

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS MÉTODOS DE RETICULAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLIETILENO.

## STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CROSSLINKING METHODS ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE.

FERREIRA, Mariana Babilone de Souza<sup>1\*</sup>; DOS SANTOS, Claudio Gouvêa<sup>2</sup><sup>1,2</sup> Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT - UFOP CEP – 35400-000, Ouro Preto, MG

\* Autor correspondente

e-mail: [marianababilone@hotmail.com](mailto:marianababilone@hotmail.com)

Received 12 June 2020; received in revised form 30 September 2020; accepted 08 October 2020

## RESUMO

O polietileno (PE) é considerado um dos mais versáteis termoplásticos disponíveis na atualidade, mas possui limitações ligadas ao baixo ponto de fusão, baixa resistência ao calor, tendência à propagação de trincas e à baixa resistência à ruptura quando sob tensão. Para suprir essas deficiências, desenvolveu-se processos de reticulação da cadeia do PE, conferindo ao polímero uma rede tridimensional, que o torna mais estável às variações de temperatura. Neste trabalho, foram analisados métodos que utilizam peróxido (PEX-A) e silano (PEX-B) como agentes de modificação da cadeia do PE, visando a aplicação do PE em tubos de condução de água. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), teor de gel e análises térmicas (TGA e DSC). Foram avaliadas propriedades mecânicas como dureza e resistência à tração e a determinação da temperatura de deflexão (HDT). Os espectros obtidos demonstraram a presença dos grupos funcionais característicos do PE e a incorporação de grupos siloxano no PEX-B. O teor de gel obtido acima de 60% demonstrou a formação de cadeias intrecruzadas entre as moléculas dos polímeros. As análises térmicas associadas aos demais dados da literatura indicam maior eficiência na formação de cadeias cruzadas pelo processo de reticulação via silano do que a reticulação via peróxido. Quanto aos ensaios mecânicos, os mesmos também demonstram melhoria nas propriedades mecânicas do polímero reticulado quando comparado ao respectivo PE original. Assim, o método via silano forneceu resultados suficientes para a conclusão de que as propriedades avaliadas são superiores quando comparado ao método de reticulação via peróxido.

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

## ABSTRACT

Polyethylene (PE) is considered one of the most versatile thermoplastics available today. However, it exhibits several limitations related to its low melting point, low heat resistance, tendency to crack propagation, and its low resistance to rupture under stress. In order to overcome these deficiencies, several processes for crosslinking PE chains were developed, which makes this material more stable to temperature changes. In this work, methods based on peroxide (PEX-A) and silane (PEX-B) as chemical modification agents for PE chain crosslinking were analyzed, aiming to apply PE in pipes for conduction water. The materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), gel content, and thermal analysis (TGA and DSC) to achieve those objectives. Also, some mechanical properties such as tensile strength and hardness and the determination of the heat deflection temperature (HDT) were evaluated. Spectra demonstrated the presence of the functional groups characteristic of PE and the incorporation of siloxane groups in PEX-B. Gel content values obtained were above 60% and indicated the formation of crosslinked chains between the molecules of the polymers. The thermal analysis suggests a greater efficiency in forming a chain network by the silane crosslinking process compared to the peroxide process. As for the mechanical tests, they also showed improvement in the mechanical properties of the crosslinked polymer when compared to the respective original PE. Thus, the silane method provided sufficient results to conclude that the properties evaluated are superior compared to the peroxide crosslinking method.

**Keywords:** *polyethylene, crosslinked polyethylene, peroxide, silane.*

## 1. INTRODUÇÃO:

Para garantir a sobrevivência da humanidade frente às dificuldades impostas pelo planeta desde as épocas mais remotas da sociedade, o ser humano tem desenvolvido a capacidade de transformar os recursos disponíveis, em busca de novas soluções para os problemas cotidianos. Dentre estes recursos, o plástico faz parte da história da evolução humana e vem sendo utilizado em substituição a ligas metálicas e materiais cerâmicos, entre outros, tendo em vista a baixa complexidade de seu processamento, a redução de consumo de energia elétrica e a possibilidade de economia de matéria-prima, visto que a reciclagem, em muitos casos, é uma alternativa plausível. Podemos quantificar a importância desse produto no mundo ao considerarmos uma produção mundial de aproximadamente 250 milhões de toneladas de resinas termoplásticas em 2013, segundo a Abiplast (2014), para a qual o Brasil contribuiu com 6,5 milhões de toneladas, o que representa 2,7% da produção mundial, a mais significativa da América Latina.

