982.

NIKOLOV, S., DOGHRI, I. A micro/macro constitutive model for the small-deformation behavior of polyethylene. *Polymer*, v. 41, p. 1883-1891, maio, 1999.

OLIVEIRA, L. M. *et al. Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Campinas: CETEA/ITAL, 1996, 219p.

PEACOCK, A. J. *Handbook of polyethylene – structures, properties and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000, p. 459-499. 528 p.

PHILLIPS, R. *et al.* High modulus polypropylene: effect of polymer and processing variables on morphology and properties. *Polymer Engineering and Science*, v. 34, n. 23, p. 1731-1743, dezembro, 1994.

PONTES, K. V. *Simulação, modelagem e análise de reator de polimerização de eteno em solução usando catalisador Ziegler-Natta*. 2005. Tese (Mestrado) – DPQ/FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. *Embalagens plásticas flexíveis – principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

SILVA, A. L. N. *Preparação e avaliação de propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas de misturas à base de polipropileno e poli(etileno-co-1-octeno)*. 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SOFTWARE, implementado em FORTRAN, do modelo determinístico dos reatores de polimerização do sistema em estudo (Planta PEL), desenvolvido por PONTES, K. V. (2005), pertencente as Empresa Politenos Ind. e Com. S/A (atual BRASKEM).

STATISTICA'98 Edition, Versão 5.1, StatSoft, Inc., (1998).

TÉCNICAS DE ENSAIOS DE MATERIAIS, BASEADAS NAS NORMAS DA ASTM, PADRONIZADAS E ADAPTADAS PELA EMPRESA POLITENO IND. E COM. S/A.

THIBAUT, C. *et al.* Morphological and crystallographic texture in polyethylene blown films. Influence on mechanical and optical properties. In: *17th Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Montreal, 2001, CD-ROM.

TROTIGNON, J. P. *et al.* *Précis de matières plastiques: structures-propriétés mise en oeuvre, normalization*. 1 ed. Paris: AFNOR, Nathan, 1982. 230 p.

VAN DOMMELEN, J. A. W. *et al.* Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. *Polymer*, v. 44, n. 19, p. 6089-6101, setembro, 2003.

VAN KREVELEN, D. W. *Properties of polymers; their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Amsterdam, Holanda: Elsevier Science B. V., 1990.

YAMADA, K. *et al.* Isotacticity dependence of spherulitic morphology of isotactic polypropylene. *Polymer*, v. 39, n. 22, p. 5327-5333, 1998.

YONGGANG, L. *et al.* Determination of molecular weight and molecular sizes of polymers by high temperature gel permeation chromatography with a static and dynamic laser light scattering detector. *Polymer*, v. 44 n. 23, p. 7209-7220, novembro, 2003.

APÊNDICE I

Apêndice I. Dados Experimentais

Tabela A-I. 1 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SE	Densidade	Limite de resistência À tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Rigidez	Dureza
RF-1	0,024	0,667	0,366	0,687	0,073	0,533	0,207	0,267
RF-2	0,040	0,467	0,432	0,187	0,100	0,060	0,209	0,333
RF-3	0,127	0,867	0,386	0,500	*	0,433	0,159	0,200
RF-4	0,136	0,533	0,34	0,687	0,067	0,480	0,092	0,200
RF-5	0,022	0,600	0,516	0,937	*	0,500	0,319	0,533
RF-6	0,124	0,400	0,376	0,437	*	0,333	0,120	0,267
RF-7	0,051	0,667	0,402	0,512	0,080	0,483	0,139	0,200
RF-8	0,109	0,533	0,414	0,525	0,060	0,575	0,124	0,200
RF-9	0,036	0,533	0,42	0,856	0,053	0,445	0,142	0,267
RF-10	0,276	0,467	0,67	0,687	0,453	0,860	0,471	0,533
RF-11	0,289	0,267	0,356	0,737	0,022	0,580	0,106	0,200
RF-12	0,413	0,333	0,394	0,187	0,033	0,627	0,140	0,333
RF-13	0,944	0,200	0,854	0,075	0,800	0,620	0,905	0,800
RF-14	0,862	0,267	0,868	0,394	0,687	0,740	0,884	0,867

*Não foi possível a obtenção desses dados

Tabela A-I. 2 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Temperatura de amolecimento vicat	Tm	Tc	Grau de cristalinidade	Resistência ao impacto dardo	Brilho	Opacidade	Claridade	COF
RF-1	0,343	0,136	0,42	0,305	0,283	0,593	0,172	0,713	0,614
RF-2	0,443	0,345	0,41	0,524	0,623	0,838	0,113	0,697	0,771
RF-3	0,300	0,018	0,11	0,395	*	*	*	*	0,743
RF-4	0,286	0,236	0,36	0,247	0,942	0,474	0,269	0,883	0,886
RF-5	0,629	0,545	0,67	0,877	*	*	*	*	0,771
RF-6	0,300	0,209	0,21	0,050	*	*	*	*	0,100
RF-7	0,200	0,054	0,27	0,448	0,340	0,564	0,165	0,883	0,057
RF-8	0,286	0,127	0,17	0,535	0,355	0,907	0,072	0,907	0,014
RF-9	0,457	0,272	0,34	0,305	0,588	1,000	0,037	0,913	0,014
RF-10	0,629	0,454	0,51	0,556	0,095	0,371	0,337	0,830	0,157
RF-11	0,200	0,418	0,50	0,095	0,650	0,150	0,617	0,563	0,529
RF-12	0,229	0,109	0,16	0,337	0,107	0,002	0,924	0,007	0,529
RF-13	0,886	0,972	0,63	0,998	0,020	0,033	0,828	0,407	0,357
RF-14	0,857	0,709	0,93	0,745	0,028	0,017	0,980	0,087	0,357

*Não foi possível a obtenção desses dados

Tabela A-I. 3 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Limite de resistência à tração MD	Limite de resistência à tração TD	Limite de escoamento MD	Limite de escoamento TD	Alongamento na ruptura MD	Alongamento na ruptura TD	Resistência ao rasgo MD	Resistência ao rasgo TD
RF-1	0,686	0,440	0,175	0,120	0,213	0,297	0,196	0,571
RF-2	0,571	0,823	0,217	0,200	0,258	0,399	0,854	0,857
RF-3	0,589	0,657	0,142	0,140	0,993	0,946	0,200	0,393
RF-4	0,494	0,733	0,108	0,087	0,458	0,370	0,733	0,929
RF-5	0,897	1,000	0,167	0,107	0,133	0,366	0,379	0,929
RF-6	0,143	0,013	0,167	0,107	0,330	0,091	0,212	0,464
RF-7	0,143	0,247	0,650	0,453	0,265	0,361	0,129	0,429
RF-8	0,143	0,247	0,117	0,023	0,288	0,306	0,171	0,464
RF-9	0,114	0,212	0,250	0,167	0,033	0,059	0,454	0,750
RF-10	0,323	0,373	0,983	0,993	0,373	0,394	0,021	0,179
RF-11	0,137	0,433	0,950	0,820	0,172	0,267	0,992	0,971
RF-12	0,414	0,480	0,175	0,120	0,665	0,621	0,158	0,343
RF-13	0,006	0,167	0,217	0,200	0,638	0,529	0,017	0,036
RF-14	0,011	0,273	0,142	0,140	0,628	0,516	0,017	0,036

Tabela A-I. 4 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SR	Densidade	Limite de resistência À tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Rigidez	Dureza
RFB-1	0,006	0,250	0,550	1,000	0,550	0,933	0,065	0,800
RFB-2	0,041	0,750	0,520	1,000	0,375	0,880	0,034	0,800
RFB-3	0,014	0,250	0,575	0,900	0,325	0,873	0,139	0,800
RFB-4	0,283	**	0,610	0,286	0,250	0,850	0,156	0,200
RFB-5	0,297	**	0,950	0,386	0,875	0,167	0,990	1,00
RFB-6	0,221	**	0,500	0,557	0,300	1,000	0,086	0,600
RFB-7	1,000	**	0,400	0,143	0,050	0,493	0,049	0,200

