



**CAROLINA
SOUSA MARTINS**

**Caraterização do comportamento mecânico de
filmes flexíveis de polietileno de baixa densidade**



**CAROLINA
SOUSA MARTINS**

**Caraterização do comportamento mecânico de
filmes flexíveis de polietileno de baixa densidade**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Engenheira Isabela João Guedes Guilherme, Diretora da Qualidade da Danipack-Indústria de Plásticos S.A.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio incondicional durante todo o meu percurso académico e a quem estarei eternamente grata.

o júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao longo deste trabalho houve pessoas a quem necessito expressar o meu agradecimento por toda a ajuda e apoio prestado.

Gostaria de agradecer de forma especial aos meus avós e ao meu namorado pela preocupação e apoio mostrado.

À minha amiga Ana Estima, muito obrigada pela ajuda.

À minha orientadora, a Doutora Professora Ana Barros e à minha co-orientadora, a Engenheira Isabela Guilherme, obrigada pela ajuda, pelo tempo dedicado a este estudo e a esclarecer quaisquer questões que fui colocando. Gostaria ainda de expressar uma palavra de agradecimento ao Engenheiro Carlos Bezerra pelo acompanhamento neste estudo.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que esta dissertação fosse possível e que sempre me apoiaram e motivaram, o meu muitíssimo obrigada.

palavras-chave

extrusão balão, filmes flexíveis, PEBD, zPELBD, mPELBD, razão de sopro, Hot-Tack, coeficiente de atrito dinâmico, comportamento mecânico

resumo

Os requisitos mecânicos das embalagens de plástico alimentares são críticos para assegurar a capacidade de armazenamento. Para garantir o bom desempenho dos produtos e a satisfação dos seus clientes, a Danipack tem que preparar fichas técnicas para os seus produtos. Nesse contexto, esta dissertação consistiu na caracterização do comportamento mecânico de dois filmes contendo polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), podendo este ser catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (filme I) ou do tipo metaloceno (filme II). A avaliação dos filmes foi realizada através de procedimentos implementados na empresa nomeadamente: medição do coeficiente de atrito, testes de tração e ensaios de Hot Tack, tendo os resultados obtidos sido tratados estatisticamente. De modo a compreender o efeito do tipo de polímero sobre o desempenho mecânico dos filmes, foram selecionadas amostras representativas que foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), análise mecânica dinâmica (DMA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

A determinação do coeficiente de atrito dinâmico foi inconclusiva uma vez que a preparação das amostras consideradas previa que este valor ficasse compreendido numa gama específica. Pelos ensaios de tração concluiu-se que há uma variação reduzida do valor médio da tensão de rutura em função da razão de sopro no sentido longitudinal, enquanto que no sentido transversal se regista uma tendência crescente tanto no filme I como no filme II. Através dos ensaios em Hot-Tack, para as mesmas condições de espessura e composição, verificou-se que o filme II apresenta uma temperatura do pico de selagem inferior e uma força máxima de rutura do selo quente superior ao filme I.

A análise de um conjunto de amostras por SEM, do lado sem tratamento, sugeriu que nas amostras preparadas com zPELBD a superfície é mais heterogénea. As mesmas amostras foram estudadas por DMA, onde as diferenças entre as réplicas sugeriram a heterogeneidade das amostras. Essa heterogeneidade foi confirmada por comparação de resultados obtidos para amostras preparadas com razões de sopro semelhantes, mas que apresentavam erros superiores nos ensaios de tração, tendo-se verificado uma reprodutibilidade dos resultados de DMA ainda pior, nomeadamente para filmes do tipo I. Dado o comportamento díspar registado por DMA na zona de fusão, recorreu-se ao DSC para avaliar a percentagem de cristalinidade e o intervalo de fusão de amostras de filme I e de filme II, confirmando-se que se tratam de amostras que apresentam grande heterogeneidade ao nível das estruturas cristalinas.

Este trabalho permitiu caracterizar as propriedades mecânicas de filmes flexíveis dos tipos, zPELBD/PEBD (filme I) e mPELBD/PEBD (filme II), contribuindo para a elaboração das fichas técnicas do produto.

keywords

blow extrusion, flexible films, LDPE, zLLDPE, *m*LLDPE, blow-up ration, Hot-Tack, coefficient of dynamic friction, mechanical behaviour

abstract

The mechanical requirements of plastic food packaging are critical to ensure storage capacity. To guarantee the good performance of its products and the satisfaction of its customers, Danipack has to prepare technical data sheets for its products. This dissertation consisted in characterizing the mechanical behavior of two films containing low density polyethylene (PEBD) and linear low density polyethylene (PELBD), prepared using Ziegler-Natta (film I) or metallocene (film II) type catalysts. The performance of the films was assessed using procedures implemented in the company namely friction coefficient measurements, tensile tests and Hot Tack tests, and the results obtained were statistically treated. In order to understand the effect of the type of polymer on the mechanical performance of the films, representative samples were selected and further analyzed using scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The determination of the coefficient of dynamic friction was inconclusive since the preparation of the samples considered had been adjusted to ensure that this value was within a specific range. From the results of tensile tests it was concluded that there is a reduced variation in the mean value of the stress at break as a function of the blow ratio in the longitudinal direction, while in the transverse direction there is a growing tendency in both films I and films II. As regards the Hot-Tack tests, using the same thickness and composition, it was found that film II exhibits a lower sealing peak temperature and a hot seal strength higher than the film I.

The analyses of a set of samples by SEM, on the untreated side, suggested that the surface of zPELBD samples was more heterogeneous. The same samples were studied by DMA, where the differences between the replicates suggested the heterogeneity of the samples. This was verified by comparison with results obtained for samples prepared using similar blow ratios but which presented higher levels of error in the tensile tests. Indeed, in the latter case the lack of reproducibility of DMA results was even worse namely for type I films. In view of the disparity of results observed in the melting region registered by DMA, DSC was used to evaluate the percentage of crystallinity and the melting range of one sample of film I and another of film II which confirmed that the crystalline structures of these samples are rather heterogeneous.

With this work the mechanical properties of flexible films of both types, zLLDPE/LDPE (film I) and *m*LLDPE/LDPE (film II) have been fully characterized, contributing to the elaboration of the technical datasheets of the product.

Índice

| | |
|--|-----|
| Nomenclatura..... | x |
| Glossário | xii |
| 1. Contextualização | 1 |
| 2. Introdução | 3 |
| 2.1. Breve história do aparecimento dos plásticos | 3 |
| 2.2. As embalagens alimentares e os plásticos | 3 |
| 2.2.1. As matérias-primas..... | 3 |
| 2.2.1.1. Poliolefinas..... | 4 |
| 2.3. As propriedades mecânicas dos termoplásticos | 5 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 7 |
| 3.1. Os processos de produção de filmes flexíveis | 7 |
| 3.1.1. Extrusão Balão | 8 |
| 3.1.2. Extrusão Cast..... | 9 |
| 3.2. Comportamento mecânico | 9 |
| 4. Metodologia..... | 11 |
| 4.1. Metodologia de armazenamento das amostras | 12 |
| 4.2. Metodologias experimentais | 12 |
| 4.2.1. Determinação do coeficiente de atrito dinâmico | 13 |
| 4.2.2. Ensaio de tração..... | 13 |
| 4.2.3. Ensaio de determinação da força de rutura do selo quente, Hot-Tack | 14 |
| 4.2.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)..... | 15 |
| 4.2.5. Análise dinâmica mecânica (DMA)..... | 15 |
| 4.2.6. Análise térmica (DSC) | 16 |
| 5. Resultados e discussão..... | 17 |
| 5.1. Coeficiente de atrito dinâmico (COF)..... | 17 |
| 5.2. Ensaio de tração (TR)..... | 23 |
| 5.3. Determinação da força de rutura em Hot-Tack..... | 28 |
| 5.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento | 38 |
| 5.5. Análise Dinâmica Mecânica | 39 |
| 5.6. Calorimetria diferencial de varrimento | 45 |
| 5.7. Relação entre os resultados obtidos | 47 |
| 6. Conclusões..... | 49 |
| Sugestões..... | 51 |
| Bibliografia | 53 |
| Apêndice A – Procedimentos laboratoriais seguidos na utilização dos diversos equipamentos de teste | 54 |
| A.1. – Equipamento de determinação do coeficiente de atrito dinâmico | 54 |

| | |
|---|----|
| A.2. – Equipamento de tração..... | 54 |
| A.3. – Equipamento de Hot-Tack | 55 |
| Apêndice B – Valores do diâmetro da fieira das máquinas de extrusão balão | 56 |
| Apêndice C – Resultados obtidos para filmes flexíveis de outras composições | 57 |
| C.1. – Determinação do coeficiente de atrito dinâmico..... | 57 |
| C.1.2. – Polinómio de ajuste aos resultados para o filme I com 50% de zPELBD na camada superficial..... | 60 |
| C.2. – Ensaio de tração..... | 61 |
| C.3. – Força de rutura do selo quente em Hot-Tack | 75 |
| Apêndice D – Resultados obtidos | 83 |
| D.1. – Microscopia Eletrónica de Varrimento | 83 |
| D.2. – Análise Dinâmica Mecânica | 84 |
| Apêndice E – Exemplos de cálculo | 90 |
| E.1. – Cálculos estatísticos realizados | 90 |
| E.1.1. – Cálculo da média amostral | 90 |
| E.2. – Cálculo da força de rutura máxima do selo quente | 90 |
| E.2.1. – Cálculo do desvio padrão | 91 |
| E.2.2. – Cálculo do erro | 91 |

Índice de Ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular do PEAD, PEBD e PELBD [1]. | 5 |
| Figura 2 - Diagrama geral do processo de extrusão balão. | 8 |
| Figura 3 - Esquema ilustrativo do equipamento de extrusão balão [10]. | 9 |
| Figura 4 - Representação esquemática da composição de um filme flexível de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). | 11 |
| Figura 5 – Diagrama com as metodologias experimentais adotadas. | 12 |
| Figura 6 – Provete utilizado nos ensaios em Hot-Tack: A) provete com defeitos significativos provenientes da má colocação da fita-cola; B) provete excluído devido a bolhas de ar; C) provete utilizado nos ensaios e que apresenta uma distribuição mais homogênea de pequenas bolhas, naturais da própria aplicação da fita-cola sobre o filme flexível. | 15 |
| Figura 7 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico inicial em função da quantidade de <i>slip</i> parcial existente nas amostras de filmes I com 50% de z PELBD na camada C. | 19 |
| Figura 8 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico em função da quantidade de <i>slip</i> parcial existente nas amostras de filmes I contendo 50% de z PELBD na camada C, ao fim de 24 horas. | 20 |
| Figura 9 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico em função da quantidade de <i>slip</i> parcial existente nas amostras de filmes I contendo 50% de z PELBD na camada C após 48 horas. | 21 |
| Figura 10 - Valores médios de tensão de rutura (σ_r) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes II com 50% de m PELBD na camada C, no sentido DL, e respectivas barras de erro. | 24 |
| Figura 11 - Valores médios de tensão de rutura (σ_r) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes II com 50% de m PELBD na camada C, no sentido DT, e respectivas barras de erro. | 25 |
| Figura 12 - Valores médios de tensão de rutura (σ_r) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes I com 50% de z PELBD na camada C, no sentido DL, e respectivas barras de erro. | 26 |
| Figura 13 - Valores médios de tensão de rutura (σ_r) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes I com 50% de z PELBD na camada C, no sentido DT, e respectivas barras de erro. | 27 |
| Figura 14 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de m PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,040 mm. | 29 |
| Figura 15 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de z PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,040 mm. | 30 |
| Figura 16 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de m PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,050 mm. | 31 |
| Figura 17 – Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de z PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,050 mm. | 32 |
| Figura 18 – Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de m PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm. | 33 |
| Figura 19 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de z PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm. | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 – Representação gráfica do comportamento de filmes II com 80% de <i>m</i> PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm. | 34 |
| Figura 21 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 30% de <i>z</i> PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm. | 35 |
| Figura 22 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,080 mm. | 36 |
| Figura 23 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,070 mm. | 37 |
| Figura 24 - Imagens obtidas em SEM de amostras de filmes de multicamadas contendo, na camada superficial, 50% de PELBD catalisado por Ziegler-Natta (I) ou metaloceno (II) com três espessuras diferentes (1-0,040 mm; 2-0,050 mm e 3-0,060 mm) para uma ampliação de x100. | 38 |
| Figura 25 - Curva $\tan \delta$ em função da temperatura (T) para dois filmes contendo a mesma quantidade de PEBD, a uma frequência de 1 Hz [7]. | 40 |
| Figura 26 – E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II ₁ com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 41 |
| Figura 27 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II ₂ com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 42 |
| Figura 28 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I ₃ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 43 |
| Figura 29 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I ₄ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 44 |
| Figura 30 – Termograma da amostra II ₁ com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e uma espessura de 0,050 mm. | 45 |
| Figura 31 – Termograma da amostra I ₃ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e uma espessura de 0,050 mm. | 46 |
| | |
| Figura D. 1 - Imagens obtidas em SEM de amostras de filmes de multicamadas contendo, na camada superficial, 50% de PELBD catalisado por Ziegler-Natta (I) ou metaloceno (II) com três espessuras diferentes (1-0,040 mm; 2-0,050 mm e 3-0,060 mm) para uma ampliação de x1000. | 83 |
| Figura D. 2 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II ₁ com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 85 |
| Figura D. 3 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II ₂ com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 85 |
| Figura D. 4 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I ₃ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 86 |
| Figura D. 5 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para a réplica do filme flexível I ₃ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm. | 86 |

| | |
|---|----|
| Figura D. 6 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I ₄ com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,050 mm..... | 87 |
| Figura D. 7 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) o filme flexível II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,040 mm..... | 88 |
| Figura D. 8 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,040 mm..... | 88 |
| Figura D. 9 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e 0,060 mm..... | 89 |
| Figura D. 10 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) o filme flexível I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial e 0,060 mm. | 89 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Condições de operação definidas para o ensaio de determinação do coeficiente de atrito dinâmico. | 13 |
| Tabela 2 - Condições de operação do equipamento de tração para a realização dos ensaios..... | 13 |
| Tabela 3 - Condições de operação no ensaio em Hot-Tack..... | 14 |
| Tabela 4 - Condições utilizadas nas análises por DSC para duas amostras de filmes flexíveis de 0,050 mm de espessura, uma com <i>mPELBD</i> e outra com <i>zPELBD</i> | 16 |
| | |
| Tabela B. 1 - Diâmetros das feiras das máquinas de extrusão utilizadas na produção dos filmes analisados. | 56 |
| | |
| Tabela C. 1 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 40% de <i>mPELBD</i> na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, <i>slip</i> total e <i>slip</i> parcial. .. | 57 |
| Tabela C. 2 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, <i>slip</i> total e <i>slip</i> parcial. .. | 58 |
| Tabela C. 3 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes I com 30% de <i>zPELBD</i> na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, <i>slip</i> total e <i>slip</i> parcial..... | 58 |
| Tabela C. 4 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes I com 50% de <i>zPELBD</i> na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, <i>slip</i> total e <i>slip</i> parcial..... | 59 |
| Tabela C. 5 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 80% ou 30% de <i>mPELBD</i> na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, <i>slip</i> total e <i>slip</i> parcial..... | 59 |
| Tabela C. 6 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) das amostras estudadas de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DL. Largura dos filmes flexíveis (<i>lf</i>), diâmetros das feiras (<i>df</i>) e respectivas razões de sopro (<i>RS</i>). | 61 |
| Tabela C. 7 - Valores estatísticos obtidos em <i>SPSS</i> para as amostras de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DL, até uma razão de sopro (<i>RS</i>) de 1,9. | 62 |
| Tabela C. 8 - Valores estatísticos obtidos em <i>SPSS</i> para as amostras de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DL, de uma razão de sopro (<i>RS</i>) de 2,0 a 4,3. | 63 |
| Tabela C. 9 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) das amostras estudadas de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DT. Largura dos filmes flexíveis (<i>lf</i>), diâmetros das feiras (<i>df</i>) e respectivas razões de sopro (<i>RS</i>). | 64 |
| Tabela C. 10 - Valores estatísticos obtidos em <i>SPSS</i> para as amostras de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DT, até uma razão de sopro (<i>RS</i>) de 1,9. | 65 |
| Tabela C. 11 - Valores estatísticos obtidos em <i>SPSS</i> para as amostras de filmes II com 50% de <i>mPELBD</i> na camada superficial, no sentido DT, de uma razão de sopro (<i>RS</i>) de 1,9 a 4,3. | 66 |

| | |
|---|----|
| Tabela C. 12 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) das amostras estudadas de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL. Largura dos filmes flexíveis (lf), diâmetros das fieiras (df) e respetivas razões de sopro (RS). | 67 |
| Tabela C. 13 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL, até uma razão de sopro (RS) de 1,9. | 68 |
| Tabela C. 14 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL, de uma razão de sopro (RS) de 2,0 a 3,5. | 69 |
| Tabela C. 15 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) das amostras estudadas de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT. Largura dos filmes flexíveis (lf), diâmetros das fieiras (df) e respetivas razões de sopro (RS). | 70 |
| Tabela C. 16 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT, até uma razão de sopro (RS) de 1,7. | 71 |
| Tabela C. 17 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT, de uma razão de sopro (RS) de 1,9 a 3,5. | 72 |
| Tabela C. 18 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) e tensão de rutura (σ_r) das amostras estudadas de filmes I com 30% de zPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (lf), diâmetros das fieiras (df) e respetivas razões de sopro (RS) | 73 |
| Tabela C. 19 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) e tensão de rutura (σ_r) das amostras estudadas de filmes II com 10 e 30% de mPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (lf), diâmetros das fieiras (df) e respetivas razões de sopro (RS). | 73 |
| Tabela C. 20 - Valores médios do alongamento na rutura (ϵ) e tensão de rutura (σ_r) das amostras estudadas de filmes II com 40 e 80% de mPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (lf), diâmetros das fieiras (df) e respetivas razões de sopro (RS). | 74 |
| Tabela C. 21 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,040 mm, desvio padrão e erro associado. | 75 |
| Tabela C. 22 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,040 mm, desvio padrão e erro associado. | 75 |
| Tabela C. 23 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,050 mm, desvio padrão e erro associado. | 76 |
| Tabela C. 24 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,050 mm, desvio padrão e erro associado. | 76 |

| | |
|---|----|
| Tabela C. 25- Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado. | 77 |
| Tabela C. 26 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado. | 77 |
| Tabela C. 27 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 80% de <i>m</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado. | 78 |
| Tabela C. 28 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura dos filmes I com 30% de <i>z</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado. | 78 |
| Tabela C. 29 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (120,0-200,0°C) de filmes II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,080 mm, desvio padrão e erro associado. | 79 |
| Tabela C. 30 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (120,0-200,0°C) de filmes I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,070 mm, desvio padrão e erro associado. | 80 |
| Tabela C. 31 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes II com 10% de <i>m</i> PELBD na camada superficial e espessura 0,048 mm e com 30% de <i>m</i> PELBD na camada superficial para as espessuras 0,046, 0,050, 0,052 e 0,070 mm. | 80 |
| Tabela C. 32 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes II com 40% de <i>m</i> PELBD, na camada superficial, com espessuras 0,040, 0,050 e 0,054 mm. | 80 |
| Tabela C. 33 - Força de rutura do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudos de filmes II com 40% de <i>m</i> PELBD, na camada superficial, com espessuras 0,070, 0,075, 0,080, 0,086, 0,097, 0,100, 0,120 e 0,130 mm. | 81 |
| Tabela C. 34 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial para as espessuras 0,030, 0,035, 0,045, 0,070, 0,085, 0,090 e 0,098 mm. | 81 |
| Tabela C. 35 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes II com 50% de <i>m</i> PELBD na camada superficial para as espessuras 0,100, 0,105, 0,120 e 0,130 mm. | 81 |
| Tabela C. 36 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes II com 80% de <i>m</i> PELBD na camada superficial com espessura 0,090 e 0,120 mm. | 82 |
| Tabela C. 37 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes I com 30% de <i>z</i> PELBD na camada superficial para espessuras 0,040, 0,050, 0,055 e 0,110 mm. | 82 |
| Tabela C. 38 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (<i>T</i>) em estudo de filmes I com 50% de <i>z</i> PELBD na camada superficial para as espessuras 0,030, 0,078, 0,080, 0,090 e 0,110 mm. | 82 |

| | |
|--|----|
| Tabela D. 1 – Caraterísticas dos provetes analisados por DMA para as quatro amostras de 0,050 mm. | 84 |
| Tabela D. 2 – Caraterísticas dos provetes analisados por DMA, para as réplicas das amostras de 0,050 mm. | 84 |
| Tabela D. 3 – Caraterísticas dos provetes analisados por DMA, para as amostras de filmes flexíveis com 50% de PELBD na camada superficial para as espessuras de 0,040 mm e 0,060 mm. | 87 |
| Tabela E. 1 - Valores obtidos no ensaio de tração para a amostra número 1 com 50% de <i>m</i> PELBD, no sentido DL. | 90 |

Nomenclatura

| | | |
|------------------|---|-----|
| d_{COF} | decrécimo do coeficiente de atrito dinâmico entre o tempo inicial e as 24 horas | % |
| d_f | diâmetro da fiação da máquina de extrusão | mm |
| E | erro associado às medições experimentais | - |
| E' | módulo de armazenamento | Pa |
| E'' | módulo de perda | Pa |
| e | espessura do filme flexível | mm |
| e_p | espessura parcial (contendo materiais deslizantes) do filme flexível | mm |
| F_d | força de rutura do selo quente | N |
| $\overline{F_d}$ | valor médio da força de rutura do selo quente | N |
| F_{dmax} | valor máximo da força de rutura do selo quente | N |
| l_f | largura do filme flexível | mm |
| n | número total de amostras analisadas num ensaio experimental | - |
| RS | razão de sopro | - |
| S | quantidade de <i>slip</i> incorporado no material | - |
| S_t | razão entre a quantidade de <i>slip</i> incorporado no material e a sua espessura total | ppm |
| S_p | razão entre a quantidade de <i>slip</i> incorporado no material e a sua espessura parcial | ppm |
| T | temperatura do ensaio | °C |
| T_s | temperatura correspondente do pico de selagem | °C |

Letras Gregas

| | | |
|---------------------------|---|-----|
| α | parâmetro correspondente à terceira transição em DMA | - |
| β | parâmetro correspondente à segunda transição em DMA | - |
| γ | parâmetro correspondente à primeira transição em DMA | - |
| ε | alongamento na rutura | % |
| $\bar{\varepsilon}$ | valor médio do alongamento na rutura | % |
| μ_{d_in} | coeficiente de atrito dinâmico inicial | - |
| $\overline{\mu_{d_in}}$ | valor médio do coeficiente de atrito dinâmico inicial de um conjunto de amostras | - |
| μ_{d_24h} | coeficiente de atrito dinâmico ao fim de 24 horas | - |
| $\overline{\mu_{d_24h}}$ | valor médio do coeficiente de atrito dinâmico ao fim de 24 horas de um conjunto de amostras | - |
| μ_{d_48h} | coeficiente de atrito dinâmico ao fim de 48 horas | - |
| σ | desvio padrão amostral | - |
| σ_r | tensão de rutura | MPa |
| $\overline{\sigma_r}$ | valor médio da tensão de rutura | MPa |

Lista de Abreviaturas

| | |
|--------|---|
| COF | ensaio de determinação do coeficiente de atrito dinâmico |
| DL | sentido longitudinal do filme flexível |
| DMA | análise dinâmica mecânica |
| DT | sentido transversal do filme flexível |
| HT | ensaio de determinação da força de rutura do selo quente (Hot-Tack) |
| mPELBD | polietileno linear de baixa densidade catalisado por metaloceno |
| PEBD | polietileno de baixa densidade |
| PELBD | polietileno linear de baixa densidade |
| SEM | microscopia eletrónica de varrimento |
| TR | ensaio de tração |
| X1 | matéria-prima 1 deslizante |
| X2 | matéria-prima 2 deslizante |
| zPELBD | polietileno linear de baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta |

Glossário

C

Camada superficial – consiste na camada em contacto com os alimentos e que não contém nenhum tipo de tratamento

Cisalhamento – tensões de corte que o material polimérico sofre, no interior da câmara de plasticização, por ação do parafuso/rosca

Commodity – refere-se a produtos produzidos em larga escala, passíveis de serem utilizados como matéria-prima ou armazenados mantendo as suas características

Curling – este efeito corresponde ao enrolar do filme flexível quando está a ser produzido na extrusão balão, podendo isto ser evitado recorrendo a uma melhor distribuição dos aditivos nas camadas constituintes

F

Fundido – estado físico atribuído a um material polimérico (granulado) depois de atravessar toda a câmara de plasticização

H

Homopolímero – polímero constituído apenas por um tipo de monómero

Hot-Tack – ensaio de determinação da força de rutura do selo quente de um filme flexível

M

Migração – fenómeno de transferência de massa associado à deslocação de material deslizante introduzido nas camadas de um filme flexível

Monómero – unidade de repetição de um polímero

P

Polímero – macromolécula formada através da união de moléculas de tamanho inferior

S

Slip – denominação atribuída às matérias-primas PEBD e PELBD com erucamida inseridas na constituição de um filme flexível e que lhe conferem maior capacidade de deslizamento

1. Contextualização

A Danipack – Indústria de Plásticos S.A pertence ao Grupo Polivouga, juntamente com a empresa pioneira Polivouga – Indústria de Plásticos S.A, Alberplás – Indústria de Plásticos S.A, Topack – Indústria de Plásticos S.A, Alsécus – Comércio e Indústria S.A e a empresa mais recente MYBAG – Indústria S.A, e dedica-se à produção de embalagens flexíveis para produtos alimentares desde 2016. Em 2017 obteve um patamar de excelência conferindo-lhe a atribuição das certificações ISO 9001:2015 e BRC Standard Packaging. O trabalho desenvolvido por parte desta empresa assenta na competência, qualidade, integridade e determinação dos serviços que oferecem. Relativamente aos produtos, a Danipack produz filmes para laminação e termoformação bem como sacos de vácuo, dirigindo as suas atenções, essencialmente para o setor da embalagem alimentar¹. No laboratório de qualidade são realizados diariamente diversos ensaios de controlo, nomeadamente da opacidade, de espessura, de resistência à tração, de soldadura, de permeabilidade ao oxigénio, de anti-fog e ainda do deslizamento, tudo isto para garantir a conformidade dos seus produtos e a satisfação dos seus clientes.