Dentre os materiais termoplásticos, destaca-se o polietileno (PE), proveniente da transformação molecular do etileno e estudado desde 1935 na Inglaterra. Entretanto, o PE apresenta limitações quando aplicado em produtos que são submetidos a elevadas temperaturas, pois apresenta baixa temperatura de fusão. Em busca de solucionar essa deficiência do polímero, surgiu o polietileno reticulado (PEX), que apresenta uma rede polimérica mais resistente, ampliando suas possibilidades de uso. Segundo Morawetz (1995), o primeiro polietileno reticulado (PEX) foi preparado em 1930, irradiando-se um tubo extrusado, com um feixe de elétrons. Em 1960, Thomas Engel reticulou o PE misturando peróxido com um polietileno de alta densidade (PEAD) antes da extrusão, e as ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido através de uma longa matriz aquecida. Em 1968, o processo Sioplás (realizado em duas etapas), usando silano, foi patenteado, seguido por outro processo baseado em silano, o Monosil (realizado em uma etapa), em 1974.

O processo de reticulação confere ao polímero uma rede tridimensional termofixa, que não pode ser processada ou dissolvida sem que ocorra a degradação do mesmo, o que torna este material mais estável às variações de temperatura, permite a incorporação de um maior

volume de carga, melhora a resistência à formação e propagação de trincas e resulta em um material com maior resistência à tração de acordo com o trabalho de Chong (2005). Atualmente, o PEX pode ser moldado por processos de injeção, compressão, extrusão e moldagem rotacional. Esse material é utilizado na construção civil em tubos para aquecimento de pisos (pisos radiantes), tubos de irrigação, tubos para o transporte de água fria, água quente e gás, espumas para isolamento térmico, vedações resistentes a produtos químicos, no setor de embalagens para fabricação de fitas e filmes diversos e em isolamento de fios e cabos. Uma nomenclatura foi definida para diferenciar os métodos de fabricação do PEX, sendo o PEX-A reticulado via peróxido, o PEX-B reticulado via silano, o PEX-c quando a irradiação é utilizada para reticular as cadeias e PEX-d quando o método AZO é empregado para reticulação.

Para transporte de água quente na construção civil, os materiais metálicos, principalmente o cobre, são historicamente os mais utilizados. Os materiais plásticos para condução de água quente chegaram ao mercado brasileiro há menos de 40 anos com a introdução do CPVC. Em seguida foram lançados o PEX e o PPR, este último com a união efetuada por termofusão, após a qual a junta passa a constituir um conjunto único com espessura reforçada. Os tubos PEX monocamada, podem ser obtidos tanto pelo método via silano, quanto pelo método via peróxido, através de processos de extrusão que variam seus equipamentos de acordo com a exigência de cada método. Esses são tubos flexíveis e maleáveis, o que fez com que se adequassem às exigências do setor de tubos para condução de água e imediatamente foram considerados como uma boa alternativa tendo em vista sua segurança e economia. É um material com alta resistência à corrosão química, baixa tendência à incrustação e perdas de carga baixa, também é leve, flexível e fácil de transportar e instalar visto que pode ser entregue em bobinas. A flexibilidade permite curvar os tubos sem uso de conexões.

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

## 2. DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E

## MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL:

### 2.1. Materiais

Os materiais empregados neste trabalho foram cedidos pela empresa Karina Ind. e Comércio de Plásticos. As amostras foram preparadas e caracterizadas na mesma empresa.

Para a produção de PEX-A foram: PEAD grade 1878 produzido pela Borealis, Peróxido Trigonox produzido pela Akzo Nobel e Antioxidante Irganox 1076 do fabricante Ciba.

Para a produção de PEX-B foram utilizados os seguintes materiais: PEAD grade 4400 produzido pela Braskem, Viniltrimetoxissilano (VTMS) produzido pela Newport Industries, Catalisador grade 4/4 produzido pela Karina Ind. e Com. de Plásticos e Antioxidantes Ciba 1076 e Ciba 1010.

#### 2.1.1 Preparação das Amostras

Foram produzidas fitas a partir da mistura dos pellets e demais componentes da formulação (Tabela 1), em uma extrusora de bancada, monorosca, com quatro zonas de aquecimento, de marca IMACON.

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

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

**Tabela 01:** Formulação utilizada para produção de amostras de PEX-A (I) e PEX-B (II).

Foram aplicadas as condições de processo para extrusão das fitas na extrusora de bancada (Figura 1) de acordo com o recomendado pelo fabricante dos polietilenos, sendo as temperaturas: 210°C (Zona 1), 220°C (Zona 2), 230°C (Zona 3) e 240°C (Zona 4), sendo que para esta extrusora a Zona 4 é a mais próxima à saída do material pelo cabeçote.