**Propriedade não mensurável

Tabela A-I. 5 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Temperatura de amolecimento vicat	Tm	Tc	Grau de cristalinidade	Resistência ao impacto dardo	Brilho	Opacidade	Claridade	COF
RFB-1	0,875	0,430	0,400	0,467	0,983	0,050	0,771	0,308	0,968
RFB-2	0,625	0,490	0,367	0,920	0,510	0,231	0,636	0,408	*
RFB-3	0,625	0,500	0,333	0,078	0,719	0,008	0,971	0,058	0,011
RFB-4	0,375	0,560	0,189	0,537	0,356	0,912	0,186	0,583	0,042
RFB-5	0,500	0,900	0,922	0,840	0,004	0,035	0,914	0,525	0,074
RFB-6	0,375	0,380	0,311	0,732	0,312	0,988	0,014	0,958	*
RFB-7	0,125	0,090	0,067	0,919	0,042	0,377	0,643	0,642	*

*Não foi possível a obtenção desses dados

Tabela A-I. 6 – Dados experimentais das resinas do grupo Filme (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Limite de resistência à tração MD	Limite de resistência à tração TD	Limite de escoamento MD	Limite de escoamento TD	Alongamento na ruptura MD	Alongamento na ruptura TD	Resistência ao rasgo MD	Resistência ao rasgo TD
RFB-1	0,971	1,000	0,500	0,200	1,00	0,359	0,160	0,128
RFB-2	0,786	0,786	0,325	0,180	0,786	0,294	0,153	0,120
RFB-3	0,757	0,929	0,400	0,220	0,929	0,050	0,091	0,332
RFB-4	0,786	0,821	0,402	0,340	0,821	0,371	0,964	0,900
RFB-5	0,286	0,429	0,900	0,940	0,429	1,000	0,600	0,400
RFB-6	0,714	0,857	0,287	0,160	0,857	0,419	0,655	0,760
RFB-7	0,0714	0,0357	0,080	0,046	0,0357	0,500	0,273	0,364

Tabela A-I. 7 – Dados experimentais das resinas do grupo Injeção utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SE	Densidade	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Rigidez	Dureza
RI-1	0,555	**	0,133	0,037	0,120	0,098	0,005	0,045
RI-2	0,543	**	0,233	0,037	0,255	0,152	0,226	0,136
RI-3	0,863	**	0,342	0,048	0,255	0,003	0,310	0,454
RI-4	0,882	0,80	0,328	0,052	0,800	0,018	0,293	0,500
RI-5	0,0002	0,40	0,672	1,000	1,000	0,740	0,805	0,773
RI-6	0,108	0,20	0,858	0,604	0,950	0,943	0,956	0,909
RI-7	0,107	0,40	0,823	0,633	0,750	0,867	0,680	0,818
RI-8	0,122	**	0,667	0,419	0,905	0,553	0,945	0,682
RI-9	0,386	**	0,753	0,241	0,970	0,302	0,991	0,955
RI-10	0,606	**	0,810	0,304	0,700	0,128	0,903	1,000
RI-11	0,404	0,20	0,133	0,074	0,750	0,051	0,142	0,318
RI-12	0,990	**	0,753	0,156	0,010	0,068	0,960	0,909
RI-13	0,0918	**	0,800	0,556	0,050	0,998	0,856	0,909

**Propriedade não mensurável

Tabela A-I. 8 – Dados experimentais das resinas do grupo Injeção utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Temperatura de amolecimento vicat	Tm	Tc	Grau de cristalinidade	Resistência ao impacto Izod
RI-1	0,015	0,009	0,027	0,003	1,000
RI-2	0,108	0,597	0,657	0,499	***
RI-3	0,115	0,612	0,740	0,379	***
RI-4	0,112	0,606	0,683	0,291	0,456
RI-5	0,362	0,944	0,893	0,875	0,581
RI-6	0,369	0,975	0,960	0,888	0,528
RI-7	0,385	0,966	0,970	0,956	0,369
RI-8	0,346	0,819	0,840	0,678	0,006
RI-9	0,333	0,919	0,837	0,957	0,117
RI-10	0,335	0,944	0,840	0,953	0,125
RI-11	0,071	0,237	0,223	0,221	0,247
RI-12	0,315	0,809	0,880	0,988	***
RI-13	0,354	1,000	0,843	0,782	***

***Não houve rompimento dos corpos de prova

Tabela A-I. 9 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SE	Densidade	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Rigidez	Dureza
RS-1	0,033	0,850	0,760	0,448	0,936	0,659	0,948	0,923
RS-2	0,013	1,000	0,572	0,668	0,714	0,941	0,663	0,769

Tabela A-I. 10 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEL) utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Temperatura de amolecimento Vicat	Tm	Tc	Grau de cristalinidade	Inchamento do fundido
RS-1	1,000	0,969	0,969	0,612	0,204
RS-2	0,800	0,577	0,577	0,767	0,932

Tabela A-I. 11 – Dados experimentais das resinas do grupo Sopro (PEBD) utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SR	Densidade	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Temperatura de amolecimento vicat	Tm	Tc	Rigidez
RSB-1	0,837	0,967	0,5	0,287	0,155	0,044	0,095	0,264	0,09	0,011
RSB-2	0,012	0,133	0,75	0,613	0,985	0,692	0,730	0,753	0,92	0,931
RSB-3	0,925	0,100	0,5	0,740	0,195	0,946	0,215	0,453	0,32	0,134

Tabela A-I. 12 – Dados experimentais das resinas do grupo Ráfia-roto utilizados no desenvolvimento dos modelos

Resina	MI	SE	Densidade	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Alongamento na ruptura	Rigidez	Dureza
RR-1	0,548	0,150	0,102	0,012	0,029	0,015	0,065	0,077
RR-2	0,584	0,150	0,245	0,300	0,214	0,532	0,183	0,231
RR-3	0,984	0,150	0,110	0,064	0,029	0,276	0,030	0,154
RR-4	0,645	0,050	0,140	0,232	0,193	0,366	0,142	0,231
RR-5	0,100	0,500	0,742	0,820	0,879	0,988	0,920	0,692
RR-6	0,103	0,083	0,425	0,960	0,550	0,741	0,488	0,615
RR-7	0,013	0,983	0,537	0,136	0,536	0,151	0,557	0,769

Tabela A-I. 13 – Dados experimentais das resinas do grupo Ráfia-roto utilizados no desenvolvimento dos modelos (continuação)

Resina	Temperatura de amolecimento Vicat	Tm	Tc	Grau de cristalinidade
RR-1	0,200	0,038	0,291	0,098
RR-2	0,400	0,062	0,310	0,446
RR-3	0,150	0,069	0,118	0,0237
RR-4	0,350	0,023	0,064	0,050
RR-5	1,000	0,838	0,982	0,974
RR-6	0,950	0,646	0,882	0,736
RR-7	0,900	0,546	0,818	0,622

Tabela A-I. 14 – Dados experimentais das resinas da literatura, utilizadas para validação de alguns modelos

Resina	Limite de escoamento	Rigidez	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Resistência ao impacto Izod
RL-1	0,600	0,78	0,400	0,143	0,050
RL-2	0,700	0,86	0,400	0,429	0,150
RL-3	0,400	0,66	0,300	0,571	0,250
RL-4	0,100	0,2	0,200	0,429	1,000
RL-5	1,000	0,976	0,900	0,857	0,190
RL-6	0,800	0,664	0,700	0,286	0,080
RL-7	0,600	0,78	0,400	0,143	0,050

APÊNDICE II

Apêndice II. Tabelas de correlações

Tabela A-II. 1 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL)

Propriedades	MI	SE	Densidade	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Rigidez	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Tm	Tc	Xc	Resist. ao impacto dardo
MI	1,00	-0,73	0,84	0,86	-0,56	0,52	0,87	0,81	0,68	0,75	0,58	0,52	-0,63
SE	-0,73	1,00	-0,52	-0,57	0,43	-0,29	-0,52	-0,55	-0,42	-0,68	-0,49	-0,16	0,35
Densidade	0,84	-0,52	1,00	0,98	-0,34	0,52	0,98	0,97	0,94	0,86	0,77	0,78	-0,70
Limite de escoamento	0,86	-0,57	0,98	1,00	-0,44	0,48	0,98	0,96	0,93	0,88	0,79	0,88	-0,67
Limite de resistência à tração	-0,56	0,43	-0,34	-0,44	1,00	0,15	-0,38	-0,32	-0,18	-0,20	0,07	-0,25	0,47
Alongamento na ruptura	0,52	-0,29	0,52	0,48	0,15	1,00	0,48	0,46	0,36	0,33	0,37	0,27	-0,61
Rigidez	0,87	-0,52	0,98	0,98	-0,38	0,48	1,00	0,97	0,93	0,87	0,78	0,77	-0,68
Dureza	0,81	-0,55	0,97	0,96	-0,32	0,46	0,97	1,00	0,95	0,88	0,83	0,78	-0,70
Ponto de amolecimento vicat	0,68	-0,42	0,94	0,93	-0,18	0,36	0,93	0,95	1,00	0,89	0,81	0,81	-0,57
Tm	0,75	-0,68	0,86	0,88	0,20	0,33	0,87	0,88	0,89	1,00	0,85	0,69	-0,40
Tc	0,58	-0,49	0,77	0,79	0,07	0,37	0,78	0,83	0,81	0,85	1,00	0,60	-0,34
Xc	0,52	-0,16	0,78	0,88	-0,25	0,27	0,77	0,78	0,81	0,69	0,60	1,00	-0,67
Resistência ao impacto dardo	-0,63	0,35	-0,70	-0,67	0,47	-0,61	-0,68	-0,70	-0,57	-0,40	-0,34	-0,67	1,00