Este trabalho consistiu na caracterização do comportamento mecânico do produto *Optilam*, um dos filmes flexíveis mais produzidos pela Danipack, cuja finalidade é assegurar, com qualidade e segurança, a embalagem de produtos alimentares. Este produto é subdividido em categorias, sendo atribuídas consoante a quantidade e o tipo de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) presente na sua composição, juntamente com o polietileno de baixa densidade (PEBD). O problema que se pretende ultrapassar é a necessidade eminente de elaborar as fichas técnicas para que possam traduzir da forma mais concreta as características de cada um dos filmes produzidos. Tratando-se de um trabalho realizado em ambiente empresarial, foram recolhidas amostras diretamente da produção para serem analisadas, uma vez que a ordem de fabrico dos produtos é entregue no laboratório de qualidade no final da produção. Foi necessário estabelecer alguns critérios tais como a utilização dos valores médios no tratamento dos resultados, obtidos a partir de um total de cerca de 3736 pontos experimentais, dos quais 133 correspondem à determinação do coeficiente de atrito dinâmico, nos três tempos definidos, 660 estão associados à determinação das propriedades de tensão e os restantes acomodam os

¹ Danipack – Indústria de Plásticos S.A. [Consult. 27 Set. 2017] Disponível em WWW:<URL: <http://www.danipack.com/>>

resultados obtidos na determinação da força de ruptura do selo quente (Hot-Tack), para as diversas temperaturas estudadas. Assim, o conjunto de resultados apresentados corresponde à maioria do total de amostras analisadas. Tendo em conta que na Danipack são produzidos filmes para diversas aplicações, com características funcionais distintas, neste trabalho não são apresentados valores de referência.

2. Introdução

2.1. Breve história do aparecimento dos plásticos

Ao longo do tempo, os materiais utilizados pelo homem no seu quotidiano foram sofrendo grandes e longas metamorfoses.

O químico alemão Herrmann Staudinger foi um dos grandes impulsionadores dos materiais plásticos através de diversos estudos sobre esta temática, como por exemplo, a apresentação do conceito de macromolécula, que, através da sua combinação, dão origem a estes materiais [1]. A origem do polietileno de baixa densidade (PEBD) data ao ano de 1939 e foi desenvolvido em Inglaterra, na ICI [2]. Sabe-se que a produção de plásticos não teve um crescimento imediato mas que foi impulsionada pela Segunda Guerra Mundial [1-2]. Os cientistas Ziegler e Natta desenvolveram, anos mais tarde, catalisadores à base de metais de transição muito utilizados na produção de polímeros como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE), tendo ganho o prémio Nobel em 1963 [2].

2.2. As embalagens alimentares e os plásticos

Ao longo dos anos observaram-se mudanças alimentares que originaram a criação de novos produtos alimentares, levando ao desenvolvimento de sistemas de qualidade. Existem funções que são asseguradas pela embalagem como a proteção dos alimentos contra fatores exteriores e a rotulagem, podendo estas ser produzidas a partir de diversos materiais como por exemplo o metal, o vidro e o plástico [3].

Contudo, os plásticos não traduzem apenas vantagens mas também originam algumas limitações. São frequentemente utilizados pela sua fácil adaptação às propriedades desejadas para um produto e permitem uma gestão mais eficaz dos recursos energéticos associados ao seu processamento. Através da variação das condições de operação, estes podem ser mais elásticos ou mais rígidos, podem adquirir uma cor e são, essencialmente, de fácil manuseamento. Ainda assim, apesar de serem muito versáteis, estes materiais são sensíveis à temperatura [1].

2.2.1. As matérias-primas

Na produção de embalagens flexíveis alimentares são utilizadas diversas matérias-primas como o EVOH (polietileno de álcool co-vinílico) do inglês “*Ethylene-co-vinyl alcohol*” [4] que se destaca pelas suas propriedades barreira contra gases como o oxigénio [5] e as poliamidas que se fazem valer por terem melhor resistência ao impacto. Também as poliolefinas

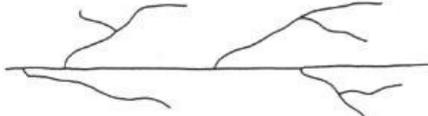
são muito conhecidas, pois constituem uma das maiores famílias poliméricas [4], sendo que neste estudo serão abordadas as características de filmes flexíveis de multicamadas contendo PEBD e PELBD, onde este pode ser catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (*z*PELBD) ou do tipo metaloceno (*m*PELBD) [6-7].

2.2.1.1. Poliolefinas

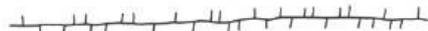
Apresentam-se como polímeros *commodity* [4], dando origem a várias aplicações em diversos setores industriais. Estes polímeros são compostos por monómeros olefínicos apresentando como fórmula geral C_nH_{2n} , $n \geq 2$. As α -poliolefinas mais frequentes são C_2H_4 e C_3H_6 , denominadas de etileno e propileno, respetivamente. Estas permitem a formação de homopolímeros como o polietileno (PE), que pode ser classificado como polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) entre outros, consoante a sua estrutura molecular e as suas ramificações (**Figura 1**). Já o polipropileno (PP), mediante a orientação dos seus grupos substituintes metilo (CH_3), pode ser atático, isotático e sindiotático [4]. O PEBD é utilizado na indústria para a produção de filmes flexíveis pois é uma matéria-prima de baixo custo, permite ser combinada com outro tipo de matérias-primas e é de fácil processamento. Consoante a densidade das ramificações, no PEBD, o estado sólido origina a formação de núcleos cristalinos, que influenciam significativamente as propriedades óticas e mecânicas do material produzido, sendo muito importante definir qual o tipo de matéria-prima e quais as condições de processamento para que o produto tenha as características pretendidas [7].

PEAD 

Moléculas lineares, com 4 a 10 pequenas cadeias laterais por 1000 átomos de C.

PEBD 

Contém longas cadeias laterais (ramificações).

PELBD 

Moléculas lineares, com 10 a 35 pequenas cadeias laterais por 1000 átomos de C.

Figura 1 - Estrutura molecular do PEAD, PEBD e PELBD [1].

Como se pode observar na **Figura 1**, o PEBD apresenta ramificações extensas em comparação ao PELBD que possui cadeias laterais mais pequenas, levando a que as propriedades destes materiais sejam diferentes. É importante conhecer a densidade de todas estas ramificações para que se possa, de certa forma, caracterizar os produtos resultantes da sua extrusão. Ao serem processados, os materiais poliméricos sofrem um processo de cristalização, onde ocorre a formação de núcleos cristalinos que, posteriormente e mediante as condições de arrefecimento, se podem ou não desenvolver [8]. Na maioria das vezes o PELBD é na verdade um copolímero de hexeno, octeno ou outro, permitindo melhorar as suas propriedades mecânicas e óticas [4].

2.3. As propriedades mecânicas dos termoplásticos

Os plásticos apresentam, de uma forma geral, uma enorme panóplia de propriedades que os tornam de elevado interesse, tal como referido anteriormente. Estes podem ser termoplásticos, se forem polímeros com cadeias moleculares lineares ou ramificadas e que permitam ser reprocessados através de calor, elastómeros se possuem poucas reticulações ou então podem ser termoendurecíveis se apresentarem muitas reticulações. Por outro lado, os termoplásticos, do qual faz parte o PEBD, podem ainda ser classificados em amorfos ou semicristalinos mediante a sua morfologia [1-2].

De forma a estudar o comportamento mecânico de filmes flexíveis de PEBD, existem diversos ensaios experimentais que podem ser realizados como é exemplo o ensaio de tração, que permite determinar a tensão de ruptura e cedência do material, bem como o seu alongamento na ruptura e a carga máxima. Também o estudo dos coeficientes de atrito estático e dinâmico permite observar a sua capacidade de deslizamento.

Os filmes flexíveis são muitas vezes utilizados para produzir sacos, o que torna a questão da selagem extremamente importante, sendo por isso necessário conhecer qual a temperatura a que deve ser selado (T_s) para que a sua força de ruptura seja máxima (F_{dmax}), utilizando-se para o efeito o ensaio em Hot-Tack.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo pretende-se sintetizar a informação existente na literatura sobre o processo de extrusão balão e o comportamento mecânico de filmes flexíveis de PEBD contendo também PELBD, preparado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (zPELBD) ou do tipo metalloceno (*m*PELBD), utilizando os três ensaios de rotina: coeficiente de atrito dinâmico, tração e força de rutura do selo quente (Hot-Tack) e as três técnicas de caracterização: térmica (DSC), termomecânica (DMA) e de morfologia (SEM).

3.1. Os processos de produção de filmes flexíveis

A transformação de materiais poliméricos em produtos tem vindo a ser cada vez mais explorada, existindo processos muito bem conhecidos como a extrusão balão e a extrusão cast, ambos contínuos. Estes processos são constituídos por diversas etapas sendo que inicialmente é feita a alimentação das matérias-primas, seguindo-se a parte de extrusão onde posteriormente é definida a forma do filme flexível através das fieiras. Posto isto, é feito o seu arrefecimento passando depois numa zona de corte permitindo finalmente o seu enrolamento numa bobine [9]. No caso da extrusão balão, a fieira é anelar e dá origem a um balão de material extrudido, enquanto que na extrusão cast esta é plana e contém um orifício por onde passa o fundido. Ambos os processos têm extrusoras incorporadas que permitem fazer a transição do estado sólido da matéria-prima (granulado), alimentada através das tremonhas ou silos, para o seu estado fundido, recorrendo ao cisalhamento e aquecimento, fornecidos, respetivamente, pelo parafuso/rosca e pelas resistências elétricas existentes na câmara de plasticização. As extrusoras contêm ainda uma zona de filtragem (crivo) de partículas não fundidas de forma a impedir a sua passagem na fieira, o que provocaria danos, tanto no equipamento como no próprio filme flexível que está a ser produzido. Um aspeto fundamental é o ajuste das condições de operação da extrusora mediante o tipo de polímero ou mistura de polímeros que se pretende trabalhar, visto que existem diferenças ao nível da temperatura de fusão (T_f). O controlo da temperatura, por exemplo, permite garantir que não ocorre a degradação do material, sendo que no caso do PEBD e do PELBD, estas matérias-primas são extrudidas a cerca de 230-260°C [10]. No entanto, estas temperaturas variam consoante a mistura de polímeros e o equipamento onde esta será extrudida.

3.1.1. Extrusão Balão

Após o fundido atravessar a fieira, ainda se encontra à T_f , sendo por isso, necessário arrefecê-lo com a ajuda de anéis que projetam, no sentido ascendente e do lado exterior do balão, ar frio. Este balão é formado através da injeção de ar na parte interior para obter o diâmetro do balão desejado, determinando-se assim a razão de sopro (RS) (Equação (1)), parâmetro indispensável no controlo de todo o processo.

$$RS = \frac{2 \times l_f}{d_f} \times \frac{1}{\pi} \quad (1)$$

em que l_f corresponde à largura do filme flexível e d_f ao diâmetro da fieira da máquina de extrusão balão onde foi produzido.

É importante perceber que as características adquiridas pelo filme flexível são fruto de todo o processo de arrefecimento, isto é, desde que sai da extrusora até que chega à linha de arrefecimento, onde já se encontra a uma temperatura inferior à sua T_f . Finalmente, o filme é dirigido até aos rolos de nivelamento seguindo para o tratamento, corte e terminando com o seu enrolamento na bobine [9]. Na **Figura 2** encontra-se um diagrama geral deste processo.

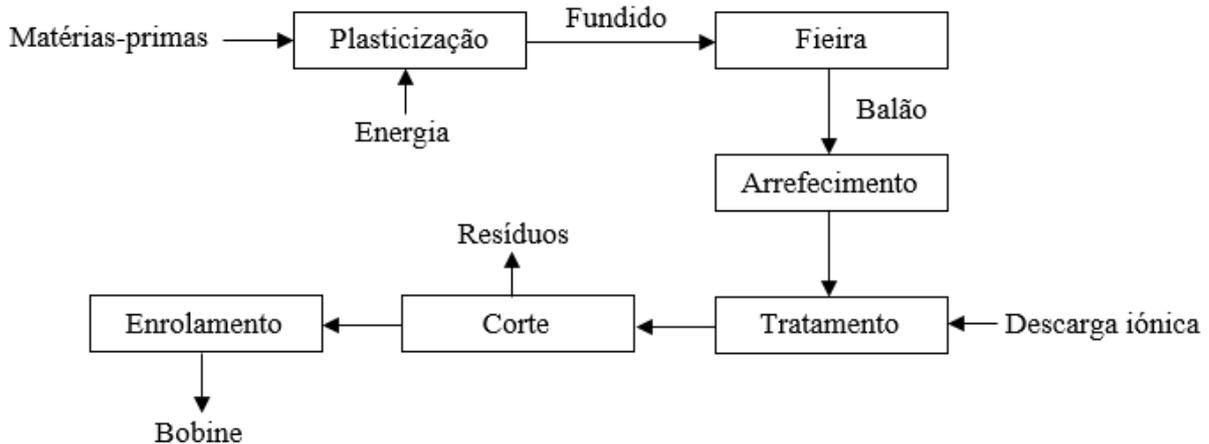


Figura 2 - Diagrama geral do processo de extrusão balão.

O equipamento de extrusão balão encontra-se na **Figura 3**. É de salientar que o tratamento consiste numa descarga iónica, realizada à camada interna do balão e que tem como objetivo, por exemplo, permitir a impressão de rótulos ou outras informações nos filmes flexíveis.

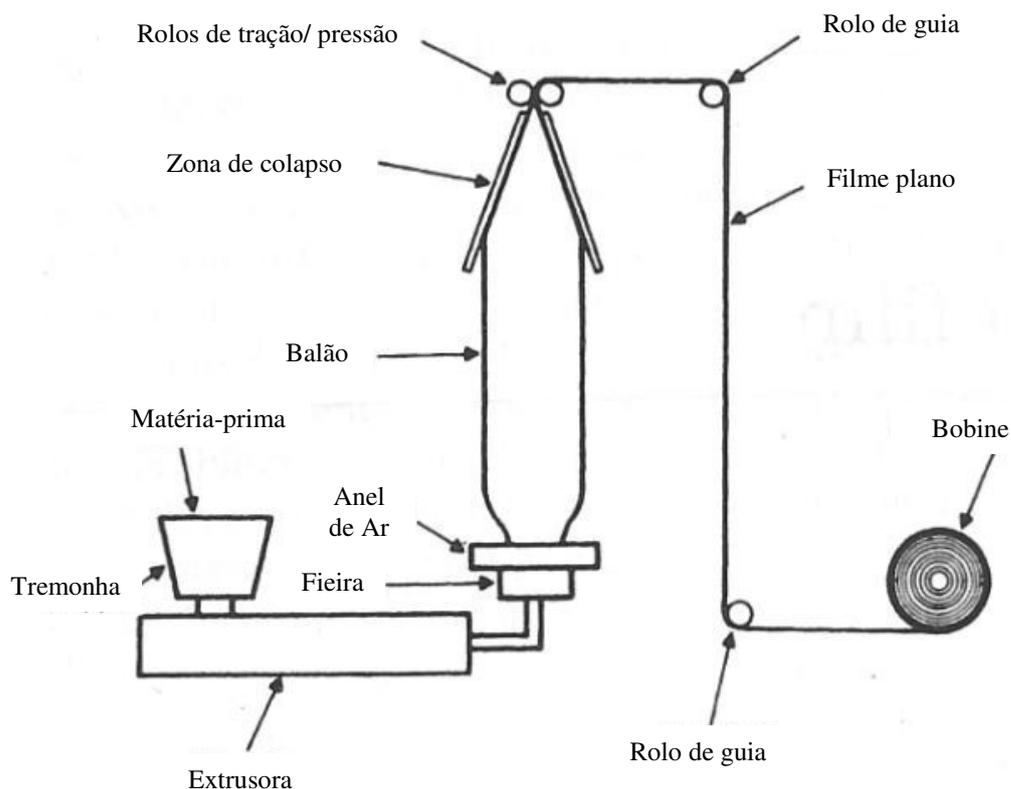


Figura 3 - Esquema ilustrativo do equipamento de extrusão balão [10].

3.1.2. Extrusão Cast

Este tipo de processo de extrusão, utilizado para produzir diversos tipos de filmes flexíveis para embalagens alimentares, é bastante conhecido, assemelhando-se ao processo de extrusão balão. A principal diferença centra-se na fieira que, tal como referido anteriormente, contém um orifício plano por onde passa o extrudado, impulsionado pela pressão gerada na própria extrusora. Este, à saída da fieira, através da ajuda de rolos de arrefecimento, atinge uma temperatura inferior à sua T_f ou T_g [10].

O processo referido não foi abordado neste estudo visto que a produção de filmes flexíveis contendo PEBD e PELBD apenas é feita nas máquinas de extrusão balão.

3.2. Comportamento mecânico

O polietileno, na forma de PEBD, PELBD e PEAD, é o material mais utilizado nas embalagens alimentares. Para além da sua capacidade de barreira ao vapor de água [5], estes materiais podem começar a ser selados a temperaturas na ordem dos 100°C [6].

A produção de PEBD, como matéria-prima, pode ser feita recorrendo a dois tipos de catalisadores, do tipo Ziegler-Natta ou do tipo metaloceno. A utilização deste último permite uma melhor distribuição dos comónómeros [6]. Por outro lado, apresenta como contrapartida dificuldades a nível de processamento, devido a questões relacionadas com o aumento da viscosidade [7].

De acordo com o estudo de Majumdar e Kale [6], os filmes com *m*PELBD e PEBD apresentam valores superiores para as propriedades de tensão comparativamente aos filmes com *z*PELBD e PEBD. Como no setor das embalagens alimentares é feita, diversas vezes, a moagem de desperdícios originados na produção ou ainda de materiais que possuam defeitos, a sua reciclagem origina a mistura dos três materiais: PEBD, *z*PELBD e *m*PELBD. Considerando a utilização deste tipo de mistura num novo filme, à medida que se aumenta a quantidade de *m*PELBD e reduz a de *z*PELBD, existe um melhoramento da força de tensão e do alongamento na rutura, mas de forma progressiva.

Quanto ao coeficiente de atrito dinâmico, é esperado que o material apresente um comportamento diferente consoante a quantidade de matéria-prima deslizante incorporada, sendo que à medida que se aumenta este valor, o coeficiente de atrito dinâmico tende a diminuir. Este ensaio apenas envolve a camada superficial dos filmes flexíveis. De notar que não foi encontrada informação sobre esta variável relativamente a filmes com PEBD.

O uso do HT para avaliar a selagem dos filmes flexíveis é deveras importante, pois é a força de selagem que determina a capacidade que a embalagem alimentar terá para suportar uma carga. É espectável que os filmes contendo a mesma formulação, na camada superficial, tenham o mesmo valor de força de rutura do selo quente, independentemente da sua espessura, pelo que a diferença de resultados, se verificável, dever-se-á a questões morfológicas e às propriedades de escoamento do material [11]. Considerando-se um filme contendo *z*PELBD/PEBD e trocando o *z*PELBD por *m*PELBD, observa-se um melhoramento na força de rutura do selo quente em Hot-Tack [6].

4. Metodologia

Como já referido anteriormente, neste estudo foram utilizados filmes flexíveis de PEBD e PELBD com multicamadas. A existência de um número de camadas serve essencialmente para que haja a possibilidade de introduzir aditivos no material, quando este assim o exige, de forma mais uniforme, evitando o efeito de *curling*. A composição base dos filmes analisados é essencialmente a mesma e corresponde aos parâmetros apresentados na **Figura 4**. É importante referir que não foram controladas as condições de processamento, uma vez que a própria empresa operava há pouco tempo e ainda estavam a ser feitos ajustes aos equipamentos e respetivas condições de operação. De forma a garantir a reprodutibilidade de resultados, foram utilizados no ensaio de tração (TR) filmes com a mesma composição, visto que as propriedades mecânicas do material dependem de toda a sua estrutura e não apenas da camada superficial, como é o caso dos ensaios de determinação do coeficiente de atrito dinâmico (COF) e de determinação da força de rutura do selo quente (HT). De notar que a camada **A** corresponde à camada interna do balão e a camada **C** à camada externa.

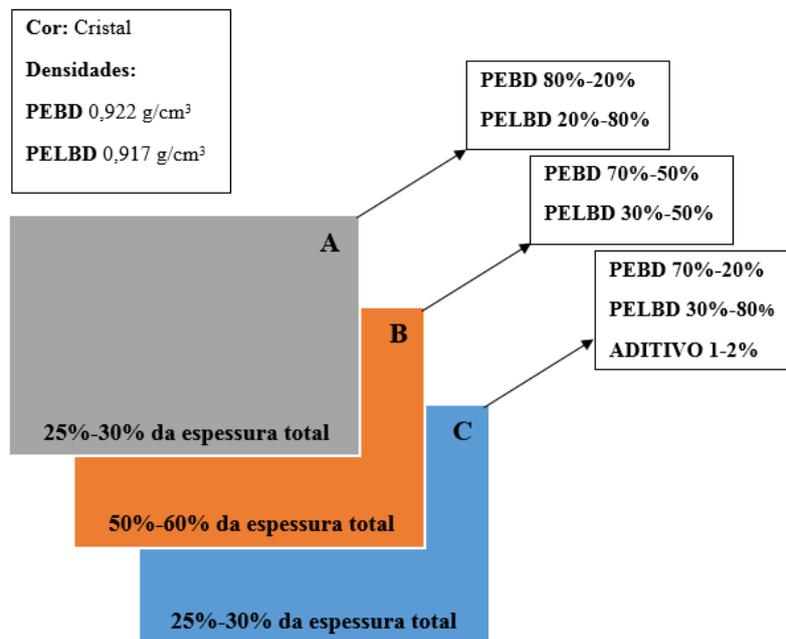


Figura 4 - Representação esquemática da composição de um filme flexível de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

O aditivo utilizado na formulação é um ajudante de processo, que visa melhorar as propriedades óticas dos filmes flexíveis e consiste num polímero contendo flúor mas não se conhecendo a matéria ativa do mesmo. Os dois tipos de filmes estudados foram: filme I (z PELBD/PEBD, com octeno como co-monomero) e filme II (m PELBD/PEBD, onde o co-

monómero utilizado foi o hexeno). As proporções de PELBD foram variando na camada superficial (C) e encontram-se devidamente identificadas ao longo deste estudo.

4.1. Metodologia de armazenamento das amostras

Todas as amostras necessitam de ser guardadas da melhor forma possível para diminuir erros nos ensaios provenientes de defeitos induzidos nos filmes flexíveis. Nesse sentido foram definidos dois tipos de armazenamento: o primeiro para os ensaios de HT, onde foram cortadas, no sentido transversal (DT), tiras com tamanho suficiente para colocar o molde no sentido longitudinal, e o segundo armazenamento para os outros dois ensaios (COF e TR) onde, com a ajuda de um molde com dimensões equivalentes a uma folha A4 (210 mm x 297 mm), no sentido longitudinal (DL), foram cortadas amostras e colocadas umas sobre as outras, levando a que os lados com tratamento estivessem em contacto com os lados sem tratamento, assemelhando-se o mais possível ao real posicionamento dos filmes nas bobines. Todas as amostras foram colocadas em micas e devidamente identificadas, sendo posteriormente armazenadas num armário. Relativamente à temperatura, esta não foi controlada mas o local encontrava-se, na maioria das vezes, climatizado entre os 20 e os 25°C.

4.2. Metodologias experimentais

De forma a garantir a coerência e a possibilidade de comparação dos resultados obtidos, foram adotadas três metodologias, apresentadas de forma esquemática na **Figura 5**, uma para cada tipo de ensaio.

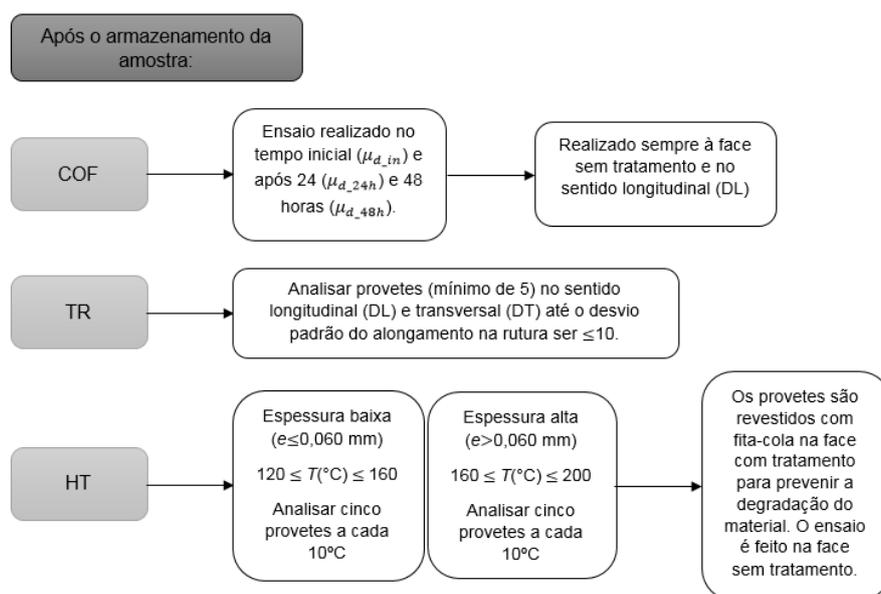


Figura 5 – Diagrama com as metodologias experimentais adotadas.

4.2.1. Determinação do coeficiente de atrito dinâmico

O equipamento utilizado neste estudo foi o **PARAM MXD-02 coefficient of friction tester - Labthink**, tendo-se definido as condições de operação indicadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Condições de operação definidas para o ensaio de determinação do coeficiente de atrito dinâmico.

| | | |
|-----|---|-----|
| v | Velocidade de teste (ASTM D1894) (mm/min) | 150 |
| | Velocidade de teste (ISO 8295) (mm/min) | 100 |
| M | Massa do patim (g) | 200 |

Este ensaio foi feito de acordo com ambas as normas, ASTM D1894 e ISO 8295, contudo não foi feita uma distinção entre os resultados obtidos, uma vez que ambos eram igualmente considerados para controlo da qualidade do material. Um aspeto fundamental é a confirmação da face em que será realizado o ensaio. Neste caso, utilizando uma caneta de tratamento verifica-se que ambas as faces em contacto não têm tratamento. É de notar que as amostras depois de utilizadas não foram novamente armazenadas devido à elongação já sofrida pelo filme flexível. Sempre que foi necessário realizar um novo ensaio foram utilizadas novas amostras e seguidas as instruções que constam no **Apêndice A.1.**

4.2.2. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado utilizando o equipamento **INSTRON – modelo 3345 (1 kG)** e as condições de operação as indicadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Condições de operação do equipamento de tração para a realização dos ensaios.

| | | |
|-----|--------------------------------|------------|
| d | Distância entre as garras (mm) | 80 ± 5 |
| C | Célula de carga (N) | 5 |
| v | Velocidade de ensaio (mm/min) | 500 |

Os provetes foram analisados de forma separada, DL e DT, sendo que as suas dimensões na zona paralela eram 6 mm de largura e 33 mm de comprimento e correspondiam ao provete Tipo 5 da Norma ISO 527. Sempre que se realizou um novo ensaio com um novo provete, seguiram-se os passos indicados no **Apêndice A.2.**

4.2.3. Ensaio de determinação da força de rutura do selo quente, Hot-Tack

O equipamento utilizado neste estudo foi o **PARAM HTT-L1 hot tack tester – Labthink**, cujas condições de operação estão apresentadas na **Tabela 3**. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM F 1921.