Foi utilizada uma tela de 80 mesh para melhorar a homogeneização da mistura. O material produzido e utilizado como amostra para este trabalho foi processado em 80 rpm.

Para a produção das fitas (Figura 1), foram utilizados no total cerca de 300 g de mistura para garantir a estabilidade da extrusora e evitar interferências relacionadas ao processo de partida da máquina na amostra. Após estabilização, amostras da fita com aproximadamente 5 g, com comprimento de 8,0 cm e largura de 2,0 cm foram cortadas e devidamente selecionadas para serem ensaiadas de acordo com cada corpo de prova necessário.

#### 2.1.2 Processo de Reticulação

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

#### 2.1. Técnicas de Caracterização

##### 2.2.1 FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

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

Leite e Prado (2012) fazendo um feixe de luz na região do infravermelho incidir sobre a substância e determinando as frequências absorvidas por ela. As análises de infravermelho foram realizadas no modo de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One, com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.2 Teor de Gel

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

O teor de gel foi determinado segundo a equação:

$$G = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde G é o grau de reticulação dos corpos de prova individuais, expresso em porcentagem (%),  $m_1$  é a massa do cesto com tampa,  $m_2$  é a massa combinada do corpo de prova original, com cesto e tampa e  $m_3$  é a massa combinada do resíduo, com cesto e a tampa, todas expressas em miligramas. Para este trabalho, essa análise é de grande importância, pois é necessário confirmar a presença dos percentuais de reticulação conforme estabelecidos pela norma NBR 15939.

### 2.2.3 Análise Termogravimétrica – TGA

A TGA é uma técnica destrutiva destinada ao monitoramento da variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas segundo Mothé (2009). Neste trabalho, as análises termogravimétricas foram utilizadas para avaliar e comparar possíveis mudanças na estabilidade térmica do PEX. As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de nitrogênio e em uma faixa de temperatura de 30 a  $600^\circ\text{C}$ , utilizando-se

um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA Q 500.

### 2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A DSC pode ser definida de acordo com Silva e Araújo (2014) como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica. As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o objetivo de avaliar o PE antes e depois da reticulação, aplicando taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de nitrogênio e uma faixa de temperatura compreendida entre  $-30$  e  $200^\circ\text{C}$ . Os ensaios foram feitos em um equipamento de análise térmica da TA Instruments, modelo DSC Q 2000.

### 2.2.5 Ensaio Mecânico de Tração

Esses ensaios foram realizados com o propósito de avaliar o comportamento mecânico do PEX reticulado via silano e peróxido, para fins comparativos com cada PEAD utilizado sem reticulação. Como apresentado por Cassu e Felisberti (2005), esse tipo de ensaio destrutivo, as propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente. Neste trabalho, a partir das fitas extrudadas e após a comprovação de que o percentual de reticulação está de acordo com a NBR 15939, os corpos de prova tipo borboleta foram retirados com auxílio de um molde metálico. A máquina de tração e alongamento utilizada no trabalho é da marca EMIC, modelo DL500 e os ensaios estão de acordo com a norma IEC 60811-1-1, realizados a velocidade de  $50\text{mm}/\text{min}$ , utilizando uma célula com carga máxima de 20 kN.

### 2.2.6 Ensaio Mecânico de Dureza Shore D

Nos ensaios para a verificação da dureza Shore D, utilizou-se um durômetro do fabricante

Barreis, modelo BS 61 II, com resolução de um dígito. Conforme Callister (2002) o comportamento mecânico de um material é definido pela relação entre a força aplicada e a sua resposta ou deformação gerada. Entre as propriedades mecânicas mais importantes estão a dureza e a resistência a diferentes tipos de carregamentos, justificando assim o uso desse ensaio neste trabalho.

Estas durezas são obtidas por um tipo específico de penetrador, quando forçado a entrar em um corpo de prova plano de material sob condições especificadas. Esta dureza de indentação é inversamente proporcional à penetração, dependente do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material, sendo uma importante fonte de conhecimento sobre as propriedades dos polietilenos reticulados estudados neste trabalho.