Tabela A-II. 2 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL) (continuação)

Propriedades	MI	SE	Densidade	Limite de esc. MD	Limite de esc. TD	Limite de resist. à tração MD	Limite de resist. à tração TD	Along. na ruptura MD	Along. na ruptura TD	Resist. ao rasgo MD	Resist. ao rasgo TD
MI	1,00	-0,73	0,84	0,82	0,83	-0,54	-0,36	0,51	0,34	-0,39	-0,69
SE	-0,73	1,00	-0,52	-0,44	-0,46	0,58	0,37	0,03	0,22	-0,05	0,25
Densidade	0,84	-0,52	1,00	0,95	0,96	-0,39	-0,24	0,30	0,22	-0,52	-0,70
Limite de escoamento MD	0,82	-0,44	0,95	1,00	0,99	-0,26	-0,17	0,46	0,36	-0,56	-0,71
Limite de escoamento TD	0,83	-0,46	0,96	0,99	1,00	-0,27	-0,17	0,43	0,32	-0,53	-0,70
Limite de resist. à tração MD	-0,54	0,58	-0,39	-0,26	-0,27	1,00	0,86	-0,04	0,25	0,23	0,49
Limite de resist. à tração TD	-0,36	0,37	-0,24	-0,17	-0,17	0,86	1,00	0,01	0,35	0,48	0,58
Alongamento na ruptura MD	0,51	0,03	0,30	0,46	0,43	-0,04	0,01	1,00	0,88	-0,41	-0,59
Alongamento na ruptura TD	0,34	0,22	0,22	0,36	0,32	0,25	0,35	0,88	1,00	-0,28	-0,40
Resistência ao rasgo MD	-0,39	-0,05	-0,52	-0,56	-0,53	0,23	0,48	-0,41	-0,28	1,00	0,87
Resistência ao rasgo TD	-0,69	0,25	-0,70	-0,71	-0,70	0,49	0,58	-0,59	-0,40	0,87	1,00

Tabela A-II. 3 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEL) (continuação)

Propriedades	MI	SE	Densidade	Brilho	Opacidade	Claridade	COF
MI	1,00	-0,85	0,83	-0,80	0,88	-0,76	-0,11
SE	-0,85	1,00	-0,58	0,74	-0,85	0,75	0,24
Densidade	0,83	-0,58	1,00	-0,50	0,58	-0,43	-0,17
Brilho	-0,80	0,74	-0,50	1,00	-0,94	0,80	-0,15
Opacidade	0,88	-0,85	0,58	-0,94	1,00	-0,92	0,08
Claridade	-0,76	0,75	-0,43	0,80	-0,92	1,00	-0,07
COF	-0,11	0,24	-0,17	-0,15	0,08	-0,07	1,00

Tabela A-II. 4 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD)

Propriedades	MI	Densidade	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Rigidez	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Tm	Tc	Xc	Resist. ao impacto dardo
MI	1,00	-0,26	-0,47	-0,83	-0,52	0,01	-0,66	-0,86	-0,52	-0,36	0,52	-0,72
Densidade	-0,26	1,00	0,88	-0,11	-0,64	0,95	0,57	0,22	0,94	0,92	0,01	-0,28
Limite de escoamento	-0,47	0,88	1,00	0,25	-0,45	0,81	0,82	0,55	0,86	0,97	0,03	0,03
Limite de resistência à tração	-0,83	-0,11	0,25	1,00	0,56	-0,30	0,65	0,88	0,11	0,14	-0,41	0,84
Alongamento na ruptura	-0,52	-0,64	-0,45	0,56	1,00	-0,82	-0,14	0,35	-0,38	-0,57	-0,43	0,72
Rigidez	0,01	0,95	0,81	-0,30	-0,82	1,00	0,49	-0,01	0,81	0,89	0,19	-0,50
Dureza	-0,66	0,57	0,82	0,65	-0,14	0,49	1,00	0,72	0,63	0,81	-0,14	0,30
Ponto de amolecimento vicat	-0,86	0,22	0,55	0,88	0,35	-0,01	0,72	1,00	0,39	0,39	-0,46	0,84
Tm	-0,52	0,94	0,86	0,11	-0,38	0,81	0,63	0,39	1,00	0,87	-0,10	-0,08
Tc	-0,36	0,92	0,97	0,14	-0,57	0,89	0,81	0,39	0,87	1,00	0,11	-0,16
Xc	0,52	0,01	0,03	-0,41	-0,43	0,19	-0,14	-0,46	-0,10	0,11	1,00	-0,67
Resistência ao impacto dardo	-0,72	-0,28	0,03	0,84	0,72	-0,50	0,30	0,84	-0,08	-0,16	-0,67	1,00

Tabela A-II. 5 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD) (continuação)

Propriedades	MI	Densidade	Limite de esc. MD	Limite de esc. TD	Limite de resist. à tração MD	Limite de resist. à tração TD	Along. na ruptura MD	Along. na ruptura TD	Resist. ao rasgo MD	Resist. ao rasgo TD
MI	1,00	-0,26	-0,43	-0,34	-0,86	-0,92	0,36	-0,39	0,16	0,19
Densidade	-0,26	1,00	0,96	0,99	-0,15	-0,01	0,70	0,26	0,34	0,05
Limite de escoamento MD	-0,43	0,96	1,00	0,97	0,05	0,17	0,61	0,28	0,22	-0,07
Limite de escoamento TD	-0,34	0,99	0,97	1,00	-0,05	0,08	0,67	0,34	0,39	0,10
Limite de resistência à tração MD	-0,86	-0,15	0,05	-0,05	1,00	0,97	-0,61	0,48	-0,08	-0,03
Limite de resistência à tração TD	-0,92	-0,01	0,17	0,08	0,97	1,00	-0,56	0,57	-0,04	0,03
Alongamento na ruptura MD	0,36	0,70	0,61	0,67	-0,61	-0,56	1,00	-0,02	0,42	0,10
Alongamento na ruptura TD	-0,39	0,26	0,28	0,34	0,48	0,57	-0,02	1,00	0,75	0,78
Resistência ao rasgo MD	0,16	0,34	0,22	0,39	-0,08	-0,04	0,42	0,75	1,00	0,90
Resistência ao rasgo TD	0,19	0,05	-0,07	0,10	-0,03	0,03	0,10	0,78	0,90	1,00

Tabela A-II. 6 – Matriz de correlação para resinas do grupo Filme (PEBD) (continuação)

Propriedades	MI	Densidade	Brilho	Opacidade	Claridade	COF
MI	1,00	-0,26	0,21	-0,11	0,45	-0,55
Densidade	-0,26	1,00	-0,32	0,36	-0,13	-0,39
Brilho	0,21	-0,32	1,00	-0,98	0,79	-0,30
Opacidade	-0,11	0,36	-0,98	1,00	-0,80	0,11
Claridade	0,45	-0,13	0,79	-0,80	1,00	-0,12
COF	-0,55	-0,39	-0,30	0,11	-0,12	1,00