Tabela 3 - Condições de operação no ensaio em Hot-Tack.

| | | |
|-----------|--|----------|
| <i>t1</i> | Intervalo de tempo entre a colocação da amostra e o início da selagem a quente (s) | 0,5 |
| <i>t2</i> | Tempo de permanência do selo quente (s) | 1,0 |
| <i>t3</i> | Intervalo de tempo após a selagem e início do deslocamento do motor (s) | 1,0 |
| <i>P</i> | Pressão de selagem (MPa) | 0,2 |
| <i>FB</i> | Gama da célula de carga do equipamento (N) | 200 |
| <i>F0</i> | Largura do provete (mm) | 15,0 |
| <i>F1</i> | Velocidade de teste (mm/min) | Hot-Tack |
| <i>As</i> | Área de selagem (mm ²) | 100 x 5 |

Um aspeto fundamental neste estudo foi definir as temperaturas a que iriam ser realizados os ensaios. Assim, tal como apresentado na **Figura 5**, foram definidas gamas distintas de temperaturas consoante a espessura apresentada pela amostra. O corte dos provetes foi feito apenas no sentido DL e de acordo com a norma ISO 291, utilizando um molde para o efeito com 15 mm de largura e 400 mm de comprimento. Visto a espessura dos filmes flexíveis variar substancialmente, e no caso de espessuras mais baixas se ter verificado a sua degradação, adotou-se o uso de fita-cola como camada protetora, tendo esta sido colocada do lado com tratamento e da forma mais uniforme possível isto é, evitando a formação de bolhas ou outros defeitos como ilustrado na **Figura 6**.

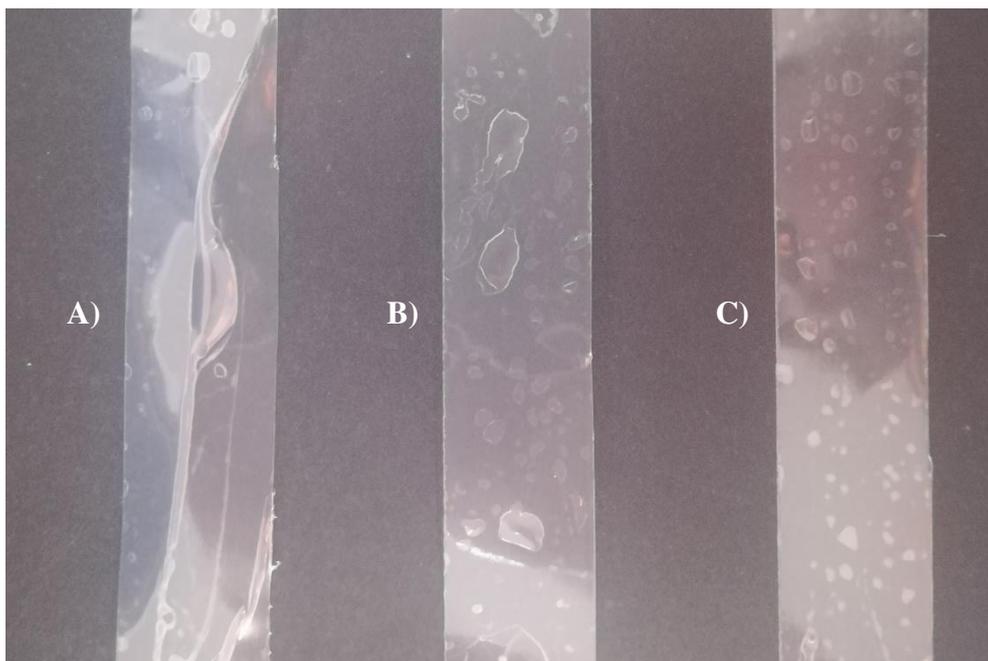


Figura 6 – Provetes utilizados nos ensaios em Hot-Tack: A) provete com defeitos significativos provenientes da má colocação da fita-cola; B) provete excluído devido a bolhas de ar; C) provete utilizado nos ensaios e que apresenta uma distribuição mais homogênea de pequenas bolhas, naturais da própria aplicação da fita-cola sobre o filme flexível.

Os passos para a realização deste ensaio encontram-se no **Apêndice A.3.**

4.2.4. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

As amostras foram preparadas de forma cuidadosa e devidamente identificadas, tendo-se feito o seu recobrimento através da evaporação de uma camada de carbono nas suas superfícies, visto que materiais não condutores não permitem este tipo de visualização microscópica. De notar que a voltagem 4,0kV foi selecionada visto que a valores superiores se observou a degradação do material.

4.2.5. Análise dinâmica mecânica (DMA)

Os provetes foram cortados no sentido DL, com uma largura de 5 mm e um comprimento de 30 mm. Os ensaios foram realizados utilizando como modo de deformação a tensão, uma amplitude constante de 0,013 mm e duas frequências (0,100 e 1,000 Hz). A rampa de aquecimento foi de 2,0°C/min. Visto ser uma análise rigorosa foi necessário introduzir no *software* de recolha de dados os valores mais próximos da realidade para a largura e espessura, utilizando-se para o efeito uma craveira digital e um micrómetro, respetivamente.

As análises realizadas com o acessório “*material pocket*” foram feitas para uma amplitude constante de 0,020 mm e duas frequências (1,000 e 10,000 Hz), sendo que a rampa de aquecimento definida foi de 2,0°C/min. As dimensões das duas amostras analisadas (II₁ e I₃) foram de 0,60 mm de espessura, um valor para o comprimento de 10,00 mm e uma largura correspondente de 7,50 mm.

4.2.6. Análise térmica (DSC)

O equipamento utilizado foi um **Perkin Elmer Diamond DSC** em compensação de potência e as condições estão apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Condições utilizadas nas análises por DSC para duas amostras de filmes flexíveis de 0,050 mm de espessura, uma com *m*PELBD e outra com *z*PELBD.

| | II ₁ | I ₃ |
|---|---------------------|---------------------|
| | <i>m</i> PELBD/PEBD | <i>z</i> PELBD/PEBD |
| Massa (mg) | 2,322 | 2,277 |
| T_{in} (°C) | -90,00 | |
| Q_{in} (mW) | 20,00 | |
| Início da análise quando a temperatura da amostra tiver atingido o equilíbrio em +/- 0,005°C. Segue-se uma isotérmica de 5,0 minutos a -90,00°C e aquecimento dos -90,00 até os 160,00°C, com uma rampa de 10,00°C/min. | | |

Na calibração do equipamento recorreu-se a dois padrões, Índio e Chumbo, utilizando as mesmas cápsulas que foram posteriormente usadas nos ensaios e com a mesma taxa de aquecimento referida na **Tabela 4**. Seguidamente foi feita uma linha de base com as cápsulas (amostra e referência) vazias, antes de se iniciarem os ensaios.

5. Resultados e discussão

Neste estudo pretende-se adquirir conhecimento sobre as características de filmes flexíveis de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de polietileno linear de baixa densidade (PELBD), para a posterior elaboração das fichas técnicas de produto com intervalos de segurança. É de salientar, mais uma vez, que não foram controladas as condições de processamento das diversas amostras.

O tratamento dos resultados foi feito de forma separada para cada um dos ensaios realizados.

Devido à necessidade de dobrar as amostras para chegarem ao laboratório, existem marcas que foram induzidas e que poderão constituir uma fonte de erro nos resultados, principalmente nos ensaios de determinação do coeficiente de atrito (COF) e de tração (TR). Contudo, este aspeto foi tido em consideração ao longo do estudo e assim selecionadas as zonas das amostras em melhor estado. Também o corte dos provetes pode constituir uma fonte de erro uma vez que os sentidos longitudinal (DL) e transversal (DT) representam características extremamente distintas nas propriedades dos filmes flexíveis.

5.1. Coeficiente de atrito dinâmico (COF)

Era objetivo deste estudo determinar se os valores do coeficiente de atrito dinâmico ao longo das primeiras 48 horas variavam significativamente. Para isso, foram analisadas diversas amostras de filmes I e II. Através da consulta das ordens de fabrico retiraram-se os dados referentes às matérias-primas deslizantes, nomeadamente PEBD e PELBD contendo erucamida², um aditivo deslizante, e às camadas do filme onde estavam contidas³. Assim, assumindo o exemplo de uma amostra contendo: Camada **B** (35,00 μm): X1 (70,00%) e X2 (30,00%) e na Camada **C** (17,50 μm): X1 (48,00%) e X2 (50,00%), efetuaram-se os cálculos recorrendo às Equações (2), (3) e (4) a fim de obter o valor correspondente à quantidade de *slip* incorporado no material isto é, a quantidade de matérias-primas deslizantes. É de notar que os cálculos foram efetuados utilizando as espessuras em μm e não em mm, visto ser a métrica utilizada para o efeito e não ser conhecido o método de cálculo do valor do *slip* das matérias-primas. Também as casas decimais utilizadas foram as consideradas como tendo significado físico para a interpretação dos resultados.

² Todas as matérias-primas deslizantes possuem um valor de erucamida fixo.

³ Espessura parcial do filme flexível (e_p).

$$\mathbf{B}: Slip_{X1} \times \frac{X1}{100} + Slip_{X2} \times \frac{X2}{100} \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{B}: 500 \times \frac{70,00}{100} + 800 \times \frac{30,00}{100} = 590$$

$$\mathbf{C}: Slip_{X1} \times \frac{X1}{100} + Slip_{X2} \times \frac{X2}{100} \quad (3)$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{C}: 500 \times \frac{48,00}{100} + 800 \times \frac{50,00}{100} = 640$$

$$S = \mathbf{A} \times e_A + \mathbf{B} \times e_B + \mathbf{C} \times e_C \quad (4)$$

$$\Leftrightarrow S = 0 + 590 \times 35,00 + 640 \times 17,50 = 31850,0$$

Onde e_i representa a espessura da camada i (\mathbf{A} , \mathbf{B} ou \mathbf{C}).

De seguida, tendo em conta a espessura do filme, determinou-se a razão entre a quantidade de *slip* incorporado (S) e essa mesma espessura (Equação (5)), obtendo-se a quantidade de *slip* total (S_t).

$$S_t = \frac{S}{e} = \frac{31850,0}{70,00} = 455,00 \text{ ppm} \quad (5)$$

Determinou-se ainda a quantidade de *slip* parcial, ou seja, a quantidade de *slip* contido nas camadas onde foram introduzidas as matérias-primas deslizantes (S_p), utilizando-se para o efeito a Equação (6).

$$S_p = \frac{S}{e_p} = \frac{S}{e_B + e_C} = \frac{31850,0}{35,00 + 17,50} = \frac{31850,0}{52,50} = 606,67 \text{ ppm} \quad (6)$$

Todas as amostras analisadas foram alvo deste primeiro tratamento, utilizando o mesmo sistema de cálculo e agrupadas consoante a composição da camada superficial (\mathbf{C}). Os resultados obtidos para filmes I e II contendo quantidades variadas de z PELBD e de m PELBD, respetivamente, não serão discutidos mas encontram-se disponíveis no **Apêndice C.1.** Serão apresentados os valores correspondentes ao filme I, contendo na camada \mathbf{C} 50% de z PELBD (**Tabela C. 4**). Estes foram representados graficamente (**Figura 7, 8 e 9**), considerando μ_{d_in} , μ_{d_24h} , μ_{d_48h} em função da quantidade de *slip* parcial do material, S_p . Através das **Figuras 7 e 8** é possível observar que existe uma concentração de resultados perto dos 600,00 ppm de *slip*

parcial, o que é justificável pelo facto de se tratarem de amostras da produção, as quais são preparadas para cumprir requisitos específicos do cliente. Por esse motivo, o valor de S_p é calculado para que o material tenha um determinado coeficiente de atrito dinâmico. Assim, as amostras analisadas têm a mesma composição na camada superficial, pelo que, excluíram-se as amostras identificadas a laranja e determinou-se o valor médio das restantes, de modo a determinar o decréscimo do coeficiente de atrito dinâmico nas primeiras 24 horas, d_{COF} .

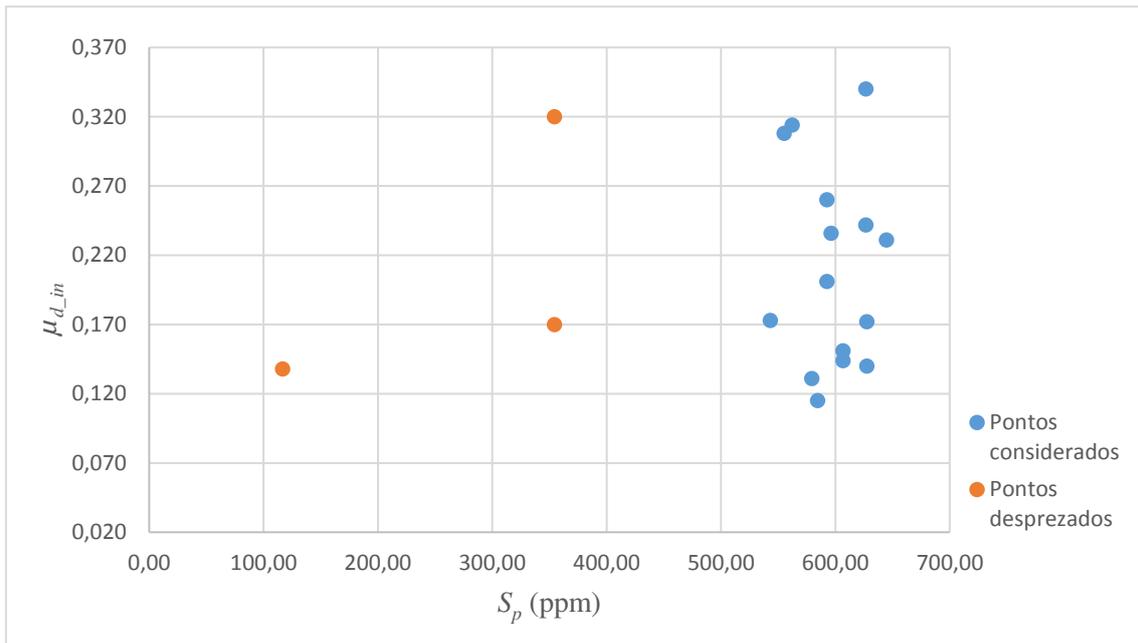


Figura 7 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico inicial em função da quantidade de *slip* parcial existente nas amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada C.

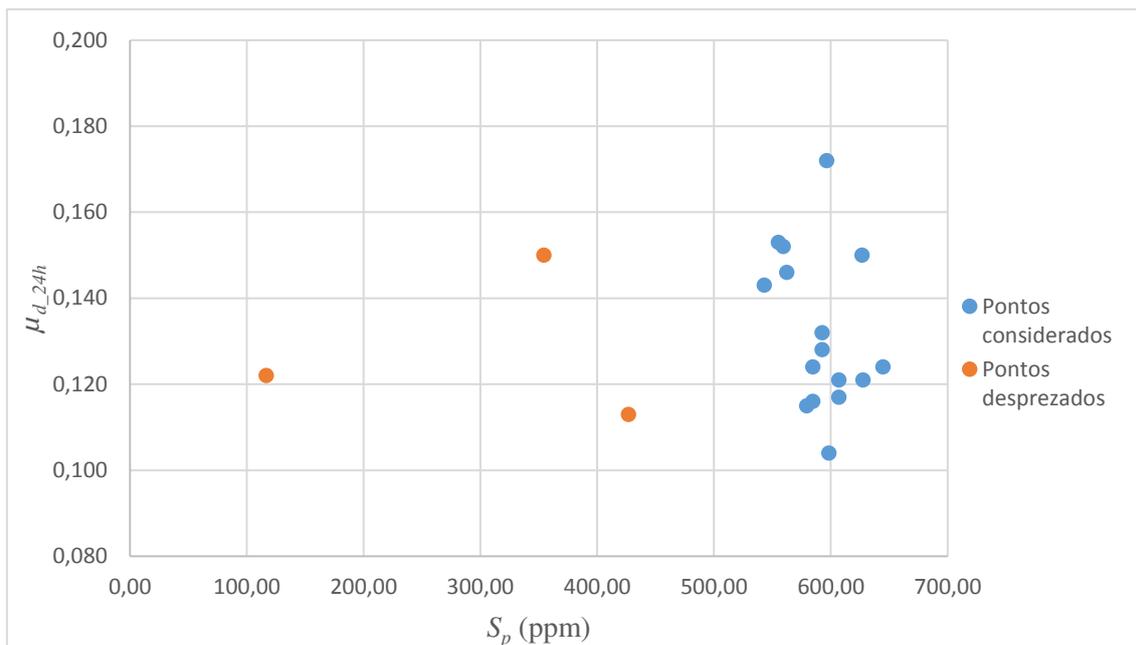


Figura 8 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico em função da quantidade de slip parcial existente nas amostras de filmes I contendo 50% de zPELBD na camada C, ao fim de 24 horas.

Para determinar o decréscimo no valor do coeficiente de atrito dinâmico nas primeiras 24 horas, d_{COF} , recorreu-se à Equação (7) para calcular o valor médio do coeficiente de atrito dinâmico inicial, $\overline{\mu_{d_{in}}}$, excluindo as amostras identificadas com o número 14, 17 e 23 (**Tabela C. 4**).

$$\overline{\mu_{d_{in}}} = \frac{\sum_{n=1}^n \mu_{d_{in}}}{n} = \frac{3,158}{15} = 0,211 \quad (7)$$

De seguida, procedeu-se da mesma forma para as 24 horas (Equação (8)), excluindo agora as amostras números 2, 14 e 17 (**Tabela C. 4**), determinando-se posteriormente o valor de d_{COF} através da Equação (9).

$$\overline{\mu_{d_{24h}}} = \frac{\sum_{n=1}^n \mu_{d_{24h}}}{n} = \frac{2,118}{16} = 0,132 \quad (8)$$

$$d_{COF} = 1,00 \times 10^2 - \left(\frac{\overline{\mu_{d_{24h}}} \times 1,00 \times 10^2}{\overline{\mu_{d_{in}}}} \right) \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow 1,00 \times 10^2 - \left(\frac{0,132 \times 1,00 \times 10^2}{0,211} \right) = 1,00 \times 10^2 - 62,6 = 37,4 \%$$

Foi determinado, a título de comparação, o decréscimo sentido pelas amostras de filmes II com 50% de *m*PELBD na camada **C** (Tabela C. 2 do Apêndice C.1.), utilizando o mesmo sistema de cálculo apresentado anteriormente. Obtiveram-se os valores médios de $\overline{\mu_{d_{in}}} = 0,222$ e $\overline{\mu_{d_{24h}}} = 0,136$, originando assim um decréscimo no coeficiente de atrito dinâmico, d_{COF} , de 38,7 %. Através destes valores é possível afirmar que ocorre um decréscimo significativo do valor do coeficiente de atrito dinâmico, d_{COF} , durante as primeiras 24 horas, período necessário para que o filme flexível ganhe estabilidade estrutural e defina as suas propriedades.

Na Figura 9 encontram-se representados os resultados obtidos do filme I com 50% de *z*PELBD na camada superficial (**C**) após as 48 horas. Foi feita uma tentativa de ajuste aos resultados, através de um polinómio, onde fosse visível que o aumento da quantidade de material deslizante no filme flexível origina uma diminuição do coeficiente de atrito dinâmico. Contudo, não é aqui apresentada visto que todos os resultados envolventes neste ensaio foram alvo de um cálculo prévio, como explicado anteriormente, não existindo assim significado físico nesse mesmo ajuste, mas que poderá ser consultado no Apêndice C.1.2..

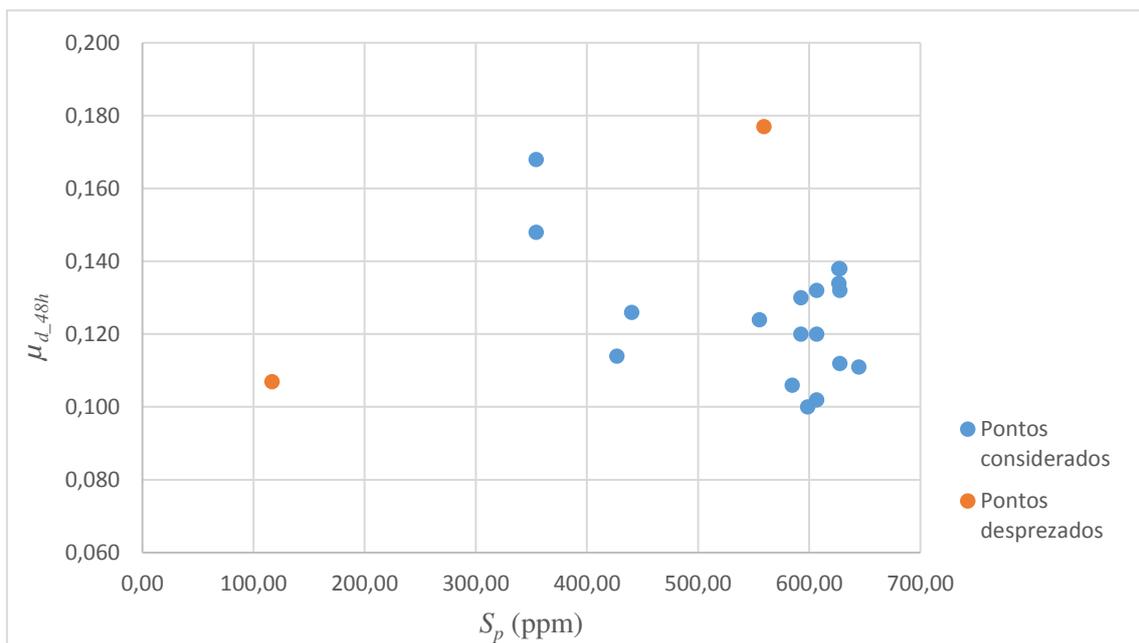


Figura 9 - Representação gráfica do coeficiente de atrito dinâmico em função da quantidade de slip parcial existente nas amostras de filmes I contendo 50% de *z*PELBD na camada C após 48 horas.

Em suma, relativamente a este ensaio em filmes com *m*PELBD/PEBD ou *z*PELBD/PEBD, apesar de não ter sido possível determinar o comportamento do valor do coeficiente de atrito dinâmico à medida que se varia a quantidade de matéria-prima deslizante na camada superficial, foi possível identificar o intervalo necessário para que os filmes flexíveis estabilizem.

5.2. Ensaio de tração (TR)

Uma vez que os filmes flexíveis I e II, com 50% de *z*PELBD e *m*PELBD, respectivamente, na camada **C**, são os mais produzidos na empresa e os que apresentam um maior número de resultados, foram estes os selecionados para determinar as propriedades de tensão. De notar que este ensaio depende de toda a estrutura molecular dos filmes flexíveis, o que levou a que apenas fossem analisados filmes com a mesma composição. Foram tidos em conta dois aspetos, nomeadamente, o número mínimo de cinco provetes para cada sentido (DL e DT) e ainda o desvio padrão (σ) do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) inferior ou igual a 10. Todas as amostras analisadas cujos resultados não verificavam ambas as condições foram desprezadas.

Utilizando o valor da largura do filme flexível (l_f) e do diâmetro da fieira (d_f) da máquina de extrusão balão⁴ onde foi produzido, calculou-se o valor da razão de sopro (*RS*) utilizando a Equação (1). De seguida, foram calculados os valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) com recurso ao *Excel* podendo-se consultar o exemplo de cálculo em **E.1.1.** No entanto, para avaliar a significância dos resultados recorreu-se ao programa estatístico *SPSS* onde foi possível, agrupando as amostras com o mesmo valor de *RS*, num determinado sentido, determinar parâmetros como os valores médios de tensão de rutura no intervalo de confiança definido de 95%, a variância (σ^2), o desvio padrão (σ) e o erro associado à média (*E*). As tabelas com os resultados podem ser consultadas em **C.2.**

Uma vez determinados os valores médios de tensão de rutura ($\overline{\sigma_r}$) no sentido DL e DT e os erros associados, fez-se as suas representações gráficas em função das *RS* (**Figuras 10 e 11**), onde se encontram também as barras de erro, neste caso para o filme II com 50% de *m*PELBD na camada **C**.

⁴ Valores do diâmetro da fieira disponíveis no **Apêndice B.**

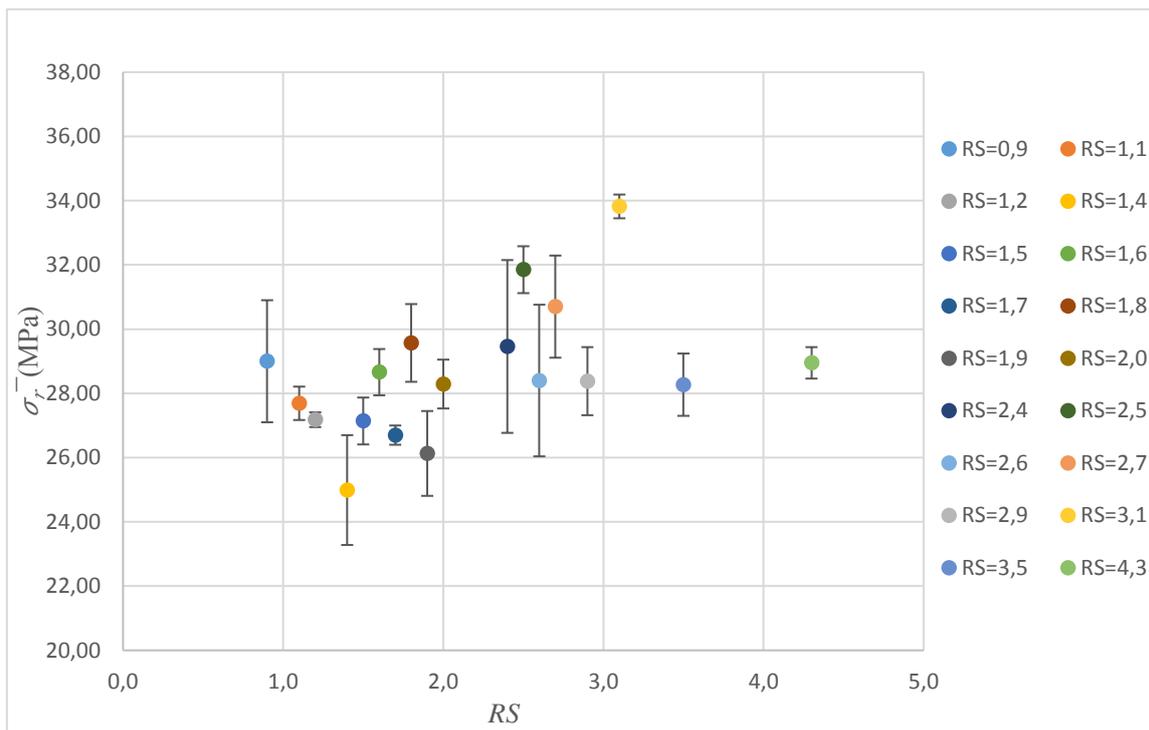


Figura 10 - Valores médios de tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes II com 50% de $mPELBD$ na camada C, no sentido DL, e respetivas barras de erro.