### 2.2.7 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) determina a temperatura em que ocorre uma deformação (deflexão) específica de uma barra submetida a tensão pré-estabelecida. De acordo com Waschburger (2006), a temperatura de deflexão térmica (HDT) corresponde a temperatura em que uma quantidade arbitrária de deflexão ocorre, sob efeito de uma carga pré-determinada e a temperatura de amolecimento VICAT corresponde à temperatura na qual uma agulha penetra 1 mm no corpo de prova, sob efeito de carga específica. Este ensaio pode ser utilizado como um ensaio comparativo entre materiais em condições especificadas por normas, corroborando com o objetivo deste trabalho na comparação do PEX-A e PEX-b.

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

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As duas resinas de PEAD e os respectivos polímeros reticulados gerados, PEX-A e PEX-B foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros do PEAD 1878 antes e após a reticulação com peróxido (Figura 2) são bem semelhantes e

mostraram as bandas típicas esperadas para esse polímero. A Figura 3 mostra os espectros do PEAD 4400 antes e após a reticulação com siloxano.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica largamente utilizada para caracterização de substâncias através da identificação de grupos funcionais presentes em suas moléculas. Os espectros do PEAD 1878 antes e após a reticulação com peróxido (Figura 2) são bem semelhantes e mostraram as bandas típicas esperadas para esse polímero, quais sejam, as três bandas intensas em torno de 2900, 1460 e 730/720  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos de vibração de estiramento, deformação e dobramento das ligações C–H. No caso da Figura 3, onde são apresentados os espectros do PEAD 4400 antes e após a reticulação com silano, é possível observar algumas diferenças, sendo a principal delas o aparecimento de uma pequena banda em 1018  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Si–O–Si. Ainda nessa região, embora apareçam várias outras bandas de pequena intensidade, é possível destacar as bandas em 1369 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ , comumente atribuídas a deformações da ligação Si–CH<sub>2</sub>, conforme trabalhos de Silverstein (1991) e Kalyanee e Sirinya (2006). Esses resultados comprovam a presença do grupo siloxano na estrutura reticulada do polímero.

Os valores obtidos nos ensaios de teor de gel foram de 73,3%, para o polietileno reticulado com peróxido e de 64,0% para o reticulado via silano. O percentual de teor de gel de PEX-A foi ligeiramente superior ao PEX-B. Os valores de teor de gel encontrados neste trabalho são similares aos obtidos em estudos de reticulação elaborados por Celine e George (1995) que também observaram valores maiores desse parâmetro para a reticulação via peróxido quando comparados com aquela via silano, o que foi associado às diferenças entre as ligações cruzadas via peróxido (C–C) que são menos volumosas que as do grupo siloxano (Si–O–Si), permitindo melhor distribuição nas cadeias poliméricas e assim, a reticulação por adição de peróxido exibe uma rede relativamente homogênea, porém mais frágil; enquanto que a reticulação por adição de silano resulta em uma rede menos homogênea, já que esse grupo é mais volumoso e a reticulação ocorre apenas na fase amorfa, sendo, porém, mais resistente. De acordo com Zumdahl (2003) a maior resistência advém da energia de ligação das ligações Si–O–Si (452 kJ/mol) que é superior à das ligações C–C (347

kJ/mol). Vale ressaltar novamente a correlação das frações de silano e peróxidos utilizadas, pois com o aumento ou diminuição dos percentuais de cada componente na mistura, diferentes valores de teor de gel podem ser encontrados, como demonstrado por Kampouris e Andreopoulos (1989) em trabalho sobre o efeito do teor de gel nas propriedades físicas do polietileno.

A caracterização térmica dos polietilenos antes e após as reações de reticulação foram feitas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Figura 4 apresenta as curvas TG dos dois diferentes tipos de polietileno de alta densidade (PEAD) usados neste trabalho e dos respectivos materiais resultantes após a reação de reticulação.

Embora não sejam úteis como métodos de identificação de polímeros, as análises térmicas têm sido cada vez mais utilizadas para caracterizar polímeros, medir a dependência de algumas propriedades mecânicas ou físicas com a temperatura e correlacionar essa dependência com a estrutura do polímero, apresenta Mano (2004). Apesar das curvas TG apresentarem perfis bastante similares, é possível identificar algumas diferenças sutis para cada amostra. A degradação de todos os polímeros analisados se iniciou acima de 400°C; tanto para o PEAD 1878 como para PEAD 4400 a temperatura de degradação máxima ( $T_{onset}$ ) ocorreu em torno de 455 °C. Observa-se uma pequena diferença que pode ser atribuída às diferentes fontes desses polímeros, embora ambos sejam referidos como polietileno de alta densidade. O processo de reticulação contribuiu para uma ligeira melhoria na estabilidade térmica dos polietilenos. Para o PEAD 1878 a temperatura de degradação sofreu um pequeno aumento de 454 para 461 °C, enquanto para o PEAD 4400 ela passou de 457 para 466 °C, após a reticulação.