Tabela A-II. 7 – Matriz de correlação para resinas do grupo Injeção

Propriedades	MI	Densidade	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Rigidez	Tm	Tc	Xc	Resist. ao impacto Izod
MI	1,00	-0,42	-0,48	-0,80	-0,87	-0,28	-0,55	-0,37	-0,39	-0,26	-0,34	-0,25
Densidade	-0,42	1,00	0,98	0,68	0,67	0,95	0,97	0,95	0,92	0,85	0,94	-0,69
Limite de escoamento	-0,48	0,98	1,00	0,72	0,66	0,94	0,97	0,94	0,90	0,83	0,93	-0,63
Limite de resistência à tração	-0,80	0,68	0,72	1,00	0,86	0,59	0,78	0,61	0,67	0,59	0,63	0,03
Alongamento na ruptura	-0,87	0,67	0,66	0,86	1,00	0,51	0,73	0,55	0,64	0,54	0,54	0,18
Dureza	-0,28	0,95	0,94	0,59	0,51	1,00	0,92	0,94	0,89	0,81	0,91	-0,84
Ponto de amolecimento vicat	-0,55	0,97	0,97	0,78	0,73	0,92	1,00	0,95	0,92	0,85	0,94	-0,60
Rigidez	-0,37	0,95	0,94	0,61	0,55	0,94	0,95	1,00	0,88	0,82	0,92	-0,83
Tm	-0,39	0,92	0,90	0,67	0,64	0,89	0,92	0,88	1,00	0,97	0,92	-0,54
Tc	-0,26	0,85	0,83	0,59	0,54	0,81	0,85	0,82	0,97	1,00	0,87	-0,34
Xc	-0,34	0,94	0,93	0,63	0,54	0,91	0,94	0,92	0,92	0,87	1,00	-0,71
Resistência ao impacto Izod	-0,25	-0,69	-0,63	0,03	0,18	-0,84	-0,60	-0,83	-0,54	-0,34	-0,71	1,00

Tabela A-II. 8 – Matriz de correlação para resinas do grupo Sopro (PEL)

Propriedades	MI	SE	Densidade	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Rigidez	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Tm	Tc	Xc	Inchamento do fundido
MI	1,00	-0,73	-0,88	-0,88	-0,63	-0,54	-0,87	-0,91	-0,94	-0,86	-0,95	-0,87	-0,37
SE	-0,73	1,00	0,76	0,70	0,14	0,28	0,72	0,82	0,65	0,66	0,70	0,58	0,75
Densidade	-0,88	0,76	1,00	0,99	0,63	0,69	0,99	0,95	0,94	0,96	0,93	0,89	-0,44
Limite de escoamento	-0,88	0,70	0,99	1,00	0,71	0,75	0,99	0,95	0,94	0,97	0,92	0,88	-0,82
Limite de resistência à tração	-0,63	0,14	0,63	0,71	1,00	0,90	0,66	0,59	0,73	0,69	0,73	0,81	-0,10
Alongamento na ruptura	-0,54	0,28	0,69	0,75	0,90	1,00	0,70	0,60	0,65	0,66	0,66	0,78	0,16
Rigidez	-0,87	0,72	0,99	0,99	0,66	0,70	1,00	0,94	0,93	0,97	0,92	0,87	-0,58
Dureza	-0,91	0,82	0,95	0,95	0,59	0,60	0,94	1,00	0,95	0,94	0,92	0,83	
Ponto de amolecimento vicat	-0,94	0,65	0,94	0,94	0,73	0,65	0,93	0,95	1,00	0,95	0,97	0,93	-0,44
Tm	-0,86	0,66	0,96	0,97	0,69	0,66	0,97	0,94	0,95	1,00	0,94	0,85	-0,73
Tc	-0,95	0,70	0,93	0,92	0,73	0,66	0,92	0,92	0,97	0,94	1,00	0,94	-0,53
Xc	-0,87	0,58	0,89	0,88	0,91	0,78	0,87	0,83	0,93	0,85	0,94	1,00	-0,96
Inchamento do fundido	-0,37	0,75	-0,44	-0,82	-0,10	0,16	-0,58		-0,44	-0,73	-0,53	-0,69	1,00

Tabela A-II. 9 – Matriz de correlação para resinas do grupo Sopro (PEBD)

Propriedades	MI	SR	Densidade	Rigidez	Ponto de amolecimento vicat	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Tm	Tc	Xc
MI	1,00	0,38	-0,95	-0,94	-0,94	-0,95	-0,05	-0,10	-0,86	-0,92	-0,47
SR	0,38	1,00	-0,61	-0,57	-0,61	-0,48	-0,68	-0,55	-0,78	-0,68	-0,37
Densidade	-0,95	-0,61	1,00	0,99	0,99	0,97	0,25	0,19	0,97	0,99	0,49
Rigidez	-0,94	-0,57	0,99	1,00	0,99	0,98	0,26	0,23	0,96	0,98	0,50
Ponto de amolecimento vicat	-0,94	-0,61	0,99	0,99	1,00	0,98	0,28	0,24	0,97	0,99	0,50
Limite de escoamento	-0,95	-0,48	0,97	0,98	0,98	1,00	0,12	0,15	0,91	0,96	0,45
Limite de resistência à tração	-0,05	-0,68	0,25	0,26	0,28	0,12	1,00	0,68	0,41	0,30	0,20
Alongamento na ruptura	-0,10	-0,55	0,19	0,23	0,24	0,15	0,68	1,00	0,33	0,27	0,18
Tm	-0,86	-0,78	0,97	0,96	0,97	0,91	0,41	0,33	1,00	0,98	0,52
Tc	-0,92	-0,68	0,99	0,98	0,99	0,96	0,30	0,27	0,98	1,00	0,53
Xc	-0,47	-0,37	0,49	0,50	0,50	0,45	0,20	0,18	0,52	0,53	1,00

Tabela A-II. 10 – Matriz de correlação para resinas do grupo Ráfia-roto

Propriedades	MI	SE	Densidade	Limite de esc.	Limite de resist. à tração	Along. na ruptura	Dureza	Ponto de amolecimento vicat	Rigidez	Tm	Tc	Xc
MI	1,00	-0,63	-0,85	-0,86	-0,61	-0,41	-0,90	-0,94	-0,85	-0,86	-0,93	-0,87
SE	-0,63	1,00	0,66	0,54	0,07	-0,09	0,72	0,57	0,59	0,54	0,58	0,50
Densidade	-0,85	0,66	1,00	0,98	0,67	0,66	0,93	0,94	0,99	0,95	0,93	0,95
Limite de escoamento	-0,86	0,54	0,98	1,00	0,78	0,75	0,92	0,96	0,99	0,96	0,92	0,95
Limite de resistência à tração	-0,61	-0,07	0,67	0,78	1,00	0,91	0,62	0,77	0,72	0,78	0,72	0,80
Alongamento na ruptura	-0,41	-0,09	0,66	0,75	0,91	1,00	0,50	0,63	0,70	0,67	0,57	0,75
Dureza	-0,90	0,72	0,93	0,92	0,62	0,50	1,00	0,97	0,90	0,93	0,92	0,88
Ponto de amolecimento vicat	-0,94	0,57	0,94	0,96	0,77	0,63	0,97	1,00	0,93	0,96	0,96	0,94
Rigidez	-0,85	0,59	0,99	0,99	0,72	0,70	0,90	0,93	1,00	0,96	0,92	0,94
Tm	-0,86	0,54	0,95	0,96	0,78	0,67	0,93	0,96	0,96	1,00	0,97	0,93
Tc	-0,93	0,58	0,93	0,92	0,72	0,57	0,92	0,96	0,92	0,97	1,00	0,95
Xc	-0,87	0,50	0,95	0,95	0,80	0,75	0,88	0,94	0,94	0,93	0,95	1,00

APÊNDICE III
Apêndice III. Parâmetros dos modelos
A-III.1. – Grupo Filme (PEL)

Tabela A-III.1. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,563		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,480545	0,035884
Intersecção	0,647984	0,000000

Tabela A-III.1. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,983		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,419660	0,000000
Intersecção	-0,491107	0,000000

Tabela A-III.1. 3 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,994		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	0,54074	0,017761
SE	0,24595	0,012586
Densidade	1,24398	0,000001
MI*SE	-1,23798	0,019404
Intersecção	-0,46758	0,000000

Tabela A-III.1. 4 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,966		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,216160	0,000000
Intersecção	-0,218757	0,000000

Tabela A-III.1. 5 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,957		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,262937	0,056473
Densidade	1,582808	0,000010
Intersecção	-0,271632	0,000026

Tabela A-III.1. 6 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,909		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,276052	0,341922
SE	-0,650592	0,049226
Densidade	1,333201	0,005197
Intersecção	0,066323	0,275198

Tabela A-III.1. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,806		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,406382	0,248748
SE	-0,419080	0,257178
Densidade	1,323616	0,014649
Intersecção	0,067878	0,237747

Tabela A-III.1. 8 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade

R = 0,833		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	0,503620	0,111447
Densidade	1,462043	0,000468
Intersecção	-0,496297	0,001569

Tabela A-III.1. 9 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto dardo

R = 0,759		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,651009	0,423126
SE	-0,898365	0,394837
Densidade	-0,573513	0,526267
Intersecção	1,245210	0,045973