Através das barras de erro concluiu-se que a maioria dos valores médios de tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) estão compreendidos entre 27,00 e 30,00 MPa, não se verificando um aumento significativo destes à medida que se aumenta a RS . Através do *SPSS* verificou-se que existe significância entre as variáveis apresentadas uma vez que o valor correspondente a p foi de 0,004, sendo inferior aos 5% de erro admitidos.

Os resultados obtidos com as amostras de filmes II com 50% de $mPELBD$ na camada C, mas no sentido DT são apresentados na **Figura 11**. Como se pode verificar, para valores de RS entre 1,0 e 2,0, os valores de $\bar{\sigma}_r$ estão compreendidos, essencialmente, entre 26,00 e 29,00 MPa e à medida que se vai aumentando a RS , existe uma tendência crescente para a tensão média de rutura.

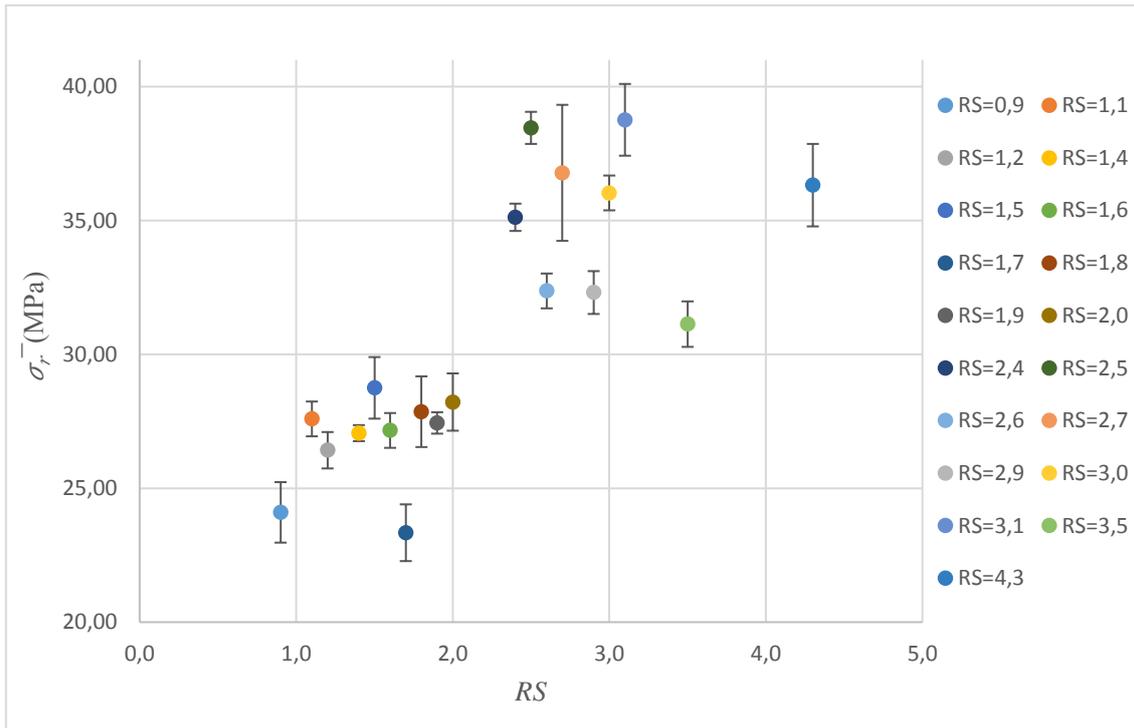


Figura 11 - Valores médios de tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes II com 50% de $mPELBD$ na camada C, no sentido DT, e respetivas barras de erro.

De salientar que na **Figura 11** existem duas razões de sopro (3,5 e 4,3) que deveriam apresentar valores médios de tensão de rutura superiores, o qual se poderá dever à existência de defeitos nos filmes flexíveis que não seriam visíveis na altura do corte dos provetes ou a defeitos na distribuição das matérias-primas dos filmes flexíveis, provenientes do próprio processo de extrusão balão. Ainda assim, a significância entre as variáveis teve um valor de p de 0,000.

Para as amostras de filmes I com 50% de $zPELBD$ na camada superficial (C), tal como observado nos filmes II com 50% de $mPELBD$, praticamente não existe uma variação significativa da $\bar{\sigma}_r$ em função da RS no sentido DL mas verifica-se um aumento no sentido DT. Na **Figura 12** encontram-se apresentados os resultados obtidos no sentido DL, a qual permite concluir que para estas amostras, o valor médio da tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) está situado entre 30,00 e 32,00 MPa.

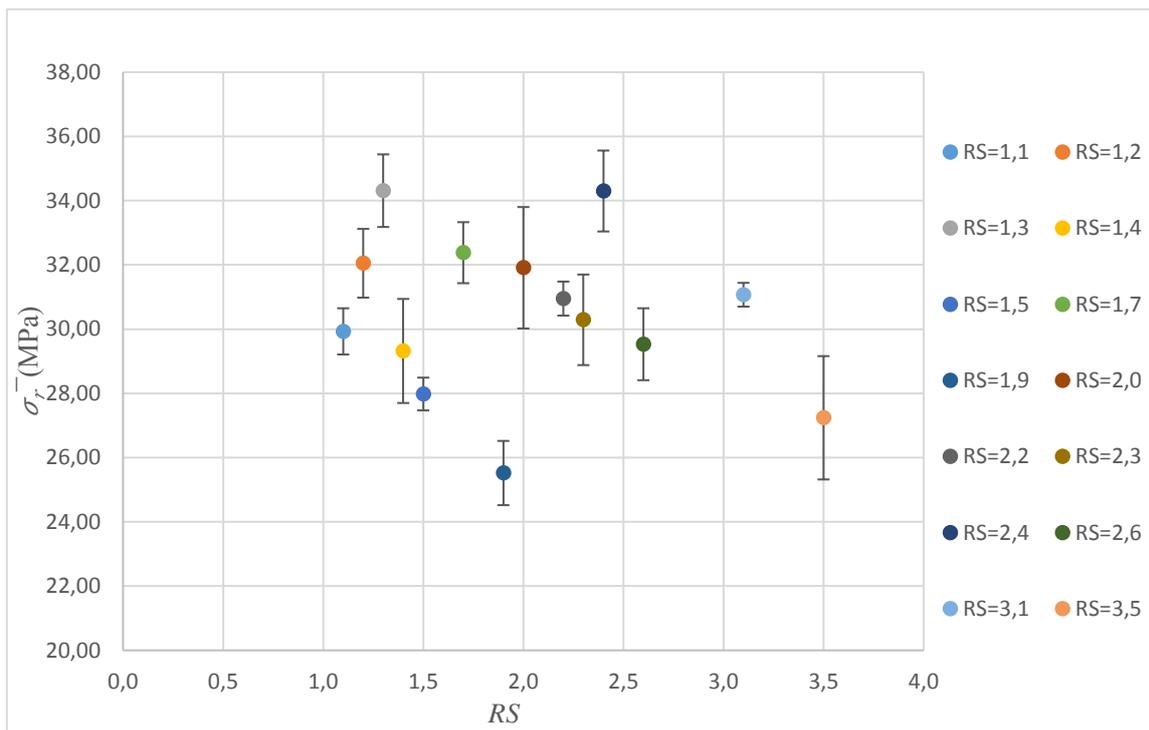


Figura 12 - Valores médios de tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada C, no sentido DL, e respectivas barras de erro.

Na **Figura 13** são apresentados os resultados no sentido DT para os filmes I com 50% de zPELBD na camada C, através da qual se nota a existência de uma tendência crescente da $\bar{\sigma}_r$ à medida que ocorre o aumento da RS . Por outro lado, existem valores de RS que não permitem determinar qual o andamento desta tendência, podendo ser resultado da heterogeneidade da matéria-prima zPELBD ou ainda de pequenas deformações nos provetes analisados que não eram visíveis.

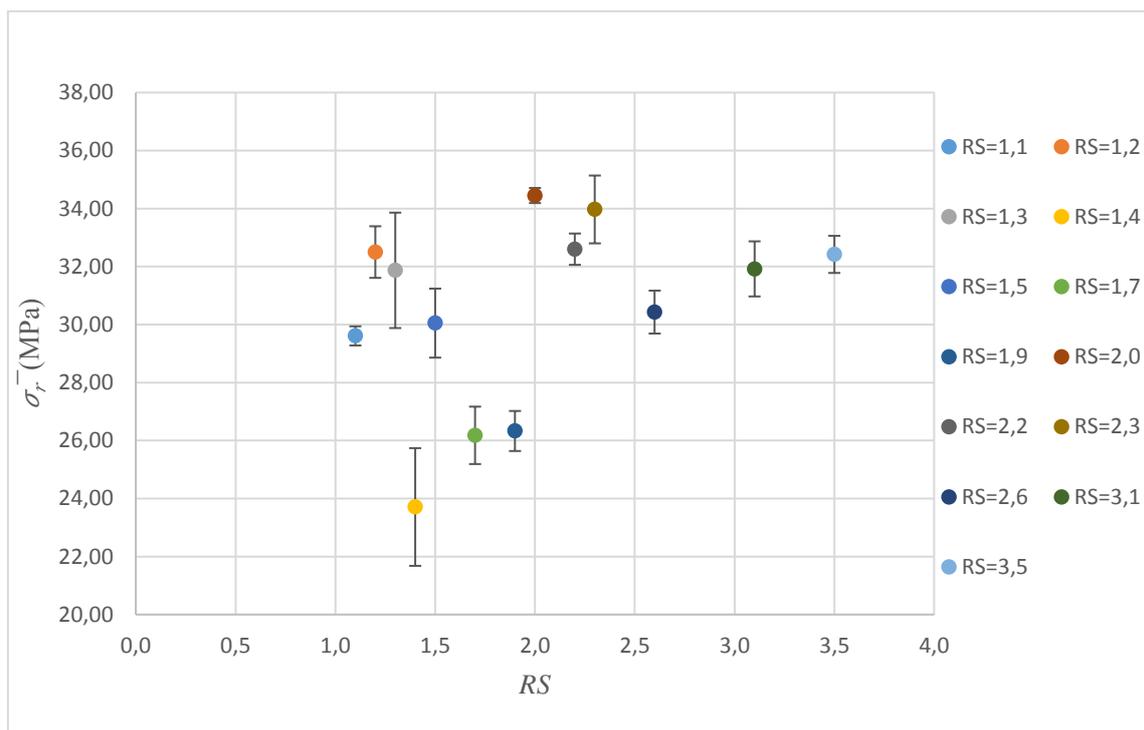


Figura 13 - Valores médios de tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) em função da razão de sopro (RS) das amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada C, no sentido DT, e respectivas barras de erro.

Em ambas os casos, DL e DT, para os filmes com zPELBD, o valor de significância de p foi 0,000, revelando que todos os resultados têm significado físico e que variáveis envolvidas podem ser relacionadas.

Comparando ambos os resultados anteriores, verifica-se que o filme com mPELBD apresenta, no sentido DT, valores médios de tensão de rutura superiores o que está de acordo com a literatura [6].

É de notar que todos os gráficos anteriores, relativos ao ensaio de TR, podem servir de base ao estudo do comportamento destes materiais, podendo-se determinar, consoante a tensão de rutura pretendida, a RS necessária na extrusão balão para satisfazer esse valor. No entanto, sugere-se que seja feito um número mais elevado de ensaios a outros filmes para que se torne bastante clara qualquer tendência existentes nos resultados.

Verificou-se ao longo de toda a utilização do *software* de registo de dados, a existência de um problema técnico que omitia, essencialmente, os valores da tensão de cedência e da carga máxima, não permitindo assim uma análise completa dos mesmos, pelo que foram desprezados.

5.3. Determinação da força de rutura em Hot-Tack

Relativamente aos ensaios de determinação da força de rutura em Hot-Tack (HT), por não estar ainda implementado no funcionamento do laboratório de qualidade da empresa, houve necessidade de fazer breves análises ao comportamento dos filmes flexíveis de diferentes espessuras e composições. Foram analisadas uma média de dez amostras com um mínimo de três provetes em cada temperatura, na gama de 100,0 a 200,0°C, com variações entre 5,0 a 10,0°C. Esses dados não foram considerados visto serem apenas de ajuste dos parâmetros de operação do equipamento em causa.

Para cada amostra foram registados os valores médios das forças de rutura do selo quente ($\overline{F_d}$)⁵ às temperaturas estudadas (T), tendo sido feita a representação dos mesmos consoante o tipo de filme flexível. O tratamento estatístico⁶ foi feito com base na Equação (10) onde se determinaram os desvios padrão (σ) e recorrendo também à Equação (11) para calcular o erro associado (E).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (10)$$

Onde x_i representa o valor experimental obtido para a amostra i , \bar{x} a média obtida de todos os resultados e n o número total de amostras analisadas.

$$E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

Contudo, por não existirem dados suficientes para comparação em alguns dos casos, apenas foram analisados os resultados obtidos nos filmes I e II, de espessuras 0,040, 0,050 e 0,060 mm, tendo os restantes sido incluídos no **Apêndice C.3.**, para consulta. É apresentado ainda o estudo do filme II com 50% de *m*PELBD na camada **C** com 0,080 mm e do filme I com 50% de *z*PELBD na camada **C** com 0,070 mm, visto que foi possível determinar uma gama de resultados de $\overline{F_d}$ entre 120,0 e os 200,0°C, observando-se assim a temperatura correspondente ao pico de selagem (T_s).

Analisando de forma geral as **Figuras 14 a 23**, é possível verificar que foi determinado o pico de selagem dos materiais ou seja, a temperatura à força de rutura média do selo quente

^{5,6} Exemplos de cálculo disponíveis no **Apêndice E.2.**

máxima. Partindo para uma análise mais detalhada aos resultados apresentados nas **Tabelas C. 21 e C. 22**, para um valor de espessura de 0,040 mm, o filme II contendo 50% de *m*PELBD apresenta uma T_s inferior e uma F_{dmax} superior aos filmes I contendo 50% de *z*PELBD.

A **Figura 14** mostra a representação gráfica dos valores para a força de rutura média do selo quente ($\overline{F_d}$) em função da temperatura (T) de filmes II com 50% de *m*PELBD na camada superficial, sem tratamento, com uma espessura de 0,040 mm e as respectivas barras de erro, onde é visível que, desprezando as amostras 1 e 2, estes filmes têm o pico de temperatura T_s a 130,0°C.

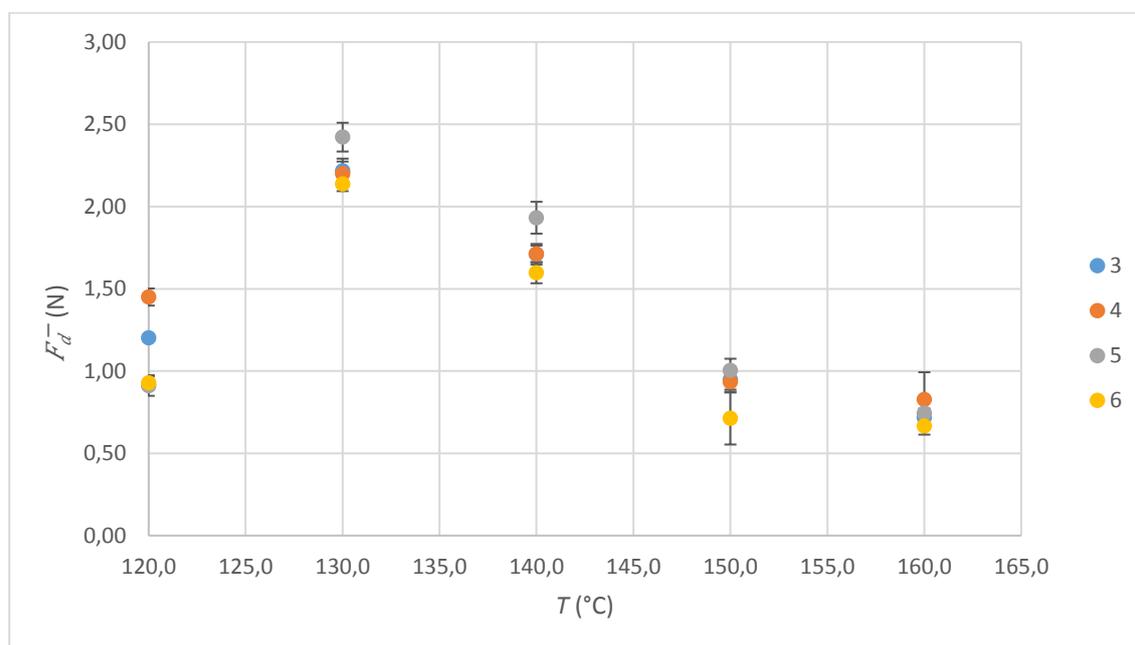


Figura 14 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de *m*PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,040 mm.

A força máxima de rutura, F_{dmax} , foi calculada com recurso à Equação (12).

$$F_{dmax} = \frac{\sum_{n=1}^n \Sigma \overline{F_d}}{n} \quad (12)$$

Onde n corresponde às amostras que integram a **Figura 14**. Neste caso, o valor correspondente a T_s é de 2,25 N, encontrando-se o exemplo de cálculo em **E.2.**.

Na **Figura 15**, são apresentados os resultados obtidos para os valores médios da força de rutura em função da temperatura do ensaio para as amostras de filmes I com 50% de *z*PELBD na camada superficial, para uma espessura 0,040 mm, tendo-se excluído as amostras 3, 5 e 6. Estas apresentavam um comportamento diferente podendo ser resultado de problemas de

extrusão que tenham originado alguma irregularidade na homogeneidade das matérias-primas no material.

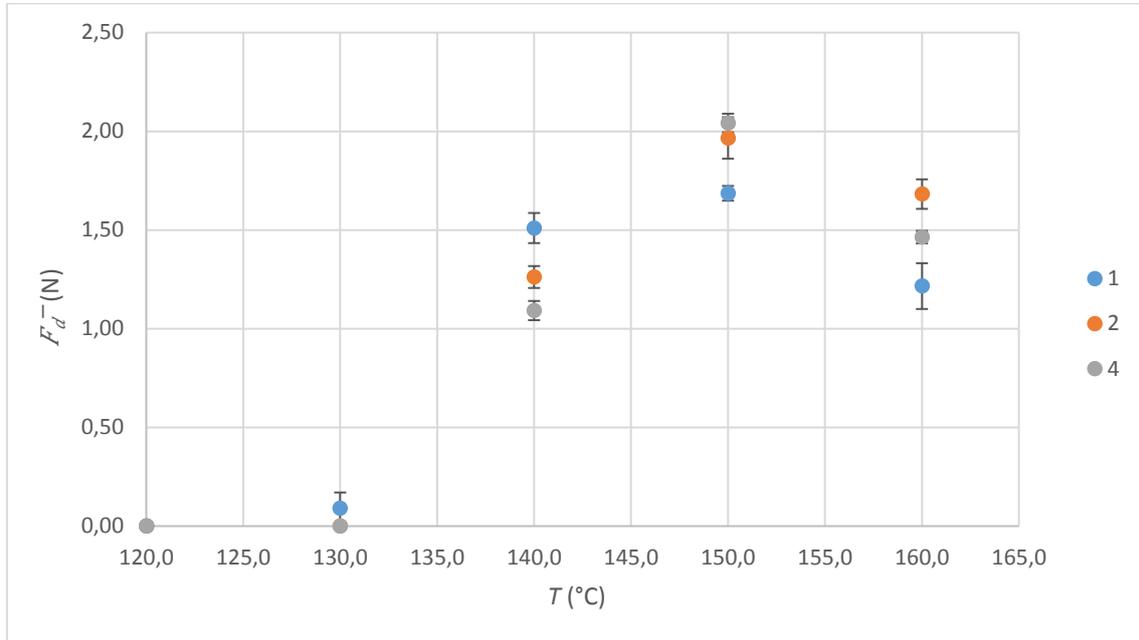


Figura 15 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,040 mm.

Pela **Figura 15** é possível verificar que neste caso, a T_s é de 150,0°C, e que estes filmes flexíveis começam a selar após os 130,0°C, sendo que a sua F_{dmax} é de 1,90 N.

Analisando agora as **Figuras 16 e 17**, mas para os filmes flexíveis com 0,050 mm de espessura, verifica-se novamente que a força de rutura média é superior no caso dos filmes contendo *m*PELBD, sendo este valor de 2,69 N. Contudo, apesar de a T_s ser inferior, como esperado, não se encontra tão demarcada, visto estar perto de 130,0°C e no caso dos filmes contendo *z*PELBD, esta variar entre 135,0 e 140,0°C.

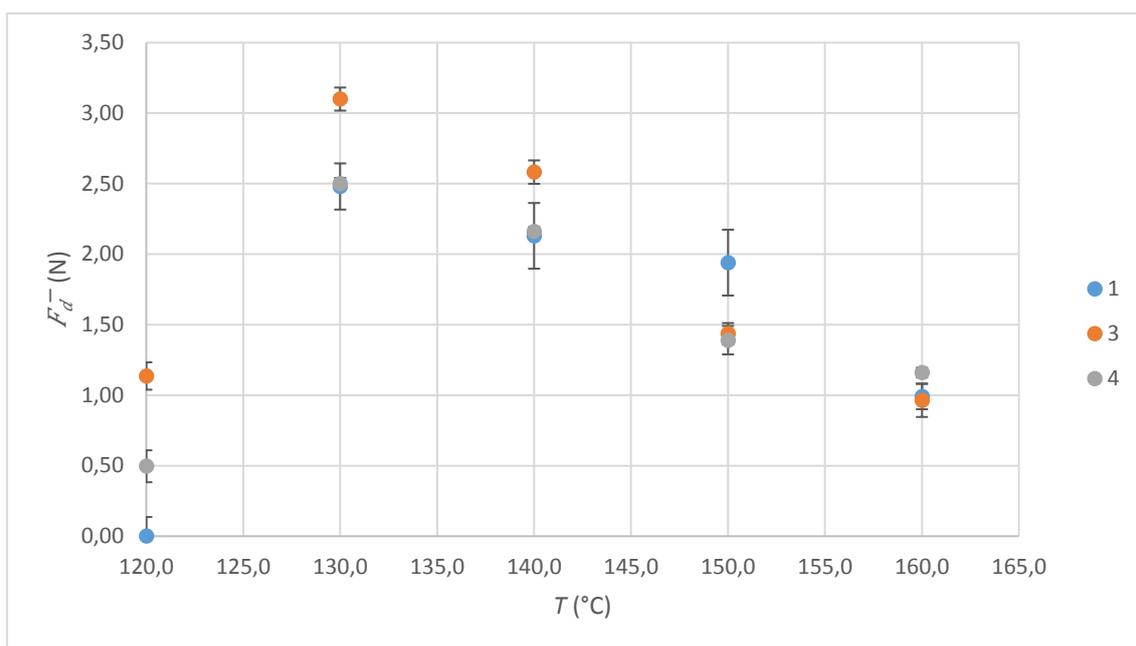


Figura 16 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,050 mm.

Para os filmes I contendo 50% de zPELBD na camada superficial mas agora com espessura de 0,050 mm, os dados encontram-se apresentados na **Tabela C. 24**. O pico de selagem ocorre aos 140,0°C. Contudo, não se deteta uma diferença significativa em F_{dmax} , visto que para esta temperatura é de 1,73 N e a 130,0°C corresponde a um valor de 1,52 N. Na **Figura 17** é possível verificar os resultados sob a forma gráfica, onde foram desprezadas as amostras 1 e 2.

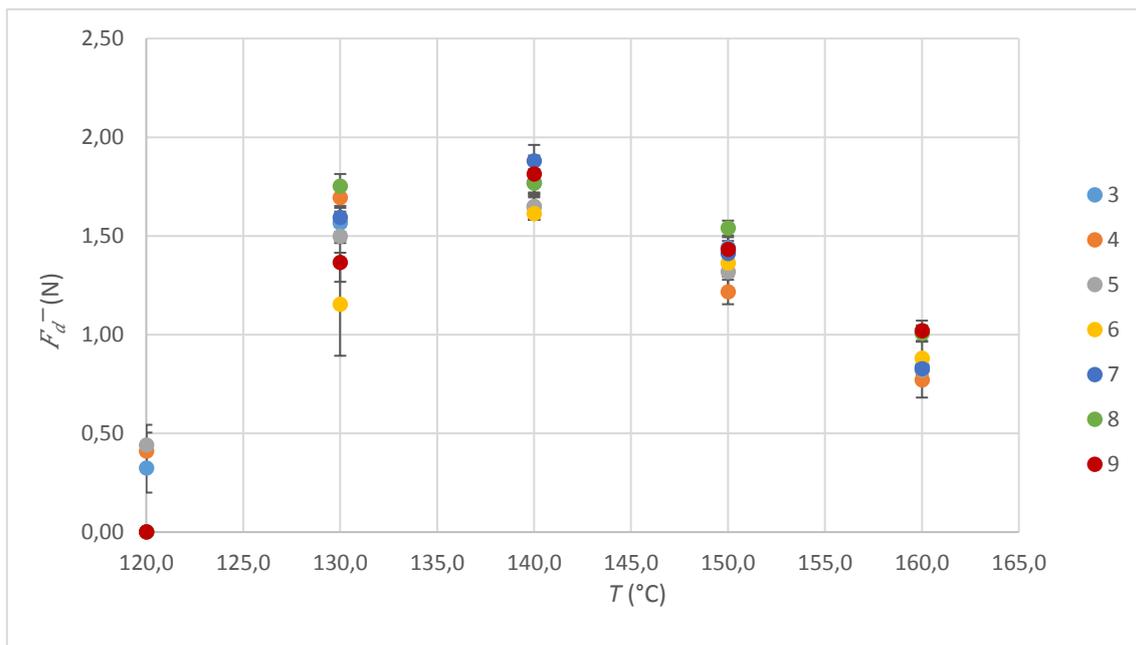


Figura 17 – Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,050 mm.

Para os filmes flexíveis com uma espessura superior, neste caso de 0,060 mm, verifica-se mais uma vez, comparando a **Figura 18** com a **Figura 19**, que para o caso dos materiais contendo *m*PELBD a T_s é inferior e a força de rutura do selo quente correspondente superior aos filmes onde o PELBD foi catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta. De referir que no caso da **Figura 18** foram desprezadas as amostras 3 e 4, pelos mesmos motivos referidos anteriormente, e onde se verifica um valor de 130,0°C para a T_s e onde a F_{dmax} é de 2,62 N. No caso da **Figura 19**, desconsiderou-se a amostra 1 e verificou-se que a T_s é de 140,0°C e que a F_{dmax} tem um valor de 1,91 N.