A Figura 5 apresenta as curvas DSC das amostras de polietileno antes e após a reticulação.

As curvas de DSC mostram que as temperaturas de transição vítrea das amostras de PEAD antes da reticulação ficaram entre -44 e -43 °C, que são valores típicos para esse polímero. Embora o processo de reticulação tenha sido comprovado pelos outros métodos descritos anteriormente, não se observou um aumento significativo da  $T_g$  para nenhuma das amostras após o processo de reticulação. Em relação à temperatura de fusão, embora as variações também tenham sido pequenas, os valores observados foram ligeiramente maiores; no caso

do PEAD 1878 a temperatura aumentou de 125,5°C para 134,1°C no PEX-A e de 128,7°C no PEAD 4400 para 136,0°C no PEX-B. É importante considerar que o polietileno de alta densidade já possui temperaturas de transição vítrea e de fusão um pouco mais elevadas que outros tipos de polietileno como o PELBD e o PEBD, conforme Peacock (2000); sendo assim, mesmo que as variações daquelas temperaturas não tenham sido significativas, os aumentos observados comprovam que a mobilidade das cadeias ficou mais restrita após a reticulação, como seria de se esperar.

A fim de avaliar a influência dos diferentes métodos de reticulação sobre as propriedades mecânicas dos polietilenos estudados, foram realizados ensaios de alongamento na ruptura, resistência à tração, dureza e temperatura de deflexão térmica para as amostras antes e após os processos de reticulação, conforme apresentado na Tabela 2.

Os resultados indicaram que o processo de reticulação implicou em uma melhora das propriedades mecânicas do material original em ambos os casos. Por se tratar de um material termoplástico, o PEAD possui maior mobilidade das cadeias sendo esperado um percentual de alongamento maior quando comparado aos materiais reticulados (Ritums et al., 2006). Os valores de alongamento na ruptura e resistência à tração para os dois tipos de PEAD utilizados são comparáveis àqueles relatados por Bomtempo (1994). O maior percentual de alongamento na ruptura e, conseqüentemente a menor resistência à tração apresentados pelo PEX-B em comparação ao PEX-A, pode ser atribuído à natureza das ligações químicas geradas no processo de entrecruzamento (Moela et al., 2004). A reticulação via silano confere maior flexibilidade ao polímero, devido à presença de ligações O-Si-O; entretanto, como essas ligações são mais fortes que as ligações resultantes da reticulação via peróxido, o PEX-B apresenta maior percentual de alongamento na ruptura.

Em relação aos índices de dureza Shore D dos polietilenos utilizados, tendo-se obtido valores entre 60-72, que estão de acordo com a literatura. (Oliveira e Costa, 2010; Silva e Araújo, 2014), onde PEX-A e PEX-B apresentaram valores ligeiramente maiores que os polietilenos não reticulados.

Os resultados obtidos apontaram um aumento no valor de HDT dos polietilenos após o processo de reticulação. Para o PEAD 1878 esse aumento foi de 57,4°C para 92,6 °C no polímero

reticulado e para o PEAD 4400, de 69,6°C para 95,8°C. Esses aumentos provocados pelo processo de reticulação são bastante encorajadores e abrem novas perspectivas do ponto de vista tecnológico para as aplicações desses polímeros em tubos.

#### 4. CONCLUSÕES:

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

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

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

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

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

As conclusões obtidas a partir deste trabalho deverão auxiliar as diversas discussões existentes no mercado de tubos no que diz respeito ao desempenho do PEX-A em comparação ao PEX-B, pois atualmente as empresas produtoras via um determinado método defendem a qualidade de seu produto levando em conta somente aspectos comerciais, e a partir do que foi apresentado, as vantagens e desvantagens de cada método, poderão ser debatidas também por meio de resultados provenientes de estudos científicos.