Tabela A-III.1. 10 – Resultados do modelo para Limite de escoamento MD

R = 0,953		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,656796	0,000000
Intersecção	-0,457591	0,000000

Tabela A-III.1. 11 – Resultados do modelo para Limite de escoamento TD

R = 0,962		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,599683	0,000000
Intersecção	-0,491351	0,000000

Tabela A-III.1. 12 – Resultados do modelo para Brilho

R = 0,858		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,243752	0,000802
Intersecção	-0,017029	0,882870

Tabela A-III.1. 13 – Resultados do modelo para Opacidade

R = 0,576		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,064350	0,057239
Intersecção	-0,123454	0,648382

Tabela A-III.1. 14 – Resultados do modelo para Claridade

R = 0,775		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,177179	0,017040
Intersecção	0,286888	0,067677

A-III.2. – Grupo Filme (PEBD)

Tabela A-III.2. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,960		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,176352	0,000594
Intersecção	0,190533	0,000000

Tabela A-III.2. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,883		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,327764	0,008376
Intersecção	-0,389353	0,010346

Tabela A-III.2. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura

R = 0,952		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,63435	0,009822
Densidade	-1,43731	0,006337
Intersecção	1,75388	0,005634

Tabela A-III.2. 4 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,988		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	0,27123	0,027349
Densidade	2,02570	0,000223
Intersecção	-1,04289	0,000240

Tabela A-III.2. 5 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,783		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,17151	0,251539
MI*Densidade	-1,16298	0,161517
Intersecção	0,10721	0,422298

Tabela A-III.2. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,961		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,121312	0,002457
Densidade	0,373701	0,181809
Intersecção	-0,007840	0,822201

Tabela A-III.2. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,987		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,205253	0,024532
Densidade	1,202995	0,000501
Intersecção	-0,172340	0,001202

Tabela A-III.2. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,933		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,023585	0,410186
Densidade	1,439193	0,006941
Intersecção	-0,530268	0,012888

Tabela A-III.2. 9 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto dardo

R = 0,912		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,177880	0,004263
Intersecção	-0,005153	0,000050

Tabela A-III.2. 10 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração MD

R = 0,863		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,798006	0,012325
Intersecção	0,836610	0,000003

Tabela A-III.2. 11 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração TD

R = 0,919		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,906179	0,003421
Intersecção	0,934752	0,000001

Tabela A-III.2. 12 – Resultados do modelo para Limite de escoamento MD

R = 0,964		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,396650	0,000456
Intersecção	-0,405464	0,000545

Tabela A-III.2. 13 – Resultados do modelo para Limite de escoamento TD

R = 0,991		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,689987	0,000014
Intersecção	-0,693057	0,000016

Tabela A-III.2. 14 – Resultados do modelo para Resistência ao rasgo MD

R = 0,952		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-7,3118	0,028536
Densidade	-10,7873	0,028581
MI*Densidade	7,5181	0,028536
Intersecção	11,4837	0,028577

Tabela A-III.2. 15 – Resultados do modelo para Resistência ao rasgo TD

R = 0,928		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-7,3740	0,036581
Densidade	-11,4064	0,036589
MI*Densidade	7,5679	0,036581
Intersecção	11,8610	0,036586

Tabela A-III.2. 16 – Resultados do modelo para Brilho

R = 0,967		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	0,37926	0,008770
Densidade	-0,58124	0,017156
MI*Densidade	-3,61556	0,013185
Intersecção	2,12979	0,015896

Tabela A-III.2. 17 – Resultados do modelo para Opacidade

R = 0,974		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	11,4019	0,006155
Densidade	9,5937	0,005294
MI*Densidade	-25,4116	0,006155
Intersecção	-4,4465	0,005335

Tabela A-III.2. 18 – Resultados do modelo para Claridade

R = 0,928		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-7,60296	0,032777
Densidade	-6,19572	0,034278
MI*Densidade	17,72757	0,032738
Intersecção	3,62693	0,032291

A-III.3. – Grupo Injeção

Tabela A-III.3. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,990		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,080879	0,000006
Densidade	0,587494	0,000458
MI*Densidade	-0,304551	0,005068
Intersecção	-0,079653	0,005409

Tabela A-III.3. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,983		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	13,22961	0,000000
Intersecção	-1,65495	0,000000

Tabela A-III.3. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura

R = 0,929		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,810032	0,000260
Densidade	0,505505	0,016969
Intersecção	0,446983	0,029290

Tabela A-III.3. 4 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,950		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,237417	0,000001
Intersecção	-0,074494	0,000001

Tabela A-III.3. 5 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,952		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,097995	0,000001
Intersecção	0,029724	0,000004

Tabela A-III.3. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,988		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,070876	0,010801
Densidade	0,441700	0,000000
Intersecção	0,030225	0,000000

Tabela A-III.3. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,918		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,005198	0,000010
Intersecção	0,160989	0,000129

Tabela A-III.3. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,858		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	0,858845	0,000224
Intersecção	0,239849	0,002333

Tabela A-III.3. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade

R = 0,940		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,118922	0,000002
Intersecção	0,022485	0,000004

Tabela A-III.3. 10 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto Izod

R = 0,912		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,37229	0,166626
Densidade	-1,23377	0,024028
Intersecção	1,37656	0,021676

A-III.4. – Grupo Sopro (PEL)

Tabela A-III.4. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,814		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,36252	0,014872
SE	-1,29505	0,035951
Intersecção	0,23085	0,010692

Tabela A-III.4. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,987		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,307163	0,000001
Intersecção	-0,074774	0,000001

Tabela A-III.4. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura

R = 0,772		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	-0,659070	0,219614
Densidade	1,577150	0,032610
Intersecção	0,054269	0,040570

Tabela A-III.4. 4 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,994		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,340103	0,000000
Intersecção	-0,097179	0,000000

Tabela A-III.4. 5 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,964		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,310667	0,170194
Densidade	0,777704	0,028313
Intersecção	0,285956	0,092327

Tabela A-III.4. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,980		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,570782	0,028220
SE	-0,224171	0,125858
Densidade	0,847103	0,023375
Intersecção	0,586002	0,086549

Tabela A-III.4. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,973		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,144649	0,555573
SE	-0,176057	0,292887
Densidade	1,397129	0,007476
Intersecção	-0,020285	0,030601

Tabela A-III.4. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,971		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,630618	0,047297
SE	-0,092877	0,581279
Densidade	0,708975	0,090843
Intersecção	0,555759	0,473262

Tabela A-III.4. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade

R = 0,984		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	1,68525	0,004115
Densidade	2,57003	0,002180
SE*Densidade	-3,70428	0,004077
Intersecção	-0,37294	0,002270

Tabela A-III.4. 10 – Resultados do modelo para Inchamento do fundido

R = 0,905		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	0,738039	0,001695
Densidade	-0,865101	0,015541
Intersecção	0,517934	0,026111

A-III.5. – Sopros (PEBD)

Tabela A-III.5. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,683		
Entrada	Parâmetro	“p”
SR	-0,562064	0,004966
Intersecção	0,851243	0,000000

Tabela A-III.5. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,980		
Entrada	Parâmetro	“p”
SR	0,178586	0,032408
Densidade	0,953240	0,000000
Intersecção	-0,124024	0,000000

Tabela A-III.5. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura

R = 0,623		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,683127	0,343957
SR	-0,750954	0,046173
Densidade	-0,951672	0,281239
Intersecção	1,673187	0,258873

Tabela A-III.5. 4 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,989		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,061986	0,000000
Intersecção	-0,040801	0,000000

Tabela A-III.5. 5 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,993		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,042660	0,000000
Intersecção	-0,046153	0,000000

Tabela A-III.5. 6 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,995		
Entrada	Parâmetro	“p”
SR	-0,354558	0,000003
Densidade	0,798045	0,000000
Intersecção	0,266531	0,000000

Tabela A-III.5. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,993		
Entrada	Parâmetro	“p”
SR	-0,162254	0,010963
Densidade	0,951308	0,000000
Intersecção	0,079553	0,000000

A-III.6. – Grupo Ráfia-roto

Tabela A-III.6. 1 – Resultados do modelo para Limite de resistência à tração

R = 0,992		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,15278	0,040059
SE	-1,44621	0,002401
Densidade	1,57549	0,005960
Intersecção	0,03978	0,008858

Tabela A-III.6. 2 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,981		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,259959	0,000098
Intersecção	-0,067498	0,000125