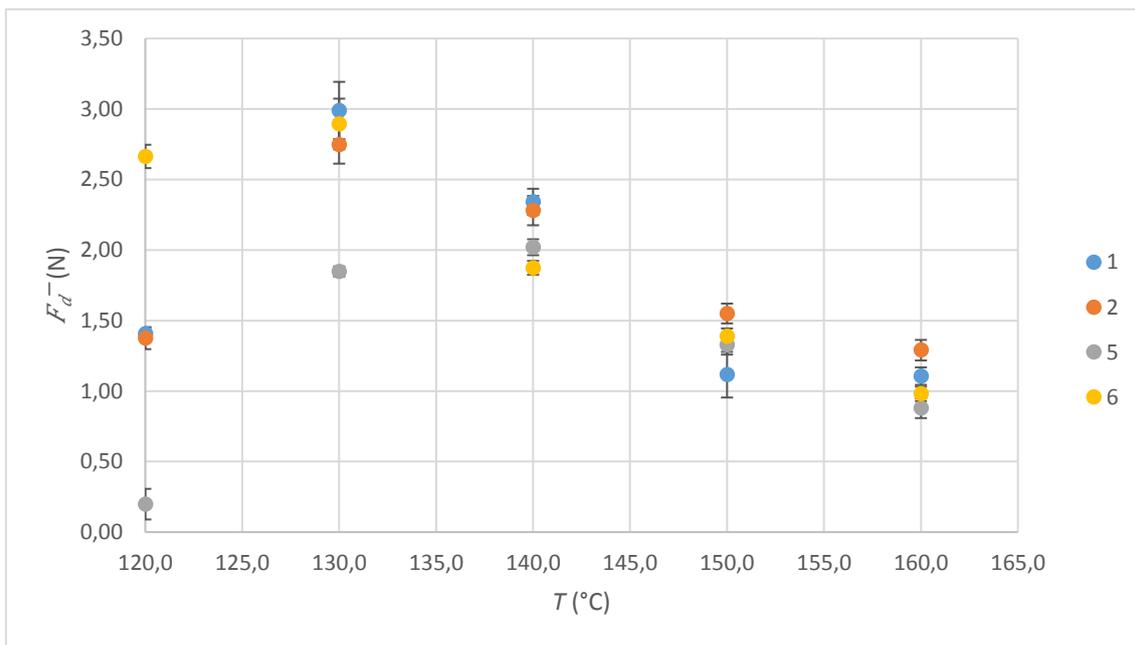


Figura 18 – Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de *m*PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm.

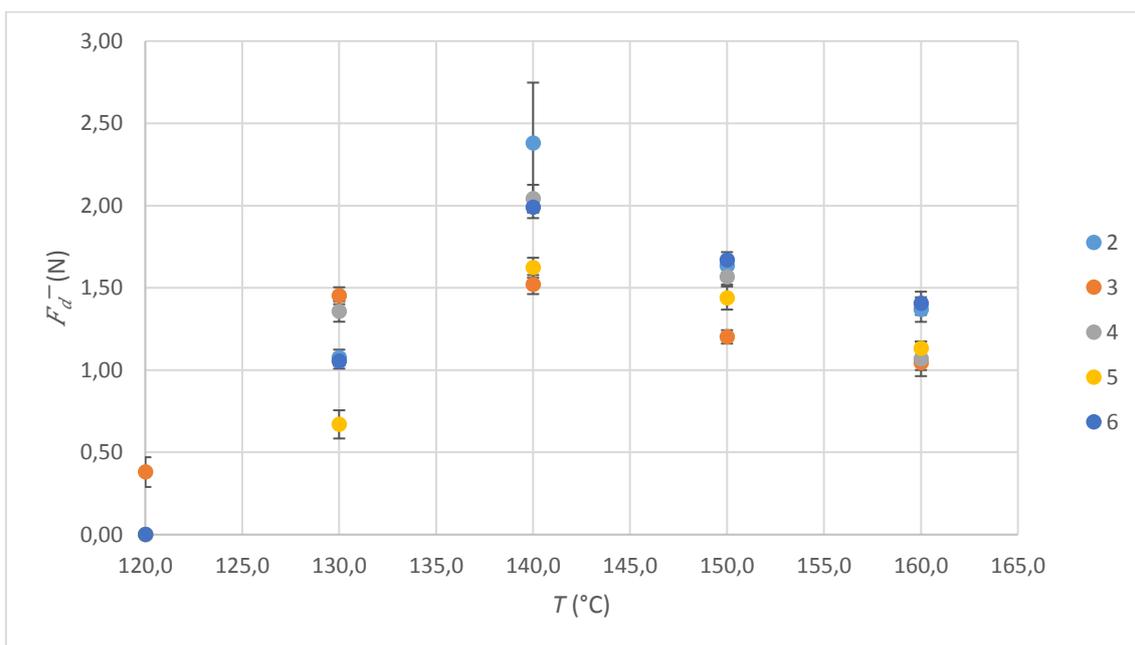


Figura 19 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de *z*PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm.

Relativamente aos filmes flexíveis do tipo II, também com espessura de 0,060 mm mas com 80% de *m*PELBD, observa-se através da **Figura 20** que a T_s é de 130,0°C e que a F_{dmax} é de 3,31 N. Comparando estes resultados com os apresentados na **Figura 18**, ambas representando filmes II com PELBD catalisado por catalisadores do tipo metalloceno (*m*PELBD), verifica-se, para a mesma espessura total (*e*) do filme flexível, que o aumento da quantidade de *m*PELBD na camada superficial (*C*) origina uma ligeira diminuição da temperatura de selagem (T_s), acompanhada de um aumento do valor correspondente da força média de rutura ($\overline{F_d}$), o que vai de encontro ao estudo de Majumdar e Kale [6].

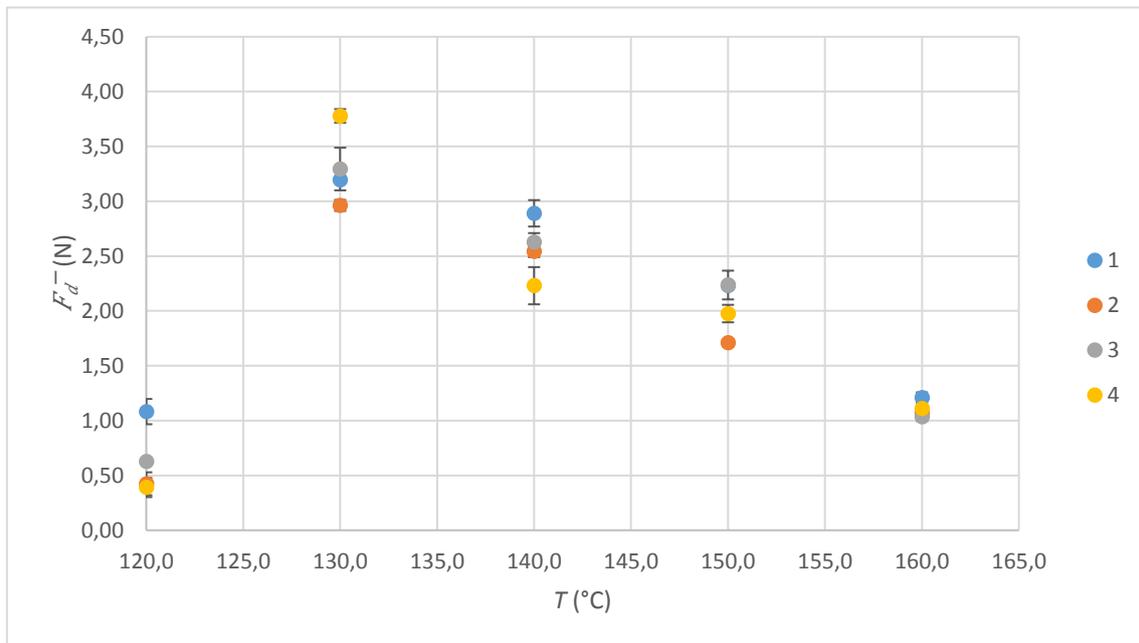


Figura 20 – Representação gráfica do comportamento de filmes II com 80% de *m*PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm.

Seguidamente, de modo a avaliar o efeito da espessura sobre $\overline{F_d}$, estudou-se o comportamento de filmes I com *z*PELBD ($e = 0,060$ mm), não tendo sido excluída nenhuma amostra (**Figura 21**).

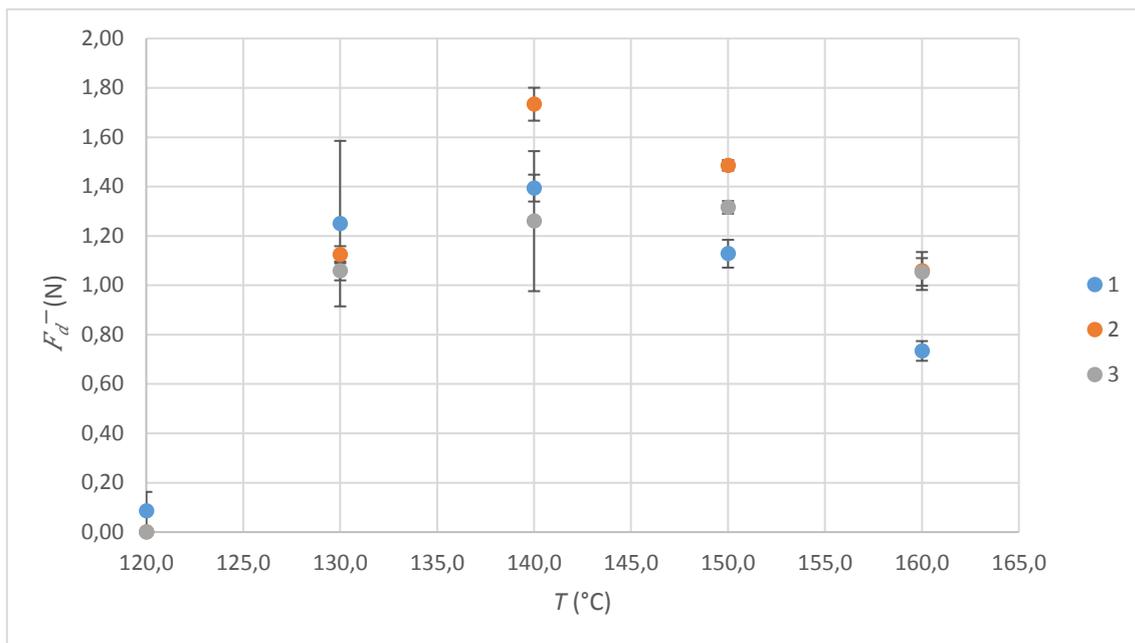


Figura 21 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 30% de zPELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,060 mm.

Como é possível de se verificar, na **Figura 21**, a temperatura de selagem do material é de 140,0°C e a sua força de rutura máxima de 1,46 N. Relativamente ao PELBD catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta, através da análise da **Figura 21** e da **Figura 19**, é possível concluir que para a mesma espessura, o aumento da quantidade de zPELBD praticamente não altera o pico de selagem mas origina um aumento da força média de rutura correspondente o que vai de encontro à literatura [6].

Foram analisados ainda mais dois tipos de filmes flexíveis: II com 50% de mPELBD com 0,080 mm de espessura e I com 50% de zPELBD com 0,070 mm de espessura. No entanto, é importante referir que segundo as metodologias apresentadas na **Figura 5**, estes materiais foram analisados na gama de temperaturas entre 160,0 e 200,0°C. Visto não se ter visualizado a T_s em nenhum dos casos, foram feitos novos ensaios em HT, mas agora entre 120,0 e 150,0°C, considerando-se válidos os resultados de um mínimo de três provetes por temperatura, uma vez que nem todas as amostras armazenadas tinham quantidade suficiente para permitir realizar o número definido de cinco provetes.

Para os filmes II com 50% de *m*PELBD com espessura 0,080 mm obtiveram-se os resultados apresentados na **Figura 22**, sendo que foram desconsideradas as amostras 1, 3, 6, 9 e 11, possivelmente pelos mesmos motivos referidos anteriormente.

Comparando agora a **Figura 22** com a **Figura 16**, verifica-se que não existe uma diferença significativa em F_{dmax} nem em T_s . Isto demonstra que a selagem é influenciada essencialmente pela composição da camada superficial, ou seja, pela quantidade de *m*PELBD que contém e não pela espessura total do filme flexível que está a ser estudado. Através da **Figura 22** é possível verificar que este tipo de filmes deverá ser selado a temperaturas entre os 130,0 e 140,0°C, sendo que a F_{dmax} varia entre 2,54 e 2,66 N, respetivamente.

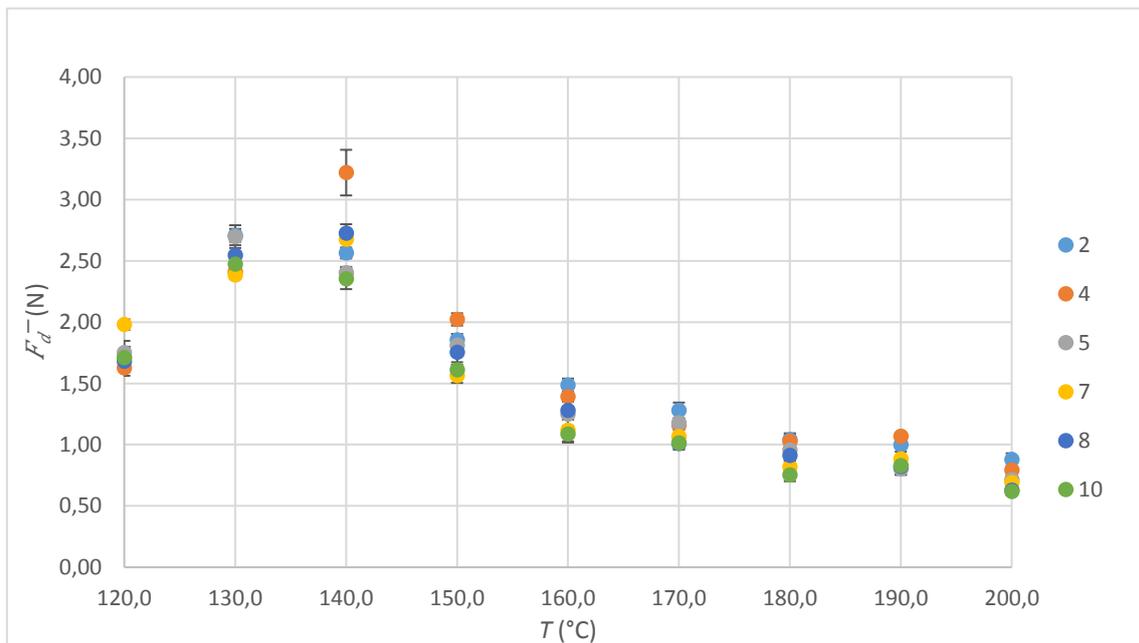


Figura 22 - Representação gráfica do comportamento de filmes II com 50% de *m*PELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,080 mm.

Pretendeu-se ainda determinar a F_{dmax} e a T_s para um conjunto de cinco amostras de filmes I com 50% de *z*PELBD na camada superficial e espessura de 0,070 mm. Na **Figura 23** são representados graficamente os valores médios da força de rutura, sendo notório que existe um pico aos 140,0°C. No entanto, não há uma demarcação forte no mesmo, pelo que nestes materiais considera-se aceitável a sua selagem na gama de temperatura entre 140,0 e 150,0°C e para as quais correspondem as forças de rutura 1,71 e 1,55 N, respetivamente.

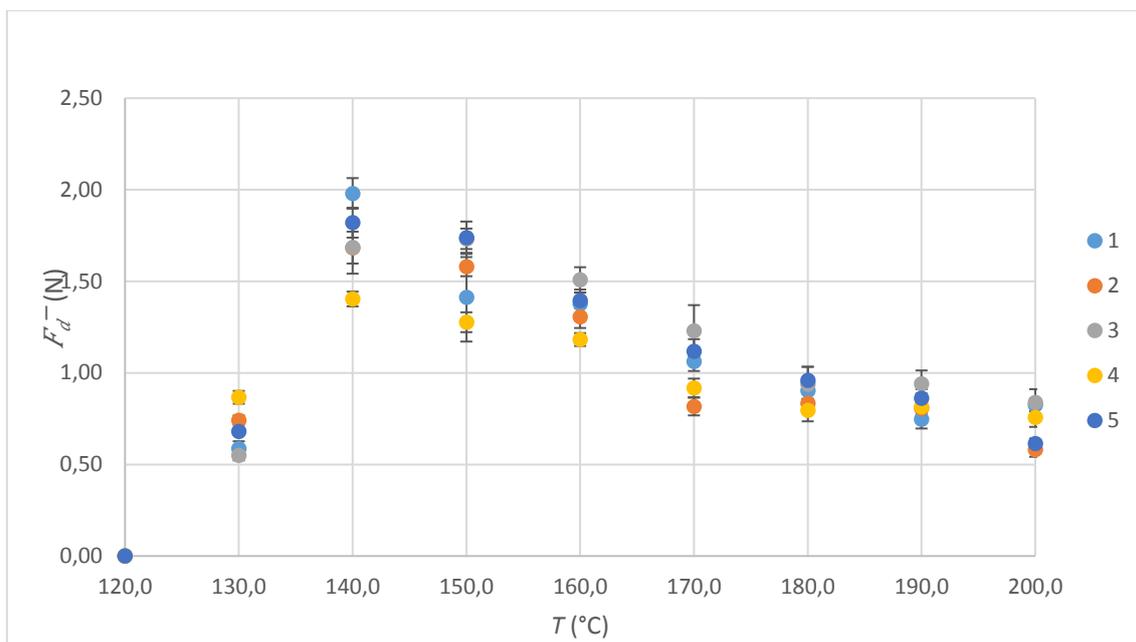


Figura 23 - Representação gráfica do comportamento de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, em Hot-Tack, para a espessura de 0,070 mm.

Comparativamente, a **Figura 17** e a **Figura 23** não apresentam diferenças significativas na temperatura de selagem nem na força de rutura máxima, manifestando assim um comportamento idêntico à situação anterior para *m*PELBD e evidenciando mais uma vez que a selagem é um fenómeno superficial, independente da espessura total do filme flexível.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A fim de compreender os resultados obtidos anteriormente nos ensaios de COF e TR, selecionaram-se seis amostras: três do tipo I com 50% de *z*PELBD e três do tipo II com 50% de *m*PELBD, nas espessuras de 0,040, 0,050 e 0,060 mm, que foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

Observando a **Figura 24** verifica-se que em ambos os casos (I e II) existem marcas que vão sendo menos notórias à medida que aumentamos a espessura total (*e*) do filme flexível. No entanto, estas marcas poderão não ter significado físico, uma vez que podem ter sido induzidas pelo vácuo criado durante o recobrimento das amostras com carbono. Assim, apenas se pode dizer que, caso sejam fissuras, o material é mais resistente ao vácuo quanto maior for a sua espessura. Analisando agora as diferenças entre ambos os filmes I e II, pode-se afirmar que o *m*PELBD provoca uma melhor homogeneidade da superfície dos filmes flexíveis, originando também um aspeto menos “raiado”. Visualiza-se ainda alguns pontos brancos, em ambos os casos, que poderão ser apenas impurezas que, devido à eletricidade estática, natural do material, se mantêm na sua superfície.

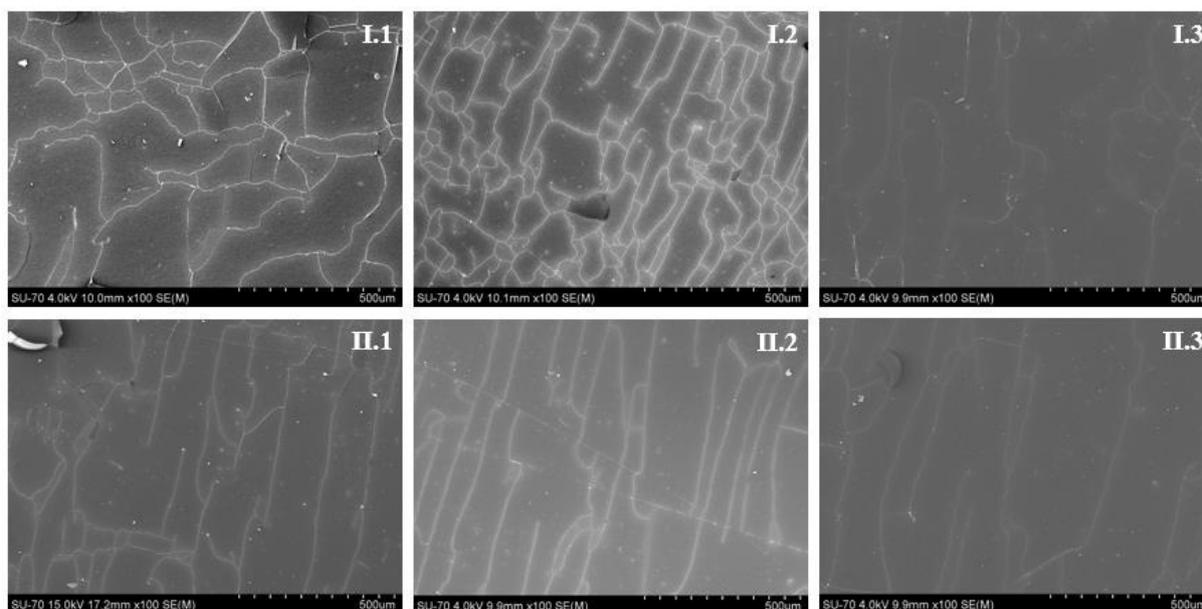


Figura 24 - Imagens obtidas em SEM de amostras de filmes de multicamadas contendo, na camada superficial, 50% de PELBD catalisado por Ziegler-Natta (I) ou metaloceno (II) com três espessuras diferentes (1-0,040 mm; 2-0,050 mm e 3-0,060 mm) para uma ampliação de x100.

5.5. Análise Dinâmica Mecânica

Considerando as mesmas seis amostras analisadas por SEM, foram realizados ensaios termomecânicos (DMA) a fim de se perceber que tipo de comportamento é que os filmes flexíveis contendo *z*PELBD ou *m*PELBD apresentavam perante uma sollicitação mecânica em função da temperatura e com multifrequências. Neste estudo foram apenas consideradas amostras cortadas no sentido DL uma vez que nos ensaios de tração era onde se evidenciavam maiores barras de erro.

O ensaio por DMA permite determinar não só os valores ou gama de valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f) mas também permite a identificação de transições moleculares mais pequenas que ocorram no material. Relativamente ao módulo E' , este representa o comportamento elástico do material, enquanto que o E'' corresponde ao módulo de perda associado à dissipação energética, sendo que a $\tan \delta$ por outro lado, permite determinar a capacidade de amortecimento e pode ser calculada tendo em conta a razão $\tan \frac{E''}{E'}$. O máximo da $\tan \delta$ corresponde à T_g . A representação gráfica do módulo E' em função da T (°C) permite determinar as transições γ [12].

De acordo com Niaounakis e Kontou [7], observar-se-ão três transições no polietileno (α , β e γ) sendo que a transição β deverá ser mais acentuada nos filmes contendo *m*PELBD, relacionando-se com a distribuição homogénea das ramificações causadas por pequenas cadeias moleculares. Dois filmes semelhantes, de 0,050 mm de espessura, contendo ambos PELBD, um com *z*PELBD e outro com *m*PELBD, deverão apresentar o comportamento apresentado na **Figura 25**.

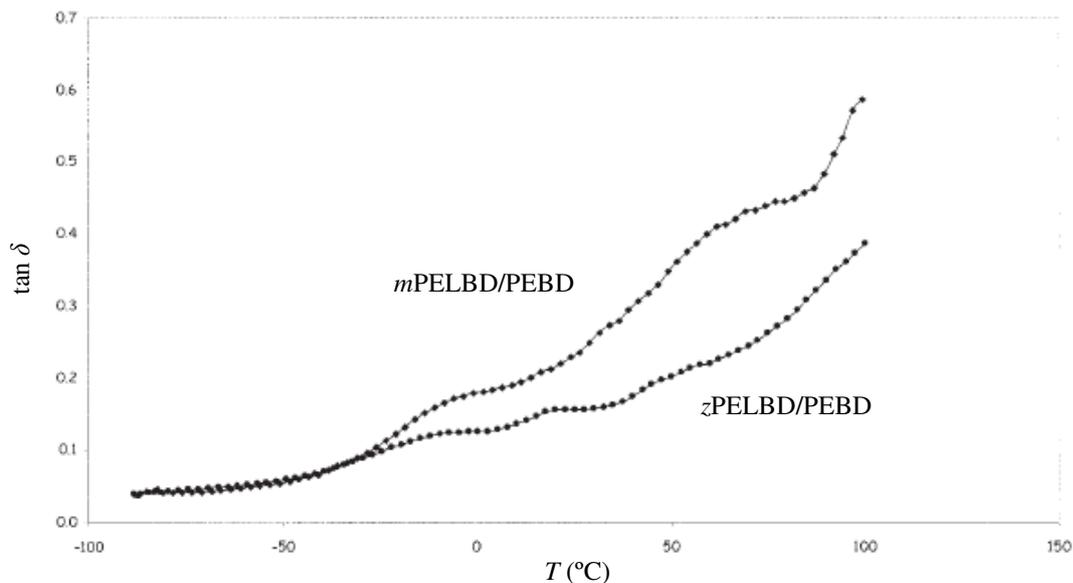


Figura 25 - Curva $\tan \delta$ em função da temperatura (T) para dois filmes contendo a mesma quantidade de PEBD, a uma frequência de 1 Hz [7].

Inicialmente foram analisadas duas amostras, uma contendo 50% de *m*PELBD na camada superficial (C) que corresponde à amostra número 24 da **Tabela C. 6 (Figura 26)** do ensaio de tração e outra contendo 50% de *z*PELBD (amostra número 12 da **Tabela C. 12 (Figura 28)**). Contudo, analisando as réplicas (**Apêndice D.2.**) verificou-se que existia alguma discrepância nos resultados, pelo que foi realizada nova análise à amostra com *z*PELBD (**Figura D. 5**).

Relativamente aos filmes de *z*PELBD, verificou-se para todas as análises realizadas uma irregularidade mais acentuada, tornando a percepção dos fenómenos moleculares sofridos mais complicada do que no caso dos filmes com *m*PELBD.

A fim de estudar qual seria a relação entre os erros experimentais apresentados nos ensaios de tração e os resultados obtidos nas análises por DMA, foram analisadas outras duas amostras com 0,050 mm de espessura, uma de cada tipo de filme (*II*₂ e *I*₄) e cujas *RS* variavam 0,5 das anteriores, correspondendo à amostra número 10 da **Tabela C. 6 (Figura 27)** e outra à amostra número 17 da **Tabela C. 12 (Figura 29)**.