#### 5. AGRADECIMENTOS:

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

#### 6. REFERÊNCIAS:

1. ABIPLAST, Associação Brasileira de Plásticos (2014). Relatório anual: Perfil da Indústria Brasileira de Transformados Plásticos. Recuperado de [www.abiplast.com.br](http://www.abiplast.com.br).
2. ABNT NBR 15939-1:2011. Sistemas de tubulações plásticas para instalações prediais de água quente e fria — Polietileno reticulado (PE-X).
3. Bomtempo, J. V. (1994). "Innovation et organisation: le cas de l'industrie des polymeres." L' École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.
4. CALLISTER Jr. (2002) W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, LTC. Ed. 5ª Ed., Rio de Janeiro.
5. Cassu, S. N.; Felisberti, I. M. (2005) *Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas*

- Poliméricas. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 255-263.
6. Celina, M., George, G.A. (1995). Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, pp. 297-312.
  7. Chong, T. S. (2005) Design and process for producing silane crosslinked polyolefin compound. University Teknologi Malaysia, Malásia.
  8. Kalyanee Sirisinha, Sirinya Chimdist. (2006) Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polymer Testing*, v. 25, pp. 518–526.
  9. KampouriS, E. M.; AndreopouloS, A. G. (1989) "The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties". *European Polymer Journal*. Vol. 25, nº 3, pp. 321-324.
  10. Leite, D. O. e Prado, R. J. (2012) Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 2.
  11. Mano, Eloisa Biassoto. (2004) *Introdução a Polímeros*. 2ª Edição. São Paulo, Editora Edgar Blücher.
  12. Moela, Carosena, Carlomagno, Giovanni Maria, Nele, L. (2004) Chemical and irradiation crosslinking of polyethylene. Technological performance over costs. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, v. 43, nº 3, pp 629-646.
  13. Morawetz, Herbert. (1995) *Polymers: The Origins and Growth of a Science*. 2ª Edição. Nova York. Editora Dover.
  14. Mothé, C. G. (2009), *Análise térmica de materiais*. São Paulo. Editora Artliber.
  15. Oliveira G.L., Costa, M.F. (2010) Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene. *Materials Science and Engineering*, v. 527, pp. 4593–4599.
  16. Peacock, Andrew J. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. Nova York. Editora Marcel Dekker.
  17. Ritums J. E., A. Mattozzi, U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, G. Bergman, M. Palmlo. (2006) Mechanical Properties of High-Density Polyethylene and Crosslinked High-Density Polyethylene in Crude Oil and Its Components. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 44, pp. 641–648
  18. Silva, Divânia F., Araújo, Edcleide M. (2014) Análise do Comportamento Termomecânico, Térmico e Mecânico De Blendas De Pa6/Resíduos De Borracha. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 6, nº. 1, pp. 160-169.
  19. Silverstein, R. M., Bassler, G. C.; Morrill, T. C. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5 ed, New York, John Wiley & Sons.
  20. Souza, Sérgio Augusto de. (1982) *Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Fundamentos teóricos e práticos*. São Paulo. Blucher.
  21. WASCHBURGER, M. R. (2006) Compósito de Polipropileno com Nanocarga, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
  22. Zumdahl, S. S. (2003), *Introduction Chemistry*. 5ª Edição. Editora Houghton-Mifflin