Tabela A-III.6. 3 – Resultados do modelo para Alongamento na ruptura

R = 0,964		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	-0,942968	0,006363
Densidade	1,766616	0,002001
Intersecção	0,135637	0,002586

Tabela A-III.6. 4 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,992		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,312698	0,000012
Intersecção	-0,091070	0,000015

Tabela A-III.6. 5 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,950		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,327651	0,241574
Densidade	0,662387	0,130108
Intersecção	0,317091	0,285874

Tabela A-III.6. 6 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,972		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,528957	0,084566
Densidade	0,747219	0,091903
Intersecção	0,543494	0,233751

Tabela A-III.6. 7 – Resultados do modelo para Temperatura de fusão

R = 0,966		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,216525	0,497602
SE	-0,188412	0,432341
Densidade	1,238392	0,062528
Intersecção	0,057964	0,157473

Tabela A-III.6. 8 – Resultados do modelo para Temperatura de cristalização

R = 0,968		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,561646	0,159613
SE	-0,128246	0,606073
Densidade	0,868931	0,154074
Intersecção	0,485746	0,425555

Tabela A-III.6. 9 – Resultados do modelo para Grau de cristalinidade

R = 0,995		
Entrada	Parâmetro	“p”
SE	1,75805	0,039156
Densidade	2,72908	0,025457
SE*Densidade	-4,11114	0,038886
Intersecção	-0,40166	0,026099

A-III.7. – Grupo Injeção + Resinas da literatura

Tabela A-III.7. 1 – Resultados do modelo para Limite de escoamento

R = 0,965		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	14,54037	0,000000
Intersecção	-1,82405	0,000000

Tabela A-III.7. 2 – Resultados do modelo para Rigidez

R = 0,986		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	1,35889	0,000000
Intersecção	-0,082058	0,000000

Tabela A-III.7. 3 – Resultados do modelo para Dureza

R = 0,738		
Entrada	Parâmetro	“p”
Densidade	0,82915	0,000307
Intersecção	0,021067	0,002990

Tabela A-III.7. 4 – Resultados do modelo para Ponto de amolecimento vicat

R = 0,986		
Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,074792	0,001051
Densidade	0,434405	0,000000
Intersecção	-0,029642	0,000000

Tabela A-III.7. 5 – Resultados do modelo para Resistência ao impacto Izod

R = 0,780

Entrada	Parâmetro	“p”
MI	-0,37229	0,061060
Densidade	-1,39260	0,001419
Intersecção	1,54547	0,001221

APÊNDICE IV

Apêndice IV. Equações Correlacionando Propriedades Finais com Mw, [CM] e PD

A-IV.1. – Equações para o Grupo Filme (PEL)

As equações para o Grupo Filme (PEL) estão mostradas nas Eq. AIV.1 à A-IV.14.

$$\sigma_u = -1,70861 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + 29,22204 \quad (\text{A-IV.1})$$

$$\begin{aligned} \sigma_e = & 420839 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * \left[\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right] \} \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 377,904 \end{aligned} \quad (\text{A-IV.2})$$

$$\begin{aligned} RIGIDEZ = & 11605 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\ & 12783 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + \\ & 124398 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 917 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] * \\ & \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) - 127937 \end{aligned} \quad (\text{A-IV.3})$$

$$\begin{aligned}
 DUREZA &= 364848 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3})\} \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 276645
 \end{aligned} \tag{A-IV.4}$$

$$\begin{aligned}
 PV &= -2,045 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 &1107,966 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3})\} \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 915,654
 \end{aligned} \tag{A-IV.5}$$

$$\begin{aligned}
 Tm &= -0,6748 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 &47,7101 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) + \\
 &2933043 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3})\} \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 85,6548
 \end{aligned} \tag{A-IV.6}$$

$$\begin{aligned}
 Tc &= -0,903 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 &27,939 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) + \\
 &264,723 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3})\} \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 101594
 \end{aligned} \tag{A-IV.7}$$

$$\begin{aligned}
 X_C = & 80579 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + \\
 & 701781 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) - \\
 & 5637 * [CM]_e^{0,4668} \} - 712290
 \end{aligned} \tag{A-IV.8}$$

$$\begin{aligned}
 RID = & -19216 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 480165 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) - \\
 & 862393 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 1444417
 \end{aligned} \tag{A-IV.9}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e(MD) = & 379180 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 340041
 \end{aligned} \tag{A-IV.10}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e(TD) = & 471915 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 424,631
 \end{aligned} \tag{A-IV.11}$$

$$BRILHO = -17,0240 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + 33,7435 \tag{A-IV.12}$$

$$\begin{aligned}
 OPACIDADE = & 114178 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \quad (A-IV.13) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 102302
 \end{aligned}$$

$$CLARIDADE = -10,0870 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + 90,0958 \quad (A-IV.14)$$

A-IV.2. – Equações para o Grupo Filme (PEBD)

As equações para o Grupo Filme (PEBD) estão mostradas nas Eq. A-IV.15 à A-IV.32

$$\sigma_u = -2,00567 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + 13,68773 \quad (A-IV.15)$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e = & 265553 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \quad (A-IV.16) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 232210
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AR = & -26,2 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 21559,6 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \quad (A-IV.17) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} + 20552,0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RIGIDEZ = & 5,2 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 & 14179,9 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 12841,1
 \end{aligned} \tag{A-IV.18}$$

$$\begin{aligned}
 DUREZA = & 195393 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 0,376 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 120203
 \end{aligned} \tag{A-IV.19}$$

$$\begin{aligned}
 PV = & -1,4983 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 122,7309 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 16,8136
 \end{aligned} \tag{A-IV.20}$$

$$\begin{aligned}
 Tm = & -0,283 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 & 601,498 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 442,015
 \end{aligned} \tag{A-IV.21}$$

$$\begin{aligned}
 Tc &= -0,335 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &641,798 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 495,166
 \end{aligned} \tag{A-IV.22}$$

$$RID = -128,983 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + 377,486 \tag{A-IV.23}$$

$$RTR(MD) = -1,54098 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + 29,09778 \tag{A-IV.24}$$

$$RTR(TD) = -1,74986 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + 30,52399 \tag{A-IV.25}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e(MD) &= 279330 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 247,812
 \end{aligned} \tag{A-IV.26}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e(TD) &= 475,590 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 428,022
 \end{aligned} \tag{A-IV.27}$$

$$\begin{aligned}
 RR(MD) = & -269312 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 291303 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 269314 * \{[\ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})] * \\
 & [0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 290457
 \end{aligned} \tag{A-IV.28}$$

$$\begin{aligned}
 RR(TD) = & -121500 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 131489 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 12150 * \{[\ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})] * \\
 & [0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 131104
 \end{aligned} \tag{A-IV.29}$$

$$\begin{aligned}
 BRILHO = & 20,98 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 268881 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 9,71 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 2557,12
 \end{aligned} \tag{A-IV.30}$$

$$\begin{aligned}
 \text{OPACIDADE} &= 112737 * [1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}] + \\
 & 366449 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 122677 * [1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}] * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} - \\
 & 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 336356
 \end{aligned} \tag{A-IV.31}$$

$$\begin{aligned}
 \text{CLARIDADE} &= -134765 * [1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}] - \\
 & 408420 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 146711 * [1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}] * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (M_w)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} - \\
 & 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 384729
 \end{aligned} \tag{A-IV.32}$$

A-IV.3. – Equações para o Grupo Injeção

As equações para o Grupo Injeção estão mostradas nas Eq. A-IV.33 à A-IV.42.

$$\begin{aligned}
 \sigma_u = & -10,1840 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 139,0722 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} + 0,2362 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] * \tag{A-IV.33} \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 92,0988
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e = & 440,987 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \tag{A-IV.34} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 395,608
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 AR = & -26,7 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 & 14154,1 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \tag{A-IV.35} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 12001,0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RIGIDEZ = & 187675 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \tag{A-IV.36} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 169762
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DUREZA &= 402598 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.37) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 311710
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 PV &= -0,181 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 &957,017 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.38) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 786,595
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Tm &= 536106 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.39) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 378705
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Tc &= 429,423 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.40) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 296,579
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Xc &= 708651 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 &1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.41) \\
 &- 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 617,018
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RI = & -1,17 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 3290,05 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} + 3226,53
 \end{aligned} \quad (A-IV.42)$$

A-IV.4. – Equações para o Grupo Sopro (PEL)

As equações para o Grupo Sopro (PEL) estão mostradas nas Eq. A-IV.43 à A-IV.52.