Os gráficos correspondendo às amostras de 0,040 e 0,060 mm de espessura, bem como as réplicas realizadas às amostras de 0,050 mm, encontram-se no **Apêndice D.2.**

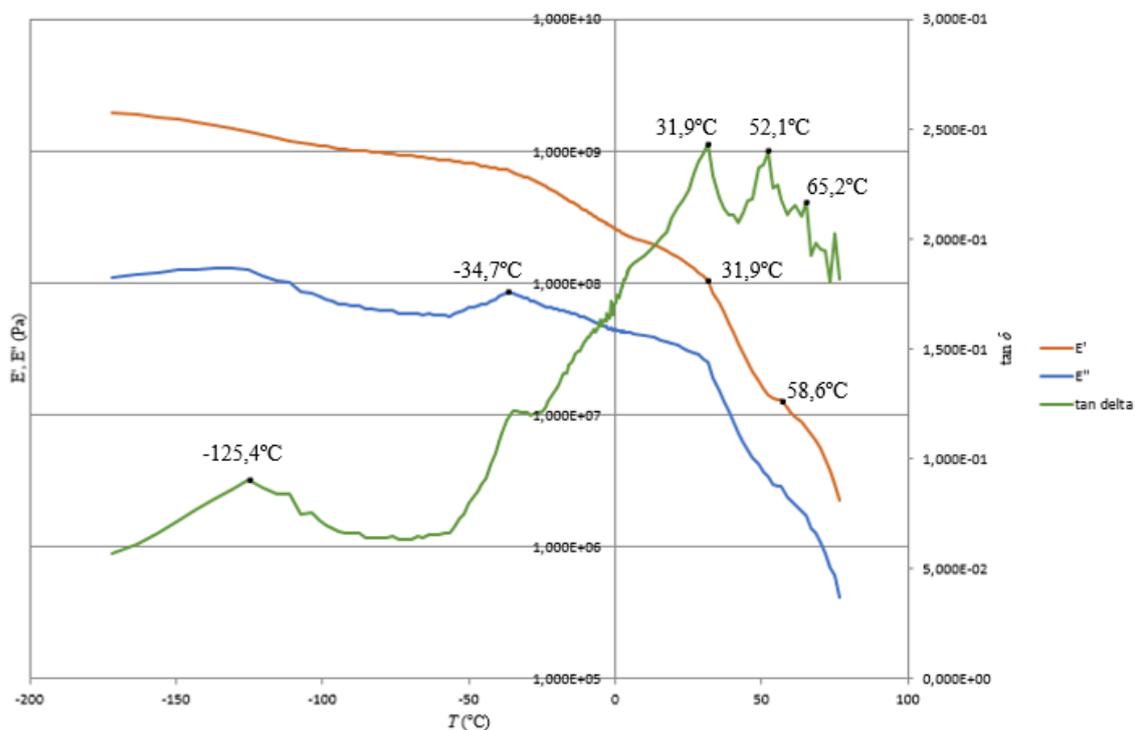


Figura 26 – E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II₁ com 50% de *mPELBD* na camada superficial e 0,050 mm.

Comparativamente, a amostra da **Figura 27** apresenta um erro inferior nos ensaios de tração em cerca de 70% e corresponde-lhe uma *RS* inferior em 0,5.

Nestes filmes de *mPELBD/PEBD* observam-se todas as transições. A primeira (γ) em torno dos -125,0 e -130,0°C, correspondendo à transição vítrea do material e que vai de encontro aos -122°C referidos na literatura [7]. A diferença no valor da temperatura pode estar relacionada com a produção do próprio filme, uma vez que a distribuição das matérias-primas não deverá ser exatamente a mesma, isto é, podem conter densidades de ramificações diferentes. A transição β surge aos -34,7 e -17,5°C. Em seguida observa-se o declínio acentuado do módulo E' , correspondendo já à parte da fusão do filme flexível. A transição α torna-se difícil de determinar com exatidão, estando em ambos os casos situada entre os 31,9 e os 37,5°C.

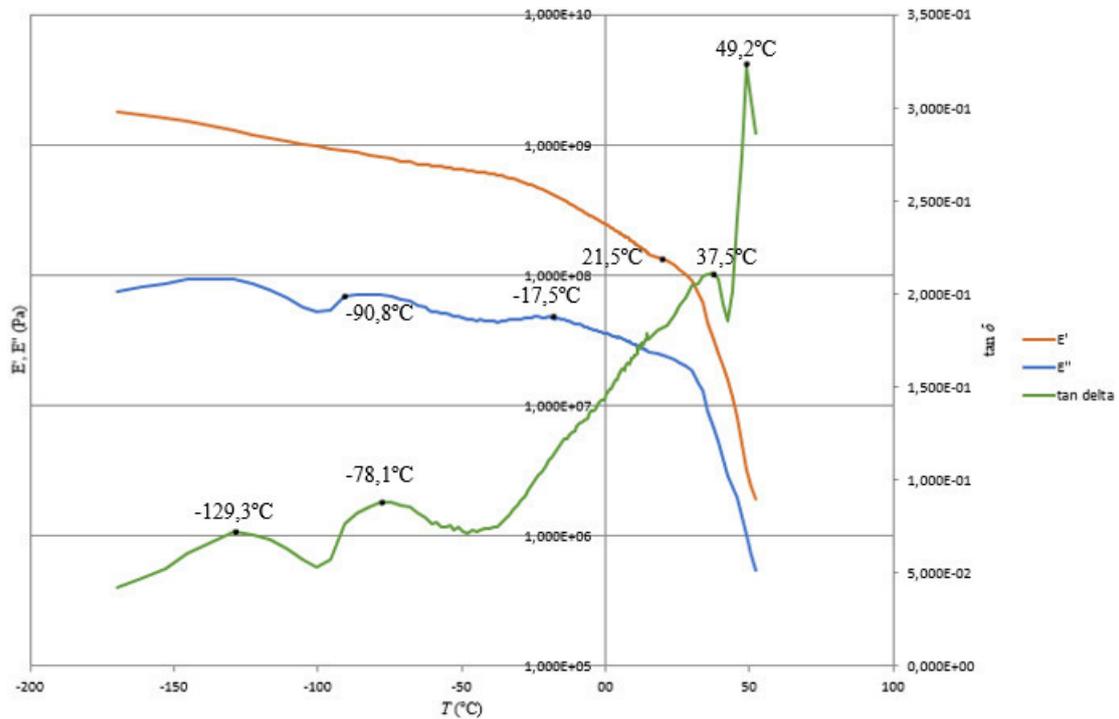


Figura 27 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II₂ com 50% de *mPELBD* na camada superficial e 0,050 mm.

As diferenças sentidas não são substanciais, o que poderá significar que no caso de filmes flexíveis com *mPELBD*, para *RS* semelhantes, os erros sentidos na tração não estão relacionados diretamente com o comportamento das cadeias moleculares, podendo então ser resultado de erros originados por marcas pouco visíveis no corpo dos provetes. Contudo, existe uma diferença que mostra que não havendo um controlo ao nível molecular não é garantida a homogeneidade dos filmes, que é a temperatura a que foram interrompidas as análises por DMA. Isto ocorre porque se deu a quebra do provete ou então porque o filme atingiu um estado demasiado maleável (antecede a fusão), pelo que na **Figura 27** foi interrompido substancialmente mais cedo (52,5°C) que o anterior (76,7°C). De modo a determinar efetivamente o ponto de fusão desta amostra recorreu-se ao acessório “*material pocket*”, tendo-se obtido o valor de 130,8°C através da análise da $\tan \delta$, visto que as curvas dos módulos são camufladas pelo “*material pocket*”.

Seguem-se as amostras com α PELBD, onde se pode verificar, inicialmente, que os gráficos obtidos são mais irregulares. A amostra utilizada na **Figura 29** apresenta um erro superior a 60% nos ensaios de tração comparativamente à **Figura 28**, correspondendo-lhe um decréscimo na RS de 0,5. Os ensaios por DMA apresentam diferenças mais acentuadas e ambos foram interrompidos perto dos 64,0°C.

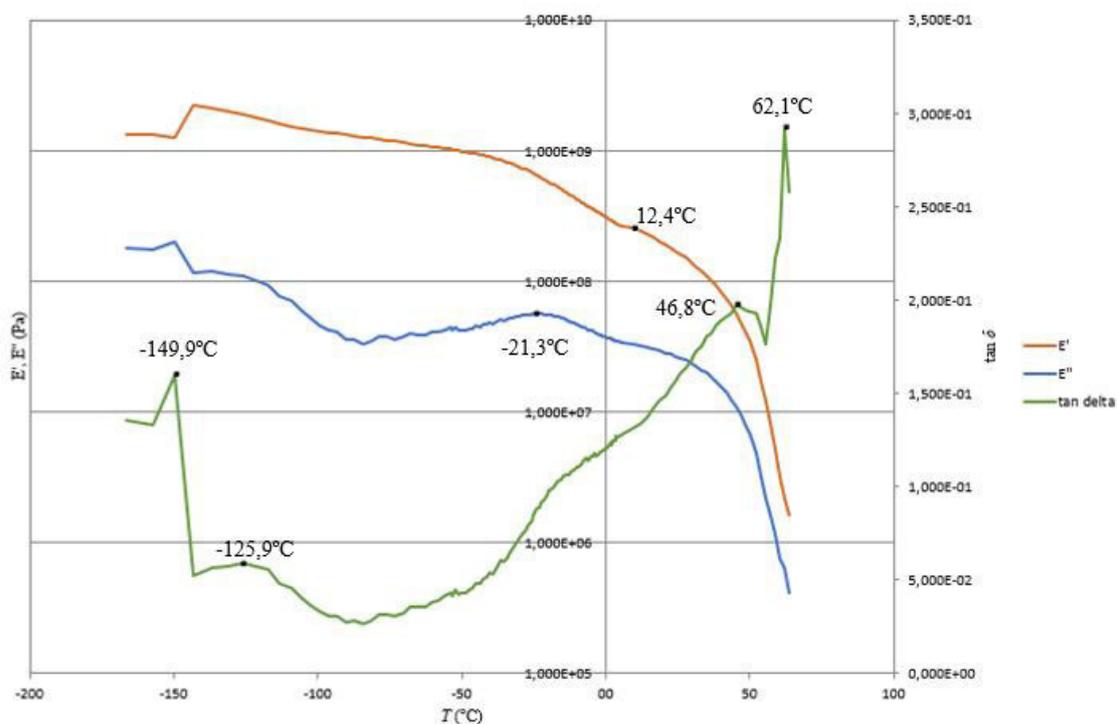


Figura 28 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I_3 com 50% de α PELBD na camada superficial e 0,050 mm.

Pode-se observar na figura anterior um pico aos -149,9°C, que não deve ter qualquer significado físico correspondendo apenas ao arranque do ensaio. A transição γ deverá corresponder à transição vítrea e surge a -125,9°C. Este valor vai de encontro à réplica apresentada na **Figura D. 5** (-122,1°C). Em seguida, a transição β ocorre perto dos -21,3°C que corresponde aos -19,9°C apresentados também na **Figura D. 5**. Por fim, a transição α deverá corresponder a 46,8°C. A discrepância entre os valores obtidos para as análises ao mesmo material evidência de forma bastante clara, que para além da falta de homogeneidade na produção dos filmes, natural da indústria, o α PELBD está associado a resultados mais heterogêneos do que os obtidos com m PELBD.

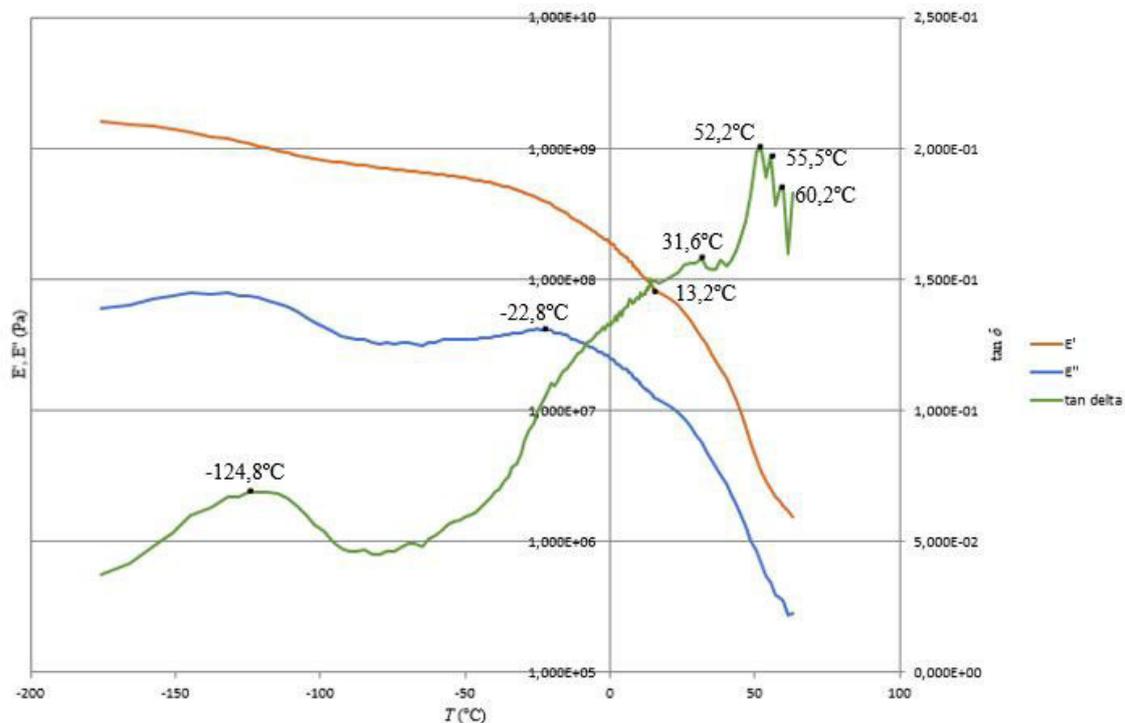


Figura 29 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I4 com 50% de zPELBD na camada superficial e 0,050 mm.

Passando a analisar a **Figura 29** e comparando com a sua réplica (**Figura D. 6**) verifica-se novamente a heterogeneidade do material. A transição γ ainda se encontra dentro do esperado, mas a transição β já varia significativamente (-22,8 e -41,1°C). As semelhanças centram-se mais na zona correspondente à fusão (transição α) onde se verificam três picos em ambas as análises compreendidos entre os 31,6 e os 55,5°C. A existência destes picos pode ser justificada pela formação de núcleos cristalinos isolados de zPELBD ou de PELBD [7]. Comparando agora a **Figura 29** com a **Figura 28**, para filmes com zPELBD, é notória a diferença entre ambas, existindo semelhanças essencialmente na transição β e no início da fusão do material (transição α), sendo que no caso da **Figura 29**, que apresenta o maior erro nos ensaios de tração, o aspeto de toda a análise é mais irregular. Tal como no caso anterior (amostra de mPELBD), o ponto de fusão foi determinado utilizando o acessório “*material pocket*”. No entanto, a temperatura a que o ensaio terminou (160,0°C) não permitiu a sua visualização.

Para os ensaios de amostras com espessuras de 0,040 e 0,060 mm, comparando os mesmos filmes, confirma-se que os resultados para *m*PELBD são mais regulares, ou seja, não apresentam variações tão bruscas como as que são observadas nos filmes com *z*PELBD. Deste modo, verifica-se mais uma vez que o PELBD quando catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta origina maiores erros e maior heterogeneidade nos resultados.

5.6. Calorimetria diferencial de varrimento

A fim de tentar perceber melhor o comportamento dos filmes flexíveis de *m*PELBD e de *z*PELBD, foram analisadas duas amostras, nomeadamente a amostra II₁ com 50% de *m*PELBD na camada superficial e a amostra I₃ com 50% de *z*PELBD na camada superficial, utilizando um calorímetro diferencial de varrimento (DSC).

A **Figura 30** corresponde ao termograma do filme com 50% de *m*PELBD na camada superficial e a **Figura 31** ao termograma do filme contendo 50% de *z*PELBD também na camada superficial.

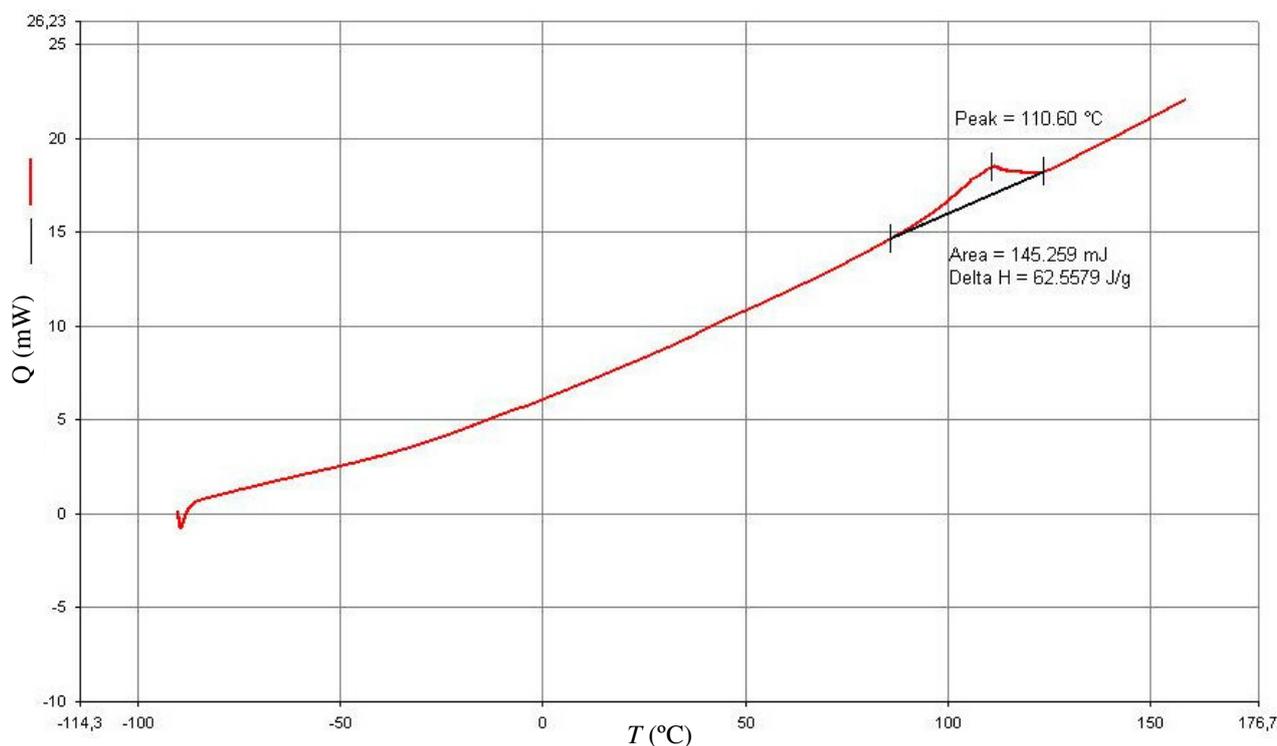


Figura 30 – Termograma da amostra II₁ com 50% de *m*PELBD na camada superficial e uma espessura de 0,050 mm.

Para ser possível comparar os resultados entre ambos os termogramas, foi estabelecido o intervalo de 85,82 a 123,42°C para o cálculo do calor de fusão, ΔH_f , tendo-se obtido para a amostra de *m*PELBD um valor correspondente de 62,56 J/g e para a amostra com *z*PELBD o valor foi de 65,20 J/g.

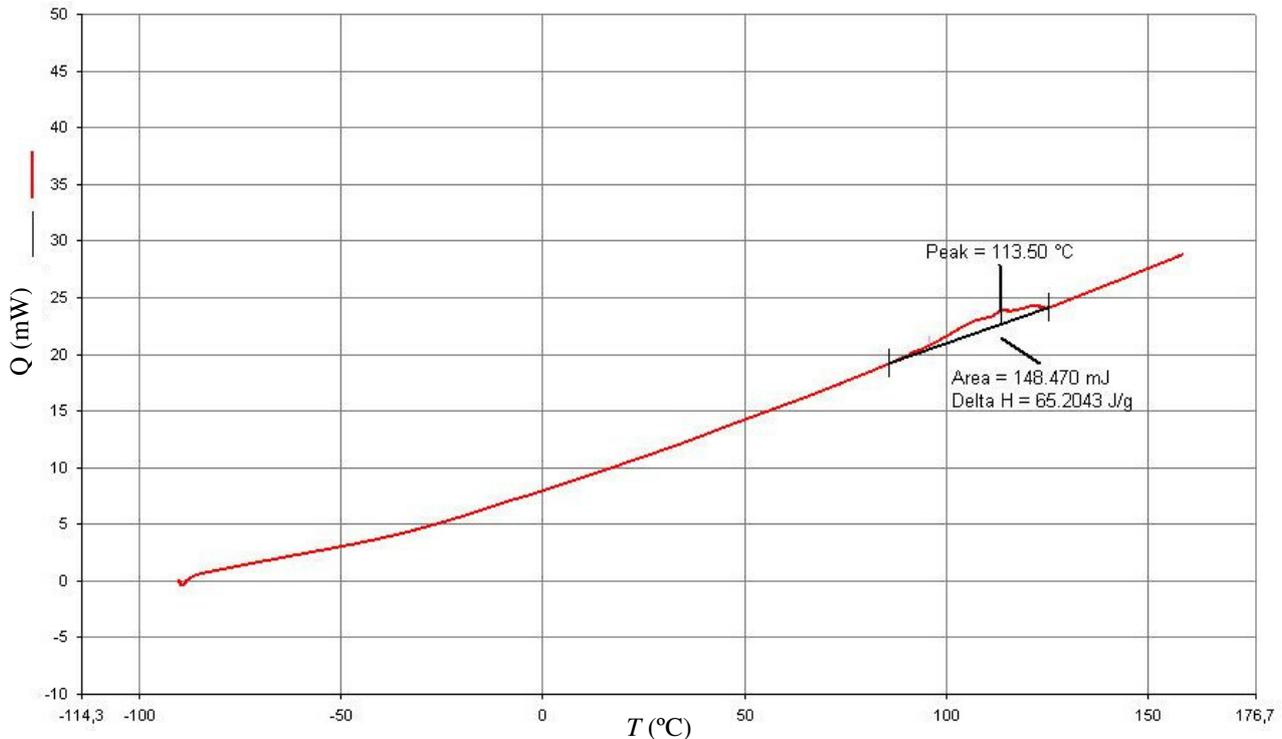


Figura 31 – Termograma da amostra I₃ com 50% de *z*PELBD na camada superficial e uma espessura de 0,050 mm.

Analisando os resultados, verifica-se que, de forma geral, vão de encontro ao esperado na literatura [7], uma vez que amostras contendo *z*PELBD apresentam um pico mais irregular e um calor de fusão superior. Esta irregularidade pode ser justificada pela miscibilidade com o PEBD ser mais difícil do que quando se trata de *m*PELBD e até à presença de resíduos de catalisador que atuam como núcleos de cristalização.

Dada a irregularidade do pico de fusão é considerado o respetivo intervalo e não um valor específico tal como utilizado no trabalho de Niaounakis e Kontou [7]. No entanto, os valores de T_f dos dois picos de amostra determinadas por DMA encontram-se dentro deste intervalo.

5.7. Relação entre os resultados obtidos

Uma vez que todos os filmes flexíveis analisados foram produzidos industrialmente, significa que os cuidados na sua produção não são ao nível da composição mas sim ao nível das propriedades mecânicas gerais, que são controladas admitindo uma gama alargada de valores. Neste caso, não são conhecidas as densidades das ramificações do PEBD, do *m*PELBD nem do *z*PELBD e também não se sabe qual a influência da descarga iónica efetuada no processo de extrusão balão, para criação do tratamento na camada **A**, nas cadeias moleculares. Adicionalmente, também não é conhecida a matéria ativa do ajudante de processo utilizado, ainda que em quantidades mínimas, assim como também não se conhece o papel da erucamida existente nas matérias-primas deslizantes ao nível molecular. Todavia, de forma global, concluiu-se que todas as amostras analisadas por DMA são muito mais irregulares no caso de filmes com *z*PELBD. Estes resultados foram corroborados pelas análises por SEM e DSC. Adicionalmente, através dos erros experimentais de tração, verifica-se que, para ambos os tipos de filmes, que quanto maior o erro associado, menos uniforme é o gráfico resultante do ensaio por DMA, manifestando-se mais acentuada esta diferença para o caso de filmes com *z*PELBD. Relacionando ainda os ensaios em HT, onde se verificou de forma clara que os filmes com *m*PELBD trazem vantagens nas questões de selagem, é evidente que os maiores erros experimentais estão associados aos filmes com *z*PELBD. Também por DSC é confirmada esta heterogeneidade em torno do *z*PELBD, visto que o pico obtido correspondente à fusão é mais irregular. Em suma, tudo remete para a maior heterogeneidade da matéria-prima *z*PELBD e para as questões relacionadas com a miscibilidade da mistura de PELBD/PEBD.

6. Conclusões

A caracterização dos filmes flexíveis de PEBD e PELBD, podendo este ser z PELBD (filme I) ou m PELBD (filme II), foi feita com recurso a três ensaios distintos. Através da determinação do coeficiente de atrito dinâmico, tendo em conta a composição da camada superficial, verificou-se no caso do filme I com 50% de z PELBD e do filme II com 50% de m PELBD, que este valor decresce significativamente nas primeiras 24 horas, 37,4% e 38,7%, respetivamente, não podendo ter sido feita mais nenhuma comparação de resultados devido a questões relacionadas com as matérias-primas deslizantes.

Concluiu-se, através da realização de ensaios de tração a ambos os tipos de filmes flexíveis, que existe uma tendência praticamente constante dos valores médios da tensão de rutura em função das razões de sopro, das máquinas de extrusão balão, no sentido longitudinal e uma tendência crescente dos mesmos no sentido transversal. É possível verificar-se ainda, que independentemente do tipo de filme, os resultados obtidos no sentido longitudinal apresentam erros experimentais superiores, como se verifica através das barras de erro. Considerando razões de sopro semelhantes, existem filmes, que tendo a mesma composição, apresentam valores médios da força de rutura distintos. Verificou-se ainda que para filmes com m PELBD os valores médios de tensão de rutura são superiores aos filmes com z PELBD.

Utilizando o ensaio de determinação da força de rutura do selo quente em Hot-Tack, e comparando o filme I e o filme II para composições de 50% de PELBD, a três espessuras distintas (0,040, 0,050 e 0,060 mm), concluiu-se que os filmes contendo m PELBD (filme II) apresentam uma temperatura de selagem (T_s) inferior e à qual corresponde uma maior força de rutura do selo quente (F_{dmax}). Comparando dois filmes I com a mesma espessura, um contendo na camada superficial 30% e o outro 50% de z PELBD, verifica-se que o aumento de PELBD não altera substancialmente a temperatura de selagem (T_s) mas origina, para este ponto, um aumento da força de rutura do selo quente. No caso de filmes II contendo 50% e 80% de m PELBD, o aumento de m PELBD origina também o aumento da força de rutura do selo quente mas não altera a temperatura de selagem.

Foram realizados estudos complementares a algumas das amostras mais representativas recorrendo ao SEM, ao DMA e ao DSC, que revelaram diferenças significativas entre as amostras. Contudo, as alterações que surgiram, especialmente nas amostras do tipo I, podem não só ser resultado do vácuo criado no recobrimento das amostras com carbono mas estar de algum modo relacionado com a heterogeneidade do z PELBD. Recorrendo a análises por DMA,

verificou-se que os resultados apresentados para as amostras de zPELBD são mais irregulares, não se tendo conseguido determinar o ponto de fusão deste material utilizando o acessório “*material pocket*” até uma temperatura de 160°C. Os resultados recolhidos nas análises por DSC vão de encontro ao referido visto que, mais uma vez, o pico obtido para a fusão da amostra com zPELBD é mais irregular.