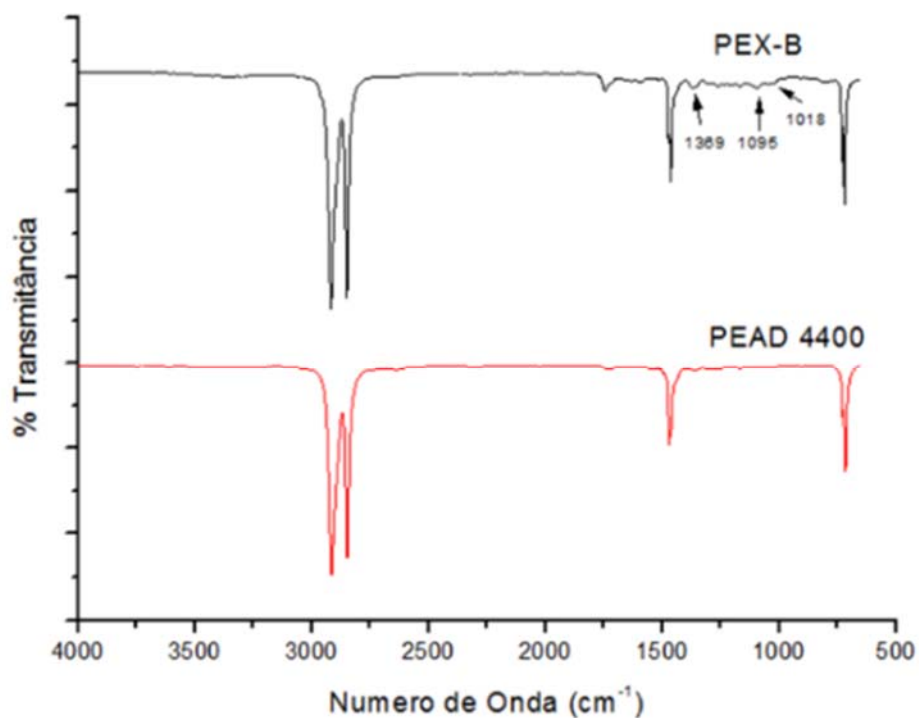


**Tabela 2.** Resultados dos Ensaio Mecânicos. Fonte: o autor.

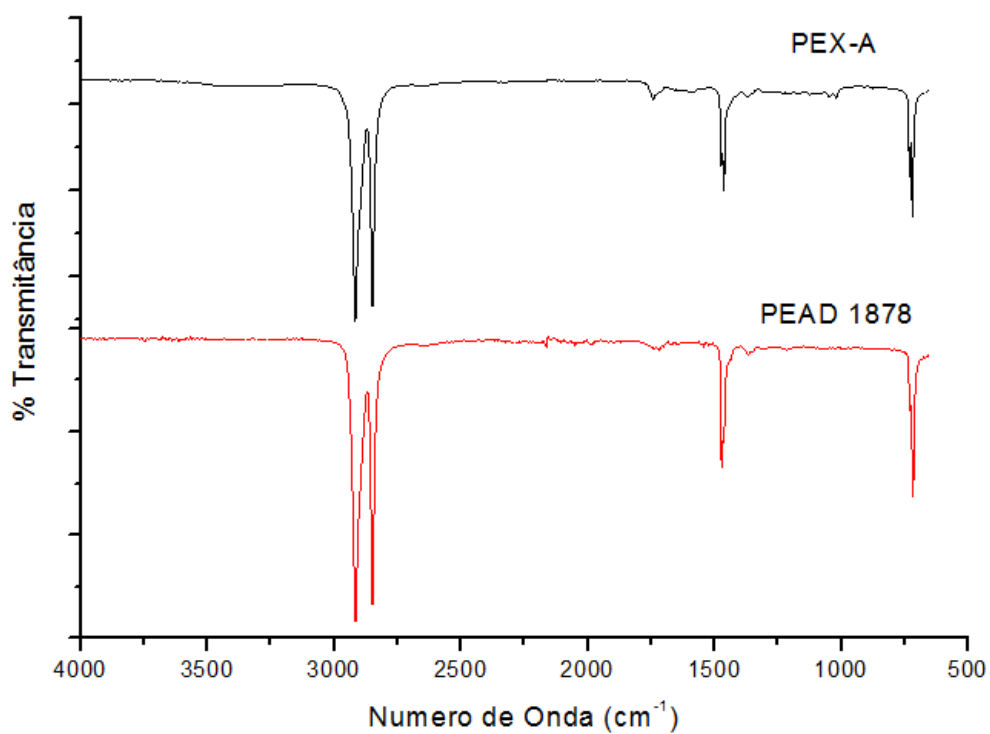
AMOSTRA	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPA)	DUREZA SHORE D	HDT (VICAT)
PEAD 1878	593,80	22,16	63,1	57,4
PEX-A	432,60	49,70	69,3	92,6
PEAD 4400	639,50	24,18	63,7	69,6
PEX-B	532,20	41,89	71,8	95,8