$$\begin{aligned}
 \sigma_u = & -1,15242 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 47,3495 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) + 97,8811
 \end{aligned} \quad (A-IV.43)$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_e = & 457,507 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 410,528
 \end{aligned} \quad (A-IV.44)$$

$$\begin{aligned}
 AR = & -3138 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & + 145334 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 122835
 \end{aligned} \quad (A-IV.45)$$

$$\begin{aligned}
 RIGIDEZ = & 201015 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.46) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 182527
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DUREZA = & -0,651 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\
 & 252,754 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (A-IV.47) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 168,213
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 PV = & -1,841 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 7,472 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) + \\
 & 423,551 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \quad (A-IV.48) \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 262,698
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Tm = & -0,303 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 3,815 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) + \\
 & 454,067 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \quad (A-IV.49) \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 293832
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Tc = & -1,1188 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 1,7027 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + \\
 & 194,9680 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 67,9058
 \end{aligned} \tag{A-IV.50}$$

$$\begin{aligned}
 Xc = & 4683,18 * SE + 8081,64 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * SE - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - \\
 & 4939,03 * SE * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * SE - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - 7598,51
 \end{aligned} \tag{A-IV.51.1}$$

logo,

$$\begin{aligned}
 Xc = & 4771,5931416 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & + 8081,64 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668}\} - \\
 & 4939,03 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 7598,51
 \end{aligned} \tag{A-IV.51.2}$$

$$\begin{aligned}
 MS = & 51095 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 389,296 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} + 328609
 \end{aligned} \tag{A-IV.52}$$

A-IV.5. – Equações para o Grupo Sopro (PEBD)

As equações para o Grupo Sopro (PEBD) estão mostradas nas Eq. A-IV.53 à A-IV.59.

$$\sigma_u = -4,91806 \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + 2336464 \quad (\text{A-IV.53})$$

$$\begin{aligned} \sigma_e = & 2,232 \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\ & + 433291 \cdot \{0,9424 + 4,08 \cdot 10^{-3} \cdot \log(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\ & - 56,37 \cdot [CM]_e^{0,4668} - 394290 \end{aligned} \quad (\text{A-IV.54})$$

$$\begin{aligned} AR = & -227,7 \cdot [1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096}] - \\ & 563,2 \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\ & - 25954,7 \cdot \{0,9424 + 4,08 \cdot 10^{-3} \cdot \log(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\ & - 56,37 \cdot [CM]_e^{0,4668} + 25851,9 \end{aligned} \quad (\text{A-IV.55})$$

$$\begin{aligned} RIGIDEZ = & 136523 \cdot \{0,9424 + 4,08 \cdot 10^{-3} \cdot \log(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{\log\{[(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 \cdot 10^{19} \cdot (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \} \\ & - 56,37 \cdot [CM]_e^{0,4668} - 123430 \end{aligned} \quad (\text{A-IV.56})$$

$$\begin{aligned}
 PV = & 142181 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 121420
 \end{aligned} \tag{A-IV.57}$$

$$\begin{aligned}
 Tm = & -7,534 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & + 616671 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 444482
 \end{aligned} \tag{A-IV.58}$$

$$\begin{aligned}
 Tc = & -3,854 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & + 821584 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 654153
 \end{aligned} \tag{A-IV.59}$$

A-IV.6. – Equações para o Grupo Ráfia-roto

As equações para o Grupo Ráfia-roto estão mostradas nas Eq. A-IV.60 à A-IV.68.

$$\begin{aligned}
 \sigma_u = & -4,839 * \ln(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - \\
 & 54,605 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\
 & + 903,943 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} - 749,316
 \end{aligned} \tag{A-IV.60}$$

$$\begin{aligned} \sigma_e = & 440,986 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (\text{A-IV.61}) \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 395,062 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} AR = & -6444 * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \\ & + 181078 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (\text{A-IV.62}) \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 152085 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RIGIDEZ = & 19690,5 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (\text{A-IV.63}) \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 17866,8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} DUREZA = & -0,687 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\ & 215,276 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (\text{A-IV.64}) \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 132,947 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} PV = & -1,706 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] + \\ & 373,609 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\ & 1,094 * 10^{-2} * (\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3}) \} \quad (\text{A-IV.65}) \\ & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 226,245 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Tm = & -0,454 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 4,082 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & + 402,477 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 244,479
 \end{aligned} \tag{A-IV.66}$$

$$\begin{aligned}
 Tc = & -0,996 * [1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}] - \\
 & 2,351 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + \\
 & 238,956 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 101,818
 \end{aligned} \tag{A-IV.67}$$

$$\begin{aligned}
 Xc = & 5191,61 * SE + 8870,76 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * SE - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - \\
 & 5481,55 * SE * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * SE - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 8338,05
 \end{aligned} \tag{A-IV.68.1}$$

logo,

$$\begin{aligned}
 Xc = & 52886561144 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) + \\
 & 8870,76 * \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - \\
 & 5481,55 * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) * \\
 & \{0,9424 + 4,08 * 10^{-3} * \log(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096}) + \\
 & 1,094 * 10^{-2} * \left(\frac{\log\{[(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(3p)] / [(1,0254 * 10^{19} * (Mw)^{-3,7096})(p)]\}}{\log 3} \right) \\
 & - 56,37 * [CM]_e^{0,4668} \} - 8338,05
 \end{aligned} \tag{A-IV.68.2}$$

APÊNDICE V

Apêndice V. Análise Estatística dos Modelos de Correlação entre Condições Operacionais e Propriedades Intrínsecas

A-V.1. – MI

Tabela A-V.1. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo do MI

Fator	Coeficientes de regressão para o modelo do MI; R-sqr=,99656; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000263					
	Coef. de regressão	Erro pad.	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	0,227472	0,001243	182,9684	0,000000	0,224430	0,230514
(1)Cat	0,037908	0,001281	29,5811	0,000000	0,034772	0,041044
(2)co/cat	0,000011	0,001281	0,0083	0,993681	-0,003125	0,003146
(3)but/et	0,035688	0,001281	27,8486	0,000000	0,032552	0,038824
(4)T	0,008177	0,001281	6,3805	0,000697	0,005041	0,011312
Cat * co/cat	0,000003	0,001281	0,0021	0,998381	-0,003133	0,003138
Cat * but/et	0,006012	0,001281	4,6911	0,003357	0,002876	0,009147
Cat * T	0,006353	0,001281	4,9577	0,002558	0,003218	0,009489
co/cat * but/et	0,000001	0,001281	0,0009	0,999277	-0,003134	0,003137
co/cat * T	0,000000	0,001281	0,0002	0,999853	-0,003135	0,003136
but/et * T	0,000842	0,001281	0,6572	0,535452	-0,002294	0,003978

Tabela A-V.1. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do MI

Fator	ANOVA para o modelo do MI; R-sqr=,99656; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,000026				
	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,022992	1	0,022992	875,0393	0,000000
(2)co/cat	0,000000	1	0,000000	0,0001	0,993681
(3)but/et	0,020378	1	0,020378	775,5464	0,000000
(4)T	0,001070	1	0,001070	40,7104	0,000697
Cat * co/cat	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,998381
Cat * but/et	0,000578	1	0,000578	22,0063	0,003357
Cat * T	0,000646	1	0,000646	24,5788	0,002558
co/cat * but/et	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,999277
co/cat * T	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,999853
but/et * T	0,000011	1	0,000011	0,4319	0,535452
Erro	0,000158	6	0,000026		
Total SS	0,045833	16			

Tabela A-V.1. 3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo do MI

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,045675	10	0,0045675	173,6	4,06	42
Resíduo	0,000158	6	2,63*10 ⁻⁵			
Total	0,045833	16				

Tabela A-V.1. 4 – Coeficientes de regressão para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

Coeficientes de regressão para o modelo do MI, com efeitos ignorados; R-sqr=,99631; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000154						
Fator	Regressn Coeff.	Erro pad.	t(11)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	0,227472	0,000951	239,2771	0,000000	0,225380	0,229565
(1)Cat	0,037908	0,000980	38,6847	0,000000	0,035751	0,040065
(3)but/et	0,035688	0,000980	36,4191	0,000000	0,033531	0,037845
(4)T	0,008177	0,000980	8,3441	0,000004	0,006020	0,010333
Cat * but/et	0,006012	0,000980	6,1348	0,000074	0,003855	0,008168
Cat * T	0,006353	0,000980	6,4834	0,000045	0,004196	0,008510