Em suma, os filmes com mPELBD apresentam propriedades mais vantajosas comparativamente ao zPELBD, tais como a maior facilidade de selagem e melhores propriedades de tensão, resultantes da sua miscibilidade com o PEBD.

Todo o estudo apresentado contribui para a elaboração das fichas técnicas destes produtos, permitindo conhecer as suas características mecânicas específicas, tendo-se feito uma média de 3736 medições nos três ensaios diários a amostras recolhidas diretamente da produção.

Sugestões

Sugere-se que em situações de estudo da variação do coeficiente de atrito dinâmico sejam tidas em consideração medidas de diminuição do tempo entre a produção do filme e o primeiro ensaio, para que estes resultados sejam o mais reais possível isto é, sem que haja influência temporal significativa. Também o controlo da temperatura, tanto no laboratório como na zona de produção, deve ser tida em conta, visto que durante o arrefecimento do filme, e mediante as condições de processamento, ocorre o fenómeno da cristalização e consequentemente as estruturas moleculares serão diferentes.

No ensaio de tração, sugere-se um melhoramento do programa utilizado para recolha de dados, uma vez que seria interessante poder analisar graficamente a variação da tensão em função da deformação do material e ainda conseguir obter valores da tensão de cedência e da carga máxima, algo que não foi possível devido à existência de um *bug* no programa. Seria ainda interessante aprofundar mais o estudo da variação dos valores médios de tensão de rutura em função das razões de sopro de produção dos filmes flexíveis, a fim de tentar perceber melhor o comportamento dos filmes com zPELBD.

Relativamente à determinação do ponto de fusão de filmes de zPELBD, visto que utilizando o acessório de “*material pocket*” não foi possível determinar o seu valor, sugere-se que o ensaio seja realizado a uma temperatura superior a 160°C.

Finalmente, deveriam ser conhecidas mais variáveis relacionadas com a composição dos filmes, pois toda a matéria-prima utilizada, ainda que em quantidades residuais, terá a sua influência nas propriedades mecânicas e térmicas dos produtos.

Bibliografia

- [1] W. Michaeli, *Plastics Processing: an introduction*. Hanser, 1995.
- [2] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall PTR, 1995.
- [3] J.-L. Multon, “The Role of Packaging in Preserving Foodstuffs,” in *Food Packaging Technology*, G. Bureau and J.-L. Multon, Eds. VCH Publishers, 1996, pp. 3–23.
- [4] D. Nwabunma, “Overview of Polyolefin Composites,” in *Polyolefin Composites*, D. Nwabunma and T. Kyu, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 3–28.
- [5] A. Badeka, A. E. Goulas, A. Adamantiadi, and M. G. Kontominas, “Physicochemical and mechanical properties of experimental coextruded food-packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 8, pp. 2426–2431, 2003.
- [6] A. Majumdar and D. D. Kale, “Properties of films made from ternary blends of metallocene and conventional polyolefins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 1, pp. 53–57, 2001.
- [7] M. Niaounakis and E. Kontou, “Effect of LDPE on the thermomechanical properties of LLDPE-based films,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 13, pp. 1712–1727, 2005.
- [8] L. D. B. Machado and J. do R. Matos, “Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, S. V. C. Jr., Ed. Artliber Editora Ltda., 2007, pp. 229–261.
- [9] M. Klauber, “Film Extrusion Process,” in *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*, T. I. Butler and E. W. Veazey, Eds. TAPPI PRESS, 1992, pp. 15–30.
- [10] D. V. Rosato, *Extruding Plastics: Practical processing handbook*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [11] H. Shih, C. Wong, Y. Wang, C. Huang, and C. Wu, “Hot Tack of Metallocene Catalyzed Polyethylene and Low-Density Polyethylene Blend,” pp. 1769–1773, 1999.
- [12] S. V. Canevarolo, “Análise térmica dinâmico-mecânica,” in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, S. V. C. Jr, Ed. Artliber Editora Ltda., 2007, pp. 263–284.

Apêndice A – Procedimentos laboratoriais seguidos na utilização dos diversos equipamentos de teste

Neste apêndice são apresentados de forma mais detalhada, os passos necessários a efetuar, bem como os comandos a introduzir nos equipamentos laboratoriais, para a determinação dos resultados apresentados neste estudo.

A.1. – Equipamento de determinação do coeficiente de atrito dinâmico

Na determinação do coeficiente de atrito dinâmico, depois de verificar que o filme se encontra colocado no equipamento de forma correta, é necessário efetuar os seguintes passos:

1. Garantir que o fio do patim não está totalmente esticado nem a tocar na amostra;
2. Fazer “RESET” ao equipamento;
3. Fazer duplo clique em “TEST”;
4. Aguardar que a medição seja feita e registar o valor do coeficiente de atrito dinâmico que surge no painel identificado por “ μ_d ”;
5. Clicar em “RETURN” e aguardar que a placa se desloque para o local inicial;
6. Retirar as amostras do equipamento.

Sempre que foi necessário realizar um novo ensaio, foi repetido o procedimento apresentado anteriormente.

A.2. – Equipamento de tração

Antes de iniciar o ensaio no equipamento de determinação do alongamento da rutura e da tensão de rutura do material, é necessário verificar, no painel do controlador, se o equipamento se encontra devidamente ligado e proceder à abertura do *software* de registo de dados (*Bluehill 3*).

Seguem-se as instruções para realizar um ensaio:

1. Selecionar o tipo de ensaio (Ensaio Filme Tração);
2. Identificar o produto com a ordem de fabrico;
3. Introduzir os dados necessários sobre a amostra:
Comprimento das garras (80,0000 mm);
Identificação do provete;
Identificação da espessura do filme (0,XXXX mm);

Identificação da largura do provete (6,0000 mm).

4. Colocar o provete devidamente preso nas garras;
5. Clicar em “Avançar”
6. Inserir o sentido da carga (DT ou DL);
7. Equilibrar a carga e zerar o deslocamento;
8. Clicar em “Iniciar” e aguardar que o equipamento termine o ensaio;
9. Logo que as garras tenham regressado à posição inicial, remover o provete.

Os resultados são apresentados clicando em “Avançar”. Surge no monitor os valores do alongamento na rutura, da tensão na rutura, da tensão de cedência, da carga máxima e ainda o sentido em que foi realizado o ensaio (DL ou DT). O *software Bluehill 3* fornece ainda os respetivos valores médios e desvios padrão.

A.3. – Equipamento de Hot-Tack

Tendo os provetes prontos, define-se a temperatura no equipamento, clicando de seguida em “RESET” para que este registe a alteração. É importante aguardar que ambas as garras estejam à temperatura definida, admitindo-se uma variação de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ⁷.

Os passos seguintes para realizar um ensaio são:

1. Fixar o provete nas garras com o lado sem tratamento para cima;
2. Inserir o provete na fatura do equipamento com a ajuda da chave;
3. Clicar em “RESET”-“TEST”;
4. Aguardar que o ensaio esteja concluído;
5. Registrar o valor da força que surge no *display* como “ F_d ” (N);
6. Fazer “RETURN” para que o motor regresse à posição inicial;
7. Retirar a amostra do equipamento.

Sempre que seja necessário fazer um novo ensaio são repetidos todos os passos listados. Logo que estejam analisados todos os provetes, define-se a próxima temperatura a utilizar e procede-se de igual forma.

⁷ Variação admitida no controlador de temperatura PID do equipamento.

Apêndice B – Valores do diâmetro da feira das máquinas de extrusão balão

Foi necessário utilizar os valores dos diâmetros das feiras das máquinas de extrusão balão, apresentados na **Tabela B. 1**, para o cálculo das razões de sopro dos filmes flexíveis.

Tabela B. 1 - Diâmetros das feiras das máquinas de extrusão utilizadas na produção dos filmes analisados.

| Máquina | d_f (mm) |
|----------------|------------|
| Reifenhouser | 500 |
| Windmoller 1 | 400 |
| Windmoller 2 | 400 |
| Bandera 180 | 180 |
| Bandera 300 | 300 |
| Alpine | 180 |

Apêndice C – Resultados obtidos para filmes flexíveis de outras composições

Ao longo deste apêndice encontram-se disponíveis os resultados obtidos nos diversos ensaios, mas que por serem insuficientes, não foram alvo de discussão. Contudo, serão apresentados para consulta.

C.1. – Determinação do coeficiente de atrito dinâmico

Neste apêndice são apresentados os resultados dos ensaios de determinação do coeficiente de atrito dinâmico que não permitiram uma análise crítica dos mesmos. É de notar que as zonas indicadas a cinzento são pontos que não foram possíveis de medir experimentalmente.

Tabela C. 1 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 40% de mPELBD na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, *slip* total e *slip* parcial.

| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
|-----------|----------|------------|---------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,100 | 0,070 | 24200,0 | 242,00 | 345,71 | 0,101 | 0,100 | |
| 2 | 0,040 | 0,040 | 21530,0 | 538,25 | 538,25 | | 0,105 | 0,107 |
| 3 | 0,097 | 0,048 | 26640,0 | 274,64 | 555,00 | 0,250 | 0,131 | 0,137 |
| 4 | 0,130 | 0,039 | 23790,0 | 183,00 | 610,00 | | 0,104 | 0,122 |
| 5 | 0,050 | 0,038 | 22375,0 | 447,50 | 596,67 | 0,133 | 0,128 | 0,122 |
| 6 | 0,040 | 0,040 | 21530,0 | 538,25 | 538,25 | 0,154 | 0,128 | 0,118 |
| 7 | 0,097 | 0,040 | 23560,0 | 242,89 | 589,00 | 0,375 | 0,161 | |

Tabela C. 2 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 50% de mPELBD na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, *slip* total e *slip* parcial.

| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
|-----------|----------|------------|-------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,120 | 0,036 | 23040 | 192,00 | 640,00 | 0,122 | | 0,112 |
| 2 | 0,060 | 0,045 | 28812 | 480,20 | 640,27 | | 0,179 | |
| 3 | 0,050 | 0,035 | 19860 | 397,20 | 567,43 | 0,169 | 0,191 | |
| 4 | 0,110 | 0,045 | 26925 | 244,77 | 598,33 | 0,167 | | |
| 5 | 0,105 | 0,044 | 26280 | 250,29 | 597,27 | 0,308 | 0,112 | 0,084 |
| 6 | 0,080 | 0,060 | 22400 | 280,00 | 373,33 | 0,191 | 0,116 | |
| 7 | 0,050 | 0,035 | 19860 | 397,20 | 567,43 | | | 0,134 |
| 8 | 0,090 | 0,068 | 25200 | 280,00 | 373,33 | | 0,093 | 0,125 |
| 9 | 0,080 | 0,060 | 22400 | 280,00 | 373,33 | 0,152 | | |
| 10 | 0,090 | 0,039 | 22945 | 254,94 | 588,33 | 0,235 | 0,144 | |
| 11 | 0,090 | 0,068 | 25200 | 280,00 | 373,33 | | 0,139 | 0,114 |
| 12 | 0,040 | 0,040 | 21160 | 529,00 | 529,00 | 0,133 | 0,144 | 0,129 |
| 13 | 0,040 | 0,040 | 22200 | 555,00 | 555,00 | 0,133 | 0,120 | |
| 14 | 0,090 | 0,068 | 25200 | 280,00 | 373,33 | 0,221 | | |
| 15 | 0,068 | 0,050 | 27950 | 411,03 | 559,00 | 0,279 | | |
| 16 | 0,100 | 0,039 | 23480 | 234,80 | 602,05 | 0,353 | | |
| 17 | 0,105 | 0,044 | 26280 | 250,29 | 597,27 | 0,255 | 0,108 | 0,131 |
| 18 | 0,130 | 0,039 | 24960 | 192,00 | 640,00 | 0,286 | 0,136 | 0,133 |
| 19 | 0,080 | 0,041 | 23300 | 291,25 | 568,29 | 0,324 | 0,148 | 0,150 |

Tabela C. 3 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes I com 30% de zPELBD na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, *slip* total e *slip* parcial.

| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
|-----------|----------|------------|---------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,100 | 0,075 | 26500,0 | 265,00 | 353,33 | 0,114 | 0,109 | 0,109 |
| 2 | 0,110 | 0,083 | 29150,0 | 265,00 | 353,33 | 0,128 | 0,113 | 0,094 |
| 3 | 0,110 | 0,042 | 25275,0 | 229,77 | 601,79 | 0,243 | 0,140 | 0,120 |
| 4 | 0,050 | 0,038 | 22062,5 | 441,25 | 588,33 | 0,149 | 0,136 | 0,149 |
| 5 | 0,050 | 0,050 | 26750,0 | 535,00 | 535,00 | 0,340 | 0,228 | |

Tabela C. 4 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, slip total e slip parcial.

| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
|-----------|----------|------------|---------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,030 | 0,030 | 17887,5 | 596,25 | 596,25 | 0,236 | 0,172 | |
| 2 | 0,080 | 0,060 | 25600,0 | 320,00 | 426,67 | | 0,113 | 0,114 |
| 3 | 0,060 | 0,045 | 28230,0 | 470,50 | 627,33 | | | 0,112 |
| 4 | 0,070 | 0,053 | 31850,0 | 455,00 | 606,67 | | | 0,102 |
| 5 | 0,080 | 0,047 | 27225,0 | 340,31 | 579,26 | 0,131 | 0,115 | |
| 6 | 0,050 | 0,050 | 29625,0 | 592,50 | 592,50 | 0,260 | 0,128 | 0,130 |
| 7 | 0,050 | 0,050 | 29625,0 | 592,50 | 592,50 | 0,201 | 0,132 | 0,120 |
| 8 | 0,040 | 0,040 | 21720,0 | 543,00 | 543,00 | 0,173 | 0,143 | |
| 9 | 0,130 | 0,054 | 32310,0 | 248,54 | 598,33 | | 0,104 | 0,100 |
| 10 | 0,040 | 0,040 | 23380,0 | 584,50 | 584,50 | 0,115 | 0,116 | 0,106 |
| 11 | 0,060 | 0,048 | 21120,0 | 352,00 | 440,00 | | | 0,126 |
| 12 | 0,050 | 0,050 | 29218,0 | 584,36 | 584,36 | | 0,124 | |
| 13 | 0,090 | 0,035 | 22560,0 | 250,67 | 644,57 | 0,231 | 0,124 | 0,111 |
| 14 | 0,110 | 0,083 | 30855,0 | 87,48 | 116,64 | 0,138 | 0,122 | 0,107 |
| 15 | 0,060 | 0,048 | 30120,0 | 502,00 | 627,50 | 0,140 | 0,121 | 0,132 |
| 16 | 0,060 | 0,040 | 22360,0 | 372,67 | 559,00 | | 0,152 | 0,177 |
| 17 | 0,090 | 0,063 | 22320,0 | 248,00 | 354,29 | 0,170 | 0,150 | 0,148 |
| 18 | 0,050 | 0,038 | 23500,0 | 470,00 | 626,67 | 0,242 | 0,150 | 0,138 |
| 19 | 0,055 | 0,041 | 25025,0 | 455,00 | 606,67 | 0,151 | 0,121 | 0,132 |
| 20 | 0,070 | 0,053 | 31850,0 | 455,00 | 606,67 | 0,144 | 0,117 | 0,120 |
| 21 | 0,060 | 0,048 | 30120,0 | 502,00 | 627,50 | 0,172 | | 0,138 |
| 22 | 0,050 | 0,038 | 21360,0 | 427,20 | 562,11 | 0,314 | 0,146 | |
| 23 | 0,090 | 0,063 | 22320,0 | 248,00 | 354,29 | 0,320 | | 0,168 |
| 24 | 0,060 | 0,045 | 28200,0 | 470,00 | 626,67 | 0,340 | | 0,134 |
| 25 | 0,040 | 0,040 | 22200,0 | 555,00 | 555,00 | 0,308 | 0,153 | 0,124 |

Tabela C. 5 - Resultados obtidos do coeficiente de atrito dinâmico para as amostras de filmes II com 80% ou 30% de mPELBD na camada C. Valores correspondentes de espessura, espessura parcial, slip total e slip parcial.

| 80% de mPELBD | | | | | | | | |
|----------------------|----------|------------|---------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|
| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
| 1 | 0,060 | 0,060 | 43920,0 | 732,00 | 732,00 | 0,155 | 0,106 | 0,106 |
| 2 | 0,060 | 0,060 | 43920,0 | 732,00 | 732,00 | 0,220 | 0,132 | |
| 30% de mPELBD | | | | | | | | |
| Nºamostra | e (mm) | e_p (mm) | S | S_t (ppm) | S_p (ppm) | μ_{d_in} | μ_{d_24h} | μ_{d_48h} |
| 1 | 0,052 | 0,044 | 23450,0 | 450,96 | 532,95 | 0,303 | 0,123 | |
| 2 | 0,046 | 0,046 | 25515,0 | 554,67 | 554,67 | 0,231 | | 0,099 |

C.1.2. – Polinómio de ajuste aos resultados para o filme I com 50% de zPELBD na camada superficial

O polinómio foi determinado excluindo as amostras a laranja da **Figura 9** (números 14 e 16 da **Tabela C. 4**). A Equação (C.1) permitiria assim determinar qualquer valor de *slip* parcial a incorporar, ou seja matérias-primas deslizantes, em filmes I com 50% de zPELBD, para obter um dado valor de coeficiente de atrito dinâmico ($\mu_{d_{48h}}$).

$$\mu_{d_{48h}} = 1,41 \times 10^{-6} \times S_p^2 - 1,49 \times 10^{-3} \times S_p + 5,08 \times 10^{-1} \quad (\text{C.1})$$

É importante referir que, através deste polinómio de ajuste, existem valores para $\mu_{d_{48h}}$ aos quais correspondem dois pontos de S_p , o que mais uma vez traduz a falta de significado físico do mesmo.

C.2. – Ensaio de tração

Neste apêndice encontram-se apresentados os valores calculados das razões de sopro (RS) das amostras estudadas no ensaio de tração, bem como os valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$), sendo que em cada caso todas as amostras têm a mesma composição. Também os valores obtidos no programa estatístico *SPSS* estão indicados neste ponto.

É de notar que nas tabelas de resultados, a omissão de alguma amostra significa que não foi analisada no sentido indicado, mas apenas no sentido contrário.

Tabela C. 6 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) das amostras estudadas de filmes II com 50% de *mPELBD* na camada superficial, no sentido DL. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das fieiras (d_f) e respetivas razões de sopro (RS).

| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) |
|-----------|------------|------------|------|----------------------|
| 1 | 1220 | 300 | 2,6 | 333,05 |
| 2 | 1020 | 400 | 1,6 | 146,70 |
| 3 | 880 | 180 | 3,1 | 324,78 |
| 4 | 750 | 180 | 2,7 | 125,35 |
| 5 | 580 | 400 | 0,9 | 103,19 |
| 6 | 1070 | 400 | 1,7 | 263,74 |
| 7 | 715 | 400 | 1,1 | 284,83 |
| 8 | 1110 | 400 | 1,8 | 102,38 |
| 9 | 670 | 180 | 2,4 | 249,87 |
| 10 | 1280 | 400 | 2,0 | 143,73 |
| 11 | 920 | 400 | 1,5 | 272,81 |
| 12 | 720 | 400 | 1,1 | 338,67 |
| 13 | 1250 | 400 | 2,0 | 380,66 |
| 14 | 770 | 400 | 1,2 | 365,76 |
| 15 | 950 | 300 | 2,0 | 326,73 |
| 16 | 980 | 180 | 3,5 | 326,92 |
| 17 | 860 | 400 | 1,4 | 170,35 |
| 18 | 1220 | 180 | 4,3 | 117,57 |
| 19 | 810 | 180 | 2,9 | 323,73 |
| 20 | 830 | 180 | 2,9 | 364,63 |
| 21 | 1220 | 400 | 1,9 | 205,50 |
| 22 | 1020 | 400 | 1,6 | 128,82 |
| 23 | 680 | 400 | 1,1 | 314,90 |
| 24 | 700 | 180 | 2,5 | 193,08 |
| 25 | 1242 | 400 | 2,0 | 329,25 |
| 26 | 720 | 300 | 1,5 | 345,35 |
| 27 | 1145 | 400 | 1,8 | 330,89 |
| 28 | 920 | 400 | 1,5 | 271,63 |

Tabela C. 7 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, no sentido DL, até uma razão de sopro (RS) de 1,9.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 0,9 | Média | 29,00 | 25,15 | 32,42 |
| | Desvio padrão | 5,03 | 0,58 | 6,82 |
| | Erro associado à média | 1,90 | | |
| | Variância | 25,32 | 0,34 | 46,53 |
| 1,1 | Média | 27,69 | 26,50 | 28,85 |
| | Desvio padrão | 2,07 | 1,24 | 2,64 |
| | Erro associado à média | 0,52 | | |
| | Variância | 4,27 | 1,53 | 6,97 |
| 1,2 | Média | 27,18 | 26,63 | 27,77 |
| | Desvio padrão | 0,51 | 0,00 | 0,79 |
| | Erro associado à média | 0,23 | | |
| | Variância | 0,26 | 0,00 | 0,62 |
| 1,4 | Média | 24,99 | 22,41 | 27,03 |
| | Desvio padrão | 4,20 | 0,09 | 5,78 |
| | Erro associado à média | 1,71 | | |
| | Variância | 17,63 | 0,01 | 33,41 |
| 1,5 | Média | 27,14 | 25,88 | 28,55 |
| | Desvio padrão | 3,20 | 1,99 | 4,24 |
| | Erro associado à média | 0,73 | | |
| | Variância | 10,25 | 3,95 | 17,95 |
| 1,6 | Média | 28,66 | 27,49 | 30,30 |
| | Desvio padrão | 2,49 | 1,58 | 3,10 |
| | Erro associado à média | 0,72 | | |
| | Variância | 6,22 | 2,51 | 9,59 |
| 1,7 | Média | 26,70 | 26,06 | 27,19 |
| | Desvio padrão | 0,79 | 0,05 | 1,13 |
| | Erro associado à média | 0,30 | | |
| | Variância | 0,62 | 0,00 | 1,28 |
| 1,8 | Média | 29,57 | 26,71 | 31,73 |
| | Desvio padrão | 4,20 | 1,20 | 6,17 |
| | Erro associado à média | 1,21 | | |
| | Variância | 17,65 | 1,45 | 38,04 |
| 1,9 | Média | 26,13 | 23,09 | 28,67 |
| | Desvio padrão | 3,23 | 0,52 | 4,65 |
| | Erro associado à média | 1,32 | | |
| | Variância | 10,41 | 0,27 | 21,70 |

Tabela C. 8 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, no sentido DL, de uma razão de sopro (RS) de 2,0 a 4,3.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 2,0 | Média | 28,29 | 26,72 | 29,77 |
| | Desvio padrão | 3,41 | 1,28 | 4,90 |
| | Erro associado à média | 0,76 | | |
| | Variância | 11,60 | 1,63 | 24,00 |
| 2,4 | Média | 29,46 | 23,58 | 33,17 |
| | Desvio padrão | 6,02 | 0,74 | 8,63 |
| | Erro associado à média | 2,69 | | |
| | Variância | 36,26 | 0,56 | 74,50 |
| 2,5 | Média | 31,85 | 30,47 | 33,34 |
| | Desvio padrão | 1,64 | 0,06 | 2,31 |
| | Erro associado à média | 0,73 | | |
| | Variância | 2,69 | 0,00 | 5,32 |
| 2,6 | Média | 28,40 | 22,89 | 31,47 |
| | Desvio padrão | 5,28 | 0,00 | 7,31 |
| | Erro associado à média | 2,36 | | |
| | Variância | 27,90 | 0,00 | 53,49 |
| 2,7 | Média | 30,70 | 26,85 | 32,86 |
| | Desvio padrão | 3,56 | 0,00 | 5,58 |
| | Erro associado à média | 1,59 | | |
| | Variância | 12,65 | 0,00 | 31,10 |
| 2,9 | Média | 28,38 | 25,82 | 30,30 |
| | Desvio padrão | 3,53 | 0,74 | 5,22 |
| | Erro associado à média | 1,06 | | |
| | Variância | 12,44 | 0,55 | 27,26 |
| 3,1 | Média | 33,82 | 33,02 | 34,54 |
| | Desvio padrão | 0,84 | 0,00 | 1,13 |
| | Erro associado à média | 0,37 | | |
| | Variância | 0,70 | 0,00 | 1,27 |
| 3,5 | Média | 28,27 | 25,69 | 29,97 |
| | Desvio padrão | 2,17 | 0,00 | 3,06 |
| | Erro associado à média | 0,97 | | |
| | Variância | 4,72 | 0,00 | 9,36 |
| 4,3 | Média | 28,95 | 27,95 | 29,68 |
| | Desvio padrão | 1,09 | 0,00 | 1,62 |
| | Erro associado à média | 0,49 | | |
| | Variância | 1,18 | 0,00 | 2,61 |

Tabela C. 9 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) das amostras estudadas de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, no sentido DT. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das feiras (d_f) e respectivas razões de sopro (RS).

| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) |
|-----------|------------|------------|------|----------------------|
| 1 | 1220 | 300 | 2,6 | 481,16 |
| 2 | 1020 | 400 | 1,6 | 437,75 |
| 3 | 880 | 180 | 3,1 | 481,42 |
| 4 | 750 | 180 | 2,7 | 474,38 |
| 5 | 580 | 400 | 0,9 | 427,02 |
| 6 | 1070 | 400 | 1,7 | 464,64 |
| 7 | 715 | 400 | 1,1 | 460,51 |
| 8 | 1110 | 400 | 1,8 | 425,64 |
| 9 | 670 | 180 | 2,4 | 503,01 |
| 10 | 1280 | 400 | 2,0 | 441,86 |
| 11 | 920 | 400 | 1,5 | 487,82 |
| 12 | 720 | 400 | 1,1 | 472,94 |
| 13 | 1250 | 400 | 2,0 | 478,84 |
| 14 | 770 | 400 | 1,2 | 470,10 |
| 15 | 950 | 300 | 2,0 | 494,38 |
| 16 | 980 | 180 | 3,5 | 456,74 |
| 16A | 980 | 180 | 3,5 | 458,68 |
| 17 | 860 | 400 | 1,4 | 405,83 |
| 18 | 1220 | 180 | 4,3 | 427,59 |
| 18A | 1220 | 180 | 4,3 | 408,71 |
| 19 | 810 | 180 | 2,9 | 476,42 |
| 20 | 830 | 180 | 2,9 | 465,13 |
| 20A | 830 | 180 | 2,9 | 475,16 |
| 21 | 1220 | 400 | 1,9 | 435,82 |
| 22 | 1020 | 400 | 1,6 | 431,72 |
| 23 | 680 | 400 | 1,1 | 477,78 |
| 24 | 700 | 180 | 2,5 | 471,76 |
| 25 | 1242 | 400 | 2,0 | 445,88 |
| 26 | 720 | 300 | 1,5 | 457,77 |
| 27 | 1145 | 400 | 1,8 | 496,39 |
| 28 | 920 | 400 | 1,5 | 466,96 |
| 29 | 830 | 180 | 2,9 | 474,03 |
| 30 | 860 | 180 | 3,0 | 486,08 |
| 31 | 720 | 400 | 1,1 | 446,80 |
| 32 | 730 | 180 | 2,6 | 473,65 |

Tabela C. 10 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, no sentido DT, até uma razão de sopro (RS) de 1,9.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 0,9 | Média | 24,10 | 21,66 | 25,50 |
| | Desvio padrão | 2,76 | 0,08 | 4,12 |
| | Erro associado à média | 1,13 | | |
| | Variância | 7,60 | 0,01 | 17,00 |
| 1,1 | Média | 27,59 | 26,20 | 28,82 |
| | Desvio padrão | 3,30 | 1,58 | 4,49 |
| | Erro associado à média | 0,65 | | |
| | Variância | 10,89 | 2,50 | 20,18 |
| 1,2 | Média | 26,42 | 24,65 | 27,37 |
| | Desvio padrão | 1,80 | 0,34 | 2,57 |
| | Erro associado à média | 0,68 | | |
| | Variância | 3,23 | 0,12 | 6,62 |
| 1,4 | Média | 27,06 | 26,34 | 27,67 |
| | Desvio padrão | 0,74 | 0,21 | 1,00 |
| | Erro associado à média | 0,30 | | |
| | Variância | 0,54 | 0,05 | 1,00 |
| 1,5 | Média | 28,75 | 26,79 | 30,77 |
| | Desvio padrão | 4,87 | 3,01 | 6,44 |
| | Erro associado à média | 1,15 | | |
| | Variância | 23,70 | 9,04 | 41,53 |
| 1,6 | Média | 27,16 | 25,69 | 28,56 |
| | Desvio padrão | 2,07 | 1,08 | 2,69 |
| | Erro associado à média | 0,65 | | |
| | Variância | 4,28 | 1,17 | 7,22 |
| 1,7 | Média | 23,34 | 20,91 | 24,54 |
| | Desvio padrão | 2,38 | 0,00 | 3,71 |
| | Erro associado à média | 1,06 | | |
| | Variância | 5,65 | 0,00 | 13,78 |
| 1,8 | Média | 27,86 | 25,19 | 31,01 |
| | Desvio padrão | 4,56 | 2,41 | 5,61 |
| | Erro associado à média | 1,32 | | |
| | Variância | 20,77 | 5,82 | 31,50 |
| 1,9 | Média | 27,44 | 26,50 | 28,27 |
| | Desvio padrão | 0,89 | 0,23 | 1,27 |
| | Erro associado à média | 0,40 | | |
| | Variância | 0,78 | 0,05 | 1,62 |

Tabela C. 11 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, no sentido DT, de uma razão de sopro (RS) de 1,9 a 4,3.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 2,0 | Média | 28,22 | 26,16 | 30,24 |
| | Desvio padrão | 4,92 | 3,21 | 6,22 |
| | Erro associado à média | 1,07 | | |
| | Variância | 24,21 | 10,30 | 38,69 |
| 2,4 | Média | 35,12 | 33,97 | 36,23 |
| | Desvio padrão | 1,14 | 0,03 | 1,34 |
| | Erro associado à média | 0,51 | | |
| | Variância | 1,30 | 0,00 | 1,80 |
| 2,5 | Média | 38,46 | 37,35 | 40,00 |
| | Desvio padrão | 1,34 | 0,00 | 1,71 |
| | Erro associado à média | 0,60 | | |
| | Variância | 1,79 | 0,00 | 2,92 |
| 2,6 | Média | 32,37 | 30,68 | 33,45 |
| | Desvio padrão | 2,34 | 0,95 | 3,23 |
| | Erro associado à média | 0,65 | | |
| | Variância | 5,47 | 0,90 | 10,40 |
| 2,7 | Média | 36,78 | 26,64 | 39,65 |
| | Desvio padrão | 5,67 | 0,00 | 8,75 |
| | Erro associado à média | 2,54 | | |
| | Variância | 32,20 | 0,00 | 76,51 |
| 2,9 | Média | 32,31 | 30,82 | 33,72 |
| | Desvio padrão | 3,76 | 1,44 | 5,04 |
| | Erro associado à média | 0,80 | | |
| | Variância | 14,17 | 2,08 | 25,44 |
| 3,0 | Média | 36,03 | 34,99 | 37,14 |
| | Desvio padrão | 1,59 | 0,44 | 2,06 |
| | Erro associado à média | 0,65 | | |
| | Variância | 2,53 | 0,20 | 4,26 |
| 3,1 | Média | 38,76 | 35,28 | 40,58 |
| | Desvio padrão | 3,00 | 0,06 | 4,93 |
| | Erro associado à média | 1,34 | | |
| | Variância | 9,02 | 0,00 | 24,29 |
| 3,5 | Média | 31,13 | 29,28 | 32,70 |
| | Desvio padrão | 3,08 | 1,30 | 4,37 |
| | Erro associado à média | 0,85 | | |
| | Variância | 9,50 | 1,69 | 19,08 |
| 4,3 | Média | 36,32 | 33,41 | 38,99 |
| | Desvio padrão | 5,32 | 3,06 | 6,91 |
| | Erro associado à média | 1,54 | | |
| | Variância | 28,35 | 9,36 | 47,74 |

Tabela C. 12 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) das amostras estudadas de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das feiras (d_f) e respetivas razões de sopro (RS).

| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) |
|-----------|------------|------------|------|----------------------|
| 1 | 500 | 300 | 1,1 | 177,25 |
| 2 | 1050 | 400 | 1,7 | 93,60 |
| 3 | 730 | 180 | 2,6 | 288,22 |
| 4 | 955 | 400 | 1,5 | 180,19 |
| 5 | 1225 | 400 | 1,9 | 368,40 |
| 6 | 1080 | 300 | 2,3 | 164,15 |
| 7 | 1130 | 300 | 2,4 | 115,53 |
| 8 | 580 | 300 | 1,2 | 298,32 |
| 9 | 580 | 300 | 1,2 | 286,96 |
| 10 | 985 | 180 | 3,5 | 316,26 |
| 11 | 1225 | 400 | 1,9 | 249,71 |
| 12 | 1040 | 300 | 2,2 | 223,82 |
| 13 | 730 | 180 | 2,6 | 241,59 |
| 14 | 880 | 180 | 3,1 | 297,00 |
| 15 | 890 | 180 | 3,1 | 101,04 |
| 16 | 910 | 400 | 1,4 | 243,29 |
| 17 | 1085 | 400 | 1,7 | 175,30 |
| 18 | 795 | 400 | 1,3 | 273,35 |
| 19 | 960 | 300 | 2,0 | 158,35 |

Tabela C. 13 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL, até uma razão de sopro (RS) de 1,9.

| RS | | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | |
|-----|------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------|
| | | | Limite inferior | Limite superior |
| 1,1 | Média | 29,93 | 28,66 | 31,55 |
| | Desvio padrão | 1,60 | 0,00 | 2,00 |
| | Erro associado à média | 0,72 | | |
| | Variância | 2,57 | 0,00 | 4,01 |
| 1,2 | Média | 32,05 | 30,02 | 33,97 |
| | Desvio padrão | 3,40 | 1,17 | 4,83 |
| | Erro associado à média | 1,07 | | |
| | Variância | 11,54 | 1,46 | 23,33 |
| 1,3 | Média | 34,31 | 31,79 | 36,05 |
| | Desvio padrão | 2,53 | 0,13 | 3,34 |
| | Erro associado à média | 1,13 | | |
| | Variância | 6,40 | 0,02 | 11,19 |
| 1,4 | Média | 29,32 | 25,24 | 31,63 |
| | Desvio padrão | 3,96 | 0,10 | 5,73 |
| | Erro associado à média | 1,62 | | |
| | Variância | 15,71 | 0,02 | 32,88 |
| 1,5 | Média | 27,98 | 26,61 | 29,01 |
| | Desvio padrão | 1,26 | 0,05 | 1,68 |
| | Erro associado à média | 0,51 | | |
| | Variância | 1,59 | 0,00 | 2,83 |
| 1,7 | Média | 32,38 | 30,32 | 34,16 |
| | Desvio padrão | 3,30 | 1,47 | 4,13 |
| | Erro associado à média | 0,95 | | |
| | Variância | 10,92 | 2,16 | 17,06 |
| 1,9 | Média | 25,52 | 23,90 | 27,45 |
| | Desvio padrão | 3,46 | 0,88 | 4,78 |
| | Erro associado à média | 1,00 | | |
| | Variância | 11,98 | 0,78 | 22,92 |

Tabela C. 14 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DL, de uma razão de sopro (RS) de 2,0 a 3,5.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 2,0 | Média | 31,91 | 27,11 | 34,79 |
| | Desvio padrão | 4,23 | 0,00 | 5,88 |
| | Erro associado à média | 1,89 | | |
| | Variância | 17,86 | 0,00 | 34,54 |
| 2,2 | Média | 30,95 | 30,03 | 31,85 |
| | Desvio padrão | 1,19 | 0,05 | 1,99 |
| | Erro associado à média | 0,53 | | |
| | Variância | 1,41 | 0,00 | 4,04 |
| 2,3 | Média | 30,29 | 26,77 | 32,20 |
| | Desvio padrão | 3,74 | 0,27 | 5,74 |
| | Erro associado à média | 1,41 | | |
| | Variância | 13,97 | 0,08 | 33,00 |
| 2,4 | Média | 34,30 | 30,49 | 36,15 |
| | Desvio padrão | 2,81 | 0,82 | 4,10 |
| | Erro associado à média | 1,26 | | |
| | Variância | 7,88 | 0,68 | 16,80 |
| 2,6 | Média | 29,53 | 26,81 | 31,78 |
| | Desvio padrão | 3,56 | 1,57 | 5,22 |
| | Erro associado à média | 1,12 | | |
| | Variância | 12,65 | 2,46 | 27,28 |
| 3,1 | Média | 31,07 | 30,19 | 31,89 |
| | Desvio padrão | 1,17 | 0,61 | 1,55 |
| | Erro associado à média | 0,37 | | |
| | Variância | 1,37 | 0,37 | 2,41 |
| 3,5 | Média | 27,24 | 23,31 | 29,92 |
| | Desvio padrão | 4,30 | 0,14 | 6,22 |
| | Erro associado à média | 1,92 | | |
| | Variância | 18,49 | 0,02 | 38,72 |

Tabela C. 15 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) das amostras estudadas de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das fieiras (d_f) e respectivas razões de sopro (RS).

| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) |
|-----------|------------|------------|------|----------------------|
| 1 | 500 | 300 | 1,1 | 480,26 |
| 2 | 1050 | 400 | 1,7 | 428,16 |
| 3 | 730 | 180 | 2,6 | 485,12 |
| 4 | 955 | 400 | 1,5 | 489,05 |
| 5 | 1225 | 400 | 1,9 | 485,49 |
| 6 | 1080 | 300 | 2,3 | 475,45 |
| 8 | 580 | 300 | 1,2 | 481,65 |
| 9 | 580 | 300 | 1,2 | 453,56 |
| 10 | 985 | 180 | 3,5 | 472,33 |
| 10A | 985 | 180 | 3,5 | 479,33 |
| 11 | 1225 | 400 | 1,9 | 469,76 |
| 12 | 1040 | 300 | 2,2 | 500,61 |
| 13 | 730 | 180 | 2,6 | 517,15 |
| 14 | 880 | 180 | 3,1 | 481,95 |
| 14A | 880 | 180 | 3,1 | 479,02 |
| 15 | 890 | 180 | 3,1 | 446,10 |
| 16 | 910 | 400 | 1,4 | 475,89 |
| 17 | 1085 | 400 | 1,7 | 452,96 |
| 18 | 795 | 400 | 1,3 | 461,27 |
| 19 | 960 | 300 | 2,0 | 475,67 |
| 20 | 725 | 300 | 1,5 | 469,37 |

Tabela C. 16 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT, até uma razão de sopro (RS) de 1,7.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | Limite inferior | Limite superior |
| 1,1 | Média | 29,61 | 30,27 |
| | Desvio padrão | 0,74 | 1,06 |
| | Erro associado à média | 0,33 | |
| | Variância | 0,54 | 1,14 |
| 1,2 | Média | 32,50 | 34,16 |
| | Desvio padrão | 2,96 | 4,47 |
| | Erro associado à média | 0,89 | |
| | Variância | 8,78 | 19,95 |
| 1,3 | Média | 31,87 | 34,34 |
| | Desvio padrão | 4,87 | 6,68 |
| | Erro associado à média | 1,99 | |
| | Variância | 23,75 | 44,62 |
| 1,4 | Média | 23,71 | 26,41 |
| | Desvio padrão | 4,53 | 6,82 |
| | Erro associado à média | 2,03 | |
| | Variância | 20,53 | 46,70 |
| 1,5 | Média | 30,05 | 32,65 |
| | Desvio padrão | 3,75 | 4,42 |
| | Erro associado à média | 1,19 | |
| | Variância | 14,06 | 19,52 |
| 1,7 | Média | 26,18 | 27,86 |
| | Desvio padrão | 3,30 | 3,71 |
| | Erro associado à média | 0,99 | |
| | Variância | 10,88 | 13,75 |

Tabela C. 17 - Valores estatísticos obtidos em SPSS para as amostras de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, no sentido DT, de uma razão de sopro (RS) de 1,9 a 3,5.

| RS | Estatística | Intervalo de confiança de 95% | | |
|-----|------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | | Limite inferior | Limite superior | |
| 1,9 | Média | 26,33 | 24,59 | 27,70 |
| | Desvio padrão | 2,19 | 0,43 | 2,50 |
| | Erro associado à média | 0,69 | | |
| | Variância | 4,79 | 0,19 | 6,25 |
| 2,0 | Média | 34,45 | 33,86 | 34,80 |
| | Desvio padrão | 0,58 | 0,09 | 0,80 |
| | Erro associado à média | 0,26 | | |
| | Variância | 0,34 | 0,01 | 0,63 |
| 2,2 | Média | 32,60 | 31,58 | 33,48 |
| | Desvio padrão | 1,20 | 0,00 | 1,69 |
| | Erro associado à média | 0,54 | | |
| | Variância | 1,44 | 0,00 | 2,86 |
| 2,3 | Média | 33,97 | 32,32 | 36,35 |
| | Desvio padrão | 2,86 | 0,55 | 4,76 |
| | Erro associado à média | 1,17 | | |
| | Variância | 8,20 | 0,30 | 23,21 |
| 2,6 | Média | 30,43 | 28,66 | 31,64 |
| | Desvio padrão | 2,47 | 0,73 | 3,57 |
| | Erro associado à média | 0,74 | | |
| | Variância | 6,11 | 0,54 | 12,72 |
| 3,1 | Média | 31,92 | 30,00 | 33,80 |
| | Desvio padrão | 3,67 | 1,06 | 5,88 |
| | Erro associado à média | 0,95 | | |
| | Variância | 13,47 | 1,12 | 34,60 |
| 3,5 | Média | 32,42 | 31,10 | 33,59 |
| | Desvio padrão | 2,12 | 0,89 | 2,74 |
| | Erro associado à média | 0,64 | | |
| | Variância | 4,49 | 0,80 | 7,52 |

Tabela C. 18 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) e tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) das amostras estudadas de filmes I com 30% de zPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das feiras (d_f) e respectivas razões de sopro (RS)

| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | DL | | DT | |
|-----------|------------|------------|-----|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | | | | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) |
| 1 | 1015 | 400 | 1,6 | 79,77 | 31,42 | 409,29 | 22,97 |
| 2 | 1100 | 180 | 3,9 | 425,05 | 34,99 | | |
| 3 | 580 | 180 | 2,1 | 379,24 | 28,87 | 462,90 | 27,95 |
| 4 | 1140 | 300 | 2,4 | 296,06 | 32,29 | 517,14 | 31,78 |
| 5 | 960 | 180 | 3,4 | 306,96 | 27,41 | 442,82 | 26,34 |
| 6 | 565 | 180 | 2,0 | 286,77 | 28,57 | 454,76 | 29,86 |
| 7 | 565 | 180 | 2,0 | 333,67 | 28,39 | 464,16 | 33,08 |
| 8 | 675 | 180 | 2,4 | 111,76 | 32,78 | 480,75 | 29,21 |
| 9 | 925 | 300 | 2,0 | 301,36 | 23,75 | 477,65 | 26,47 |
| 10 | 820 | 180 | 2,9 | 158,54 | 31,36 | 452,99 | 33,97 |
| 11 | 1280 | 400 | 2,0 | 167,35 | 30,59 | 413,93 | 24,94 |

Tabela C. 19 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) e tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) das amostras estudadas de filmes II com 10 e 30% de mPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das feiras (d_f) e respectivas razões de sopro (RS).

| 10% de mPELBD | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|-----|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | DL | | DT | |
| | | | | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) |
| 1 | 1040 | 180 | 3,7 | 211,44 | 27,00 | 442,47 | 30,27 |
| 30% de mPELBD | | | | | | | |
| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | DL | | DT | |
| | | | | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) |
| 1 | 790 | 180 | 2,8 | 170,33 | 30,17 | 479,08 | 31,68 |
| 2 | 1070 | 300 | 2,3 | 295,30 | 28,32 | 449,45 | 28,50 |
| 3 | 570 | 180 | 2,0 | 297,53 | 28,56 | 438,77 | 33,09 |
| 4 | 1020 | 400 | 1,6 | 199,00 | 28,27 | 482,52 | 27,87 |
| 5 | 780 | 400 | 1,2 | 222,51 | 27,65 | 453,94 | 28,56 |
| 6 | 1115 | 300 | 2,4 | | | 511,05 | 34,74 |

Tabela C. 20 - Valores médios do alongamento na rutura ($\bar{\epsilon}$) e tensão de rutura ($\bar{\sigma}_r$) das amostras estudadas de filmes II com 40 e 80% de mPELBD na camada superficial, nos sentidos DL e DT. Largura dos filmes flexíveis (l_f), diâmetros das feiras (d_f) e respetivas razões de sopro (RS).

| 40% de mPELBD | | | | | | | |
|----------------------|------------|------------|------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | | | | DL | | DT | |
| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) |
| 1 | 530 | 300 | 1,1 | 209,33 | 30,89 | 482,94 | 35,57 |
| 2 | 565 | 300 | 1,2 | 345,69 | 28,03 | 484,58 | 29,77 |
| 3 | 575 | 180 | 2,0 | 402,99 | 32,89 | 485,47 | 39,20 |
| 4 | 575 | 180 | 2,0 | 417,68 | 29,79 | 447,95 | 30,90 |
| 5 | 690 | 300 | 1,5 | 340,42 | 30,38 | 475,61 | 30,98 |
| 6 | 825 | 400 | 1,3 | 258,68 | 28,85 | 467,49 | 30,15 |
| 7 | 470 | 500 | 0,6 | 305,81 | 28,32 | 490,33 | 28,20 |
| 8 | 960 | 180 | 3,4 | 374,40 | 35,28 | 489,98 | 38,76 |
| 9 | 495 | 300 | 1,1 | 335,84 | 26,94 | 461,18 | 29,46 |
| 10 | 450 | 400 | 0,7 | 301,72 | 26,09 | 441,15 | 26,00 |
| 80% de mPELBD | | | | | | | |
| | | | | DL | | DT | |
| Nºamostra | l_f (mm) | d_f (mm) | RS | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) | $\bar{\epsilon}$ (%) | $\bar{\sigma}_r$ (MPa) |
| 1 | 975,00 | 300 | 2,1 | 291,89 | 29,88 | 465,40 | 32,44 |
| 2 | 805,00 | 300 | 1,7 | 401,66 | 41,48 | 485,40 | 50,91 |
| 3 | 1185,00 | 300 | 2,5 | 403,68 | 40,90 | 507,28 | 50,65 |
| 4 | 1255,00 | 180 | 4,4 | 421,30 | 34,48 | 492,57 | 32,67 |
| 5 | 815,00 | 180 | 2,9 | 438,19 | 48,99 | 502,66 | 53,59 |

C.3. – Força de rutura do selo quente em Hot-Tack

Neste apêndice estão disponíveis todos resultados obtidos ao longo deste estudo em HT, inclusive das amostras que por não terem dados considerados suficientes, não foram analisadas de forma crítica. A nomenclatura adota nesta tabelas, $\overline{F_d}$, apenas significa que se trata da força média de rutura do selo quente para a amostra *i*.

Tabela C. 21 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,040 mm, desvio padrão e erro associado.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|---------------|----------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|
| <i>T</i> (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,20 | 0,04 | 0,02 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,68 | 0,37 | 0,16 | 2,22 | 0,16 | 0,07 |
| 140,0 | 1,11 | 0,12 | 0,05 | 2,06 | 0,09 | 0,04 | 1,71 | 0,14 | 0,06 |
| 150,0 | 1,77 | 0,30 | 0,13 | 1,96 | 0,24 | 0,11 | 0,95 | 0,14 | 0,06 |
| 160,0 | 1,39 | 0,20 | 0,09 | 1,19 | 0,23 | 0,10 | 0,72 | 0,12 | 0,05 |
| | 4 | | | 5 | | | 6 | | |
| <i>T</i> (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> |
| 120,0 | 1,45 | 0,12 | 0,05 | 0,91 | 0,14 | 0,06 | 0,93 | 0,09 | 0,04 |
| 130,0 | 2,20 | 0,16 | 0,07 | 2,42 | 0,20 | 0,09 | 2,14 | 0,10 | 0,04 |
| 140,0 | 1,71 | 0,11 | 0,05 | 1,93 | 0,22 | 0,10 | 1,60 | 0,14 | 0,06 |
| 150,0 | 0,93 | 0,14 | 0,06 | 1,00 | 0,16 | 0,07 | 0,71 | 0,36 | 0,16 |
| 160,0 | 0,83 | 0,37 | 0,16 | 0,74 | 0,17 | 0,08 | 0,67 | 0,12 | 0,05 |

Tabela C. 22 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,040 mm, desvio padrão e erro associado.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|---------------|----------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|
| <i>T</i> (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 130,0 | 0,09 | 0,18 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 140,0 | 1,51 | 0,17 | 0,08 | 1,26 | 0,12 | 0,06 | 0,73 | 0,11 | 0,05 |
| 150,0 | 1,69 | 0,08 | 0,04 | 1,97 | 0,23 | 0,10 | 1,30 | 0,20 | 0,09 |
| 160,0 | 1,22 | 0,26 | 0,12 | 1,68 | 0,17 | 0,07 | 1,73 | 0,16 | 0,07 |
| | 4 | | | 5 | | | 6 | | |
| <i>T</i> (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> | $\overline{F_d}$ (N) | σ | <i>E</i> |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 0,21 | 0,09 | 0,49 | 0,05 | 0,02 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,50 | 0,22 | 0,10 | 1,93 | 0,23 | 0,10 |
| 140,0 | 1,09 | 0,11 | 0,05 | 1,45 | 0,10 | 0,05 | 1,64 | 0,18 | 0,08 |
| 150,0 | 2,04 | 0,10 | 0,05 | 1,08 | 0,09 | 0,04 | 1,10 | 0,13 | 0,06 |
| 160,0 | 1,46 | 0,07 | 0,03 | 0,91 | 0,05 | 0,02 | 0,74 | 0,07 | 0,03 |

Tabela C. 23 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,050 mm, desvio padrão e erro associado.

| T (°C) | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|--------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|
| | \bar{F}_d (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,30 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,14 | 0,22 | 0,10 | 0,50 | 0,25 | 0,11 |
| 130,0 | 2,48 | 0,37 | 0,16 | 0,18 | 0,23 | 0,10 | 3,10 | 0,18 | 0,08 | 2,50 | 0,09 | 0,04 |
| 140,0 | 2,13 | 0,52 | 0,23 | 1,25 | 0,32 | 0,14 | 2,58 | 0,19 | 0,08 | 2,16 | 0,07 | 0,03 |
| 150,0 | 1,94 | 0,52 | 0,23 | 2,21 | 0,11 | 0,05 | 1,44 | 0,17 | 0,08 | 1,39 | 0,23 | 0,10 |
| 160,0 | 0,99 | 0,20 | 0,09 | 1,60 | 0,17 | 0,08 | 0,96 | 0,27 | 0,12 | 1,16 | 0,08 | 0,03 |

Tabela C. 24 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,050 mm, desvio padrão e erro associado.

| T (°C) | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | | 5 | | |
|--------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|-----------------|----------|------|
| | \bar{F}_d (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,28 | 0,12 | 0,41 | 0,21 | 0,09 | 0,44 | 0,23 | 0,10 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,57 | 0,19 | 0,09 | 1,69 | 0,16 | 0,07 | 1,50 | 0,05 | 0,02 |
| 140,0 | 0,55 | 0,29 | 0,13 | 0,88 | 0,09 | 0,04 | 1,77 | 0,15 | 0,07 | 1,65 | 0,14 | 0,06 | 1,65 | 0,15 | 0,07 |
| 150,0 | 2,08 | 0,56 | 0,25 | 1,37 | 0,70 | 0,31 | 1,44 | 0,08 | 0,03 | 1,22 | 0,14 | 0,06 | 1,32 | 0,19 | 0,08 |
| 160,0 | 1,64 | 0,10 | 0,05 | 1,63 | 0,18 | 0,08 | 0,84 | 0,09 | 0,04 | 0,77 | 0,20 | 0,09 | 0,82 | 0,06 | 0,03 |
| T (°C) | 6 | | | 7 | | | 8 | | | 9 | | | | | |
| | \bar{F}_d (N) | σ | E | | | |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | | |
| 130,0 | 1,15 | 0,58 | 0,26 | 1,59 | 0,11 | 0,05 | 1,75 | 0,14 | 0,06 | 1,37 | 0,22 | 0,10 | | | |
| 140,0 | 1,61 | 0,07 | 0,03 | 1,88 | 0,18 | 0,08 | 1,77 | 0,16 | 0,07 | 1,81 | 0,21 | 0,09 | | | |
| 150,0 | 1,36 | 0,14 | 0,06 | 1,41 | 0,26 | 0,12 | 1,54 | 0,08 | 0,04 | 1,43 | 0,14 | 0,06 | | | |
| 160,0 | 0,88 | 0,19 | 0,08 | 0,83 | 0,11 | 0,05 | 1,01 | 0,09 | 0,04 | 1,02 | 0,11 | 0,05 | | | |

Tabela C. 25- Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 1,41 | 0,11 | 0,05 | 1,37 | 0,17 | 0,08 | 1,29 | 0,17 | 0,07 |
| 130,0 | 2,99 | 0,45 | 0,20 | 2,75 | 0,30 | 0,14 | 2,70 | 0,14 | 0,06 |
| 140,0 | 2,34 | 0,21 | 0,09 | 2,28 | 0,23 | 0,10 | 3,58 | 0,80 | 0,36 |
| 150,0 | 1,12 | 0,36 | 0,16 | 1,55 | 0,16 | 0,07 | 2,53 | 0,11 | 0,05 |
| 160,0 | 1,11 | 0,14 | 0,06 | 1,29 | 0,16 | 0,07 | 1,96 | 0