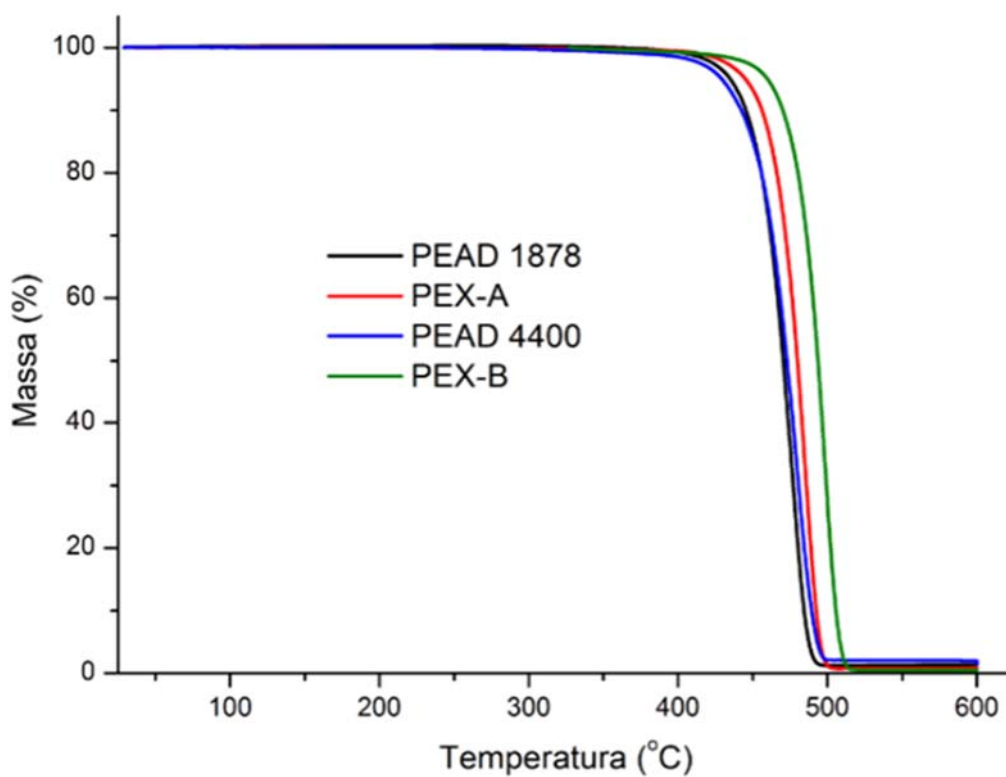
**Figura 1:** Preparação de mistura para produção de fitas em extrusora de bancada.



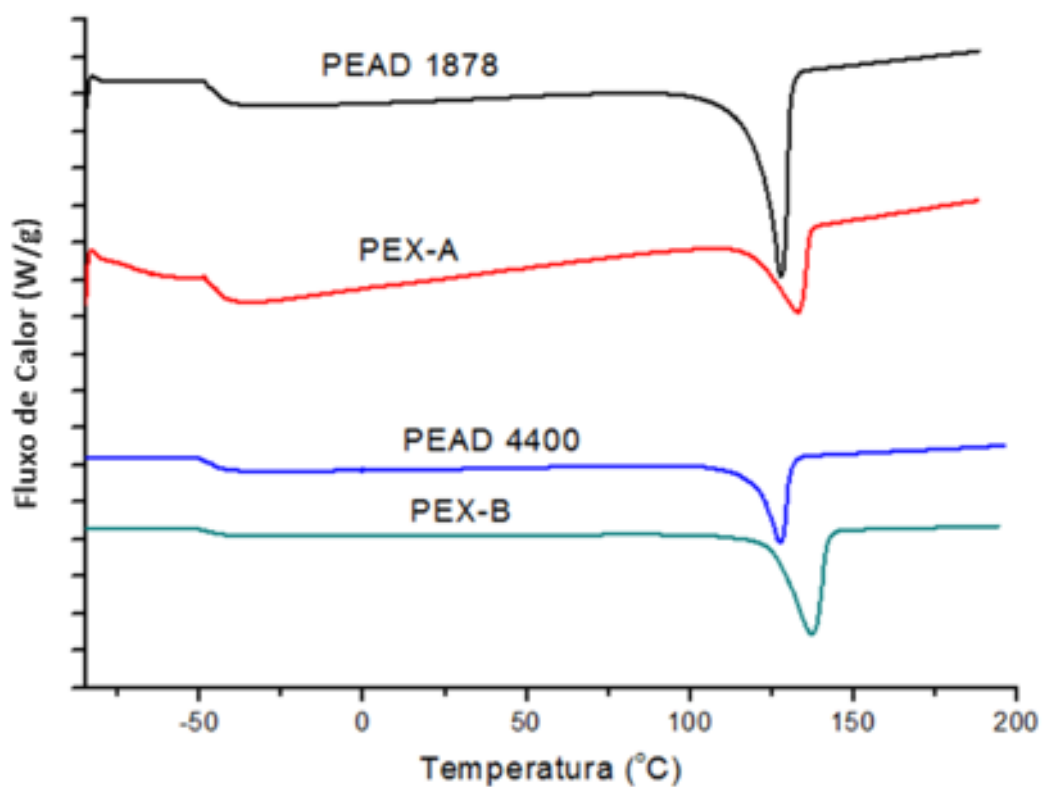
**Figura 2:** Espectros de FTIR das amostras de PEX-A e PEAD 1878.



**Figura 3:** Espectros de FTIR das amostras de PEX-B e PEAD 4400.



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



**Figura 5:** Curvas DSC das amostras de polietilenos antes e após a reticulação