Tabela A-V.1. 5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

ANOVA para o modelo do MI, com efeitos ignorados; R-sqr=,99631; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000154					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,022992	1	0,022992	1496,504	0,000000
(3)but/et	0,020378	1	0,020378	1326,350	0,000000
(4)T	0,001070	1	0,001070	69,623	0,000004
Cat * but/et	0,000578	1	0,000578	37,635	0,000074
Cat * T	0,000646	1	0,000646	42,035	0,000045
Erro	0,000169	11	0,000015		
Total SS	0,045833	16			

Tabela A-V.1. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise, para o modelo do MI, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,045664	5	0,0091328	596,9	3,20	186
Resíduo	0,000169	11	1,53*10 ⁻⁵			
Total	0,045833	16				

A-V.2. – SE

Tabela A-V.2. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo do SE

Fator	Coeficientes de regressão para o modelo do SE; R-sqr=,9999; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,000062					
	Coef. de regressão	Erro pad.	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	1,449025	0,000604	2398,600	0,000000	1,447547	1,450503
(1)Cat	0,151662	0,000623	243,553	0,000000	0,150138	0,153186
(2)co/cat	-0,000001	0,000623	-0,002	0,998543	-0,001525	0,001523
(3)but/et	-0,001192	0,000623	-1,915	0,104051	-0,002716	0,000332
(4)T	0,002326	0,000623	3,735	0,009682	0,000802	0,003849
Cat * co/cat	-0,000001	0,000623	-0,001	0,998871	-0,001525	0,001523
Cat * but/et	-0,001851	0,000623	-2,973	0,024865	-0,003375	-0,000328
Cat * T	0,001201	0,000623	1,928	0,102136	-0,000323	0,002724
co/cat * but/et	0,000000	0,000623	0,000	0,999910	-0,001524	0,001524
co/cat * T	-0,000000	0,000623	-0,000	0,999939	-0,001524	0,001524
but/et * T	-0,000190	0,000623	-0,306	0,770062	-0,001714	0,001333

Tabela A-V.2. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do SE

ANOVA para o modelo do SE; R-sqr=,9999; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,000006					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,368021	1	0,368021	59318,12	0,000000
(2)co/cat	0,000000	1	0,000000	0,00	0,998543
(3)but/et	0,000023	1	0,000023	3,67	0,104051
(4)T	0,000087	1	0,000087	13,95	0,009682
Cat * co/cat	0,000000	1	0,000000	0,00	0,998871
Cat * but/et	0,000055	1	0,000055	8,84	0,024865
Cat * T	0,000023	1	0,000023	3,72	0,102136
co/cat * but/et	0,000000	1	0,000000	0,00	0,999910
co/cat * T	0,000000	1	0,000000	0,00	0,999939
but/et * T	0,000001	1	0,000001	0,09	0,770062
Erro	0,000037	6	0,000006		
Total SS	0,368246	16			

Tabela A-V.2. 3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo do SE

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,368209	10	0,0368209	5977,4	4,06	362
Resíduo	0,000037	6	6,16*10 ⁻⁶			
Total	0,368246	16				

Tabela A-V.2. 4 – Coeficientes de regressão para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

Coeficientes de regressão para o modelo do SE, com efeitos ignorados R-sqr=,9999; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000034						
Fator	Coef. de regressão	Erro pad.	t(11)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	1,449025	0,000450	3222,695	0,000000	1,448036	1,450015
(1)Cat	0,151662	0,000463	327,232	0,000000	0,150642	0,152682
(3)but/et	-0,001192	0,000463	-2,572	0,025943	-0,002212	-0,000172
(4)T	0,002326	0,000463	5,018	0,000391	0,001306	0,003346
Cat * but/et	-0,001851	0,000463	-3,994	0,002107	-0,002871	-0,000831
Cat * T	0,001201	0,000463	2,590	0,025124	0,000180	0,002221

Tabela A-V.2. 5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

ANOVA para o modelo do SE, com efeitos ignorados; R-sqr=,9992** (4-0) planejamento; MS Residual=,0000034					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,368021	1	0,368021	107080,5	0,000000
(3)but/et	0,000023	1	0,000023	6,6	0,025943
(4)T	0,000087	1	0,000087	25,2	0,000391
Cat * but/et	0,000055	1	0,000055	16,0	0,002107
Cat * T	0,000023	1	0,000023	6,7	0,025124
Erro	0,000038	11	0,000003		
Total SS	0,368246	16			

Tabela A-V.2. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise, para o modelo do SE, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,368208	5	0,0736416	21326,8	3,20	6664
Resíduo	0,000038	11	3,453*10 ⁻⁶			
Total	0,368246	16				

A-V.3. – Densidade

Tabela A-V.3. 1 – Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade

Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade; R-sqr=,9991; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000004						
Fator	Coef. de regressão	Erro pad.	t(6)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	0,947749	0,000144	6594,799	0,000000	0,947397	0,948101
(1)Cat	-0,011978	0,000148	-80,858	0,000000	-0,012340	-0,011615
(2)co/cat	-0,000000	0,000148	-0,001	0,999090	-0,000363	0,000362
(3)but/et	-0,001527	0,000148	-10,306	0,000049	-0,001889	-0,001164
(4)T	-0,000343	0,000148	-2,314	0,059940	-0,000705	0,000020
Cat * co/cat	-0,000000	0,000148	-0,000	0,999619	-0,000363	0,000362
Cat * but/et	-0,000373	0,000148	-2,521	0,045226	-0,000736	-0,000011
Cat * T	-0,000213	0,000148	-1,441	0,199698	-0,000576	0,000149
co/cat * but/et	0,000000	0,000148	0,000	0,999978	-0,000362	0,000362
co/cat * T	0,000000	0,000148	0,000	0,999991	-0,000362	0,000362
but/et * T	0,000024	0,000148	0,164	0,875212	-0,000338	0,000387

Tabela A-V.3. 2 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelo da Densidade

ANOVA para o modelo da Densidade; R-sqr=,999 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000004					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,002296	1	0,002296	6538,079	0,000000
(2)co/cat	0,000000	1	0,000000	0,000	0,999090
(3)but/et	0,000037	1	0,000037	106,222	0,000049
(4)T	0,000002	1	0,000002	5,355	0,059940
Cat * co/cat	0,000000	1	0,000000	0,000	0,999619
Cat * but/et	0,000002	1	0,000002	6,355	0,045226
Cat * T	0,000001	1	0,000001	2,076	0,199698
co/cat * but/et	0,000000	1	0,000000	0,000	0,999978
co/cat * T	0,000000	1	0,000000	0,000	0,999991
but/et * T	0,000000	1	0,000000	0,027	0,875212
Erro	0,000002	6	0,000000		
Total SS	0,002340	16			

Tabela A-V.3.3 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo da Densidade

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,002340	10	0,0002340	702,7	4,06	173
Resíduo	0,000002	6	3,33*10 ⁻⁷			
Total	0,002338	16				

Tabela A-V.3.4 – Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

Coeficientes de regressão para o modelo da Densidade, com efeitos ignorados; R-sqr=,99878; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000002						
Fator	Coef. de regressão	Erro pad.	t(12)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Média/Intersec.	0,947749	0,000118	8025,463	0,000000	0,947492	0,948006
(1)Cat	-0,011978	0,000122	-98,400	0,000000	-0,012243	-0,011713
(3)but/et	-0,001527	0,000122	-12,542	0,000000	-0,001792	-0,001262
(4)T	-0,000343	0,000122	-2,816	0,015576	-0,000608	-0,000078
Cat * but/et	-0,000373	0,000122	-3,068	0,009755	-0,000639	-0,000108

Tabela A-V.3.5 – ANOVA produzida no STATISTICA para o modelos da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

ANOVA para o modelo da Densidade, com efeitos ignorados; R-sqr=,99878; 2**(4-0) planejamento; MS Residual=,0000002					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Cat	0,002296	1	0,002296	9682,495	0,000000
(3)but/et	0,000037	1	0,000037	157,309	0,000000
(4)T	0,000002	1	0,000002	7,930	0,015576
Cat * but/et	0,000002	1	0,000002	9,412	0,009755
Erro	0,000003	12	0,000000		
Total SS	0,002340	16			

Tabela A-V.3. 6 – ANOVA apresentada na forma para análise para o modelo da Densidade, considerando apenas as variáveis de efeito significativo

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculada}	F _{tabelada}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	0,368208	4	0,092052	29130,3	3,26	8935
Resíduo	0,000038	12	3,16*10 ⁻⁶			
Total	0,368246	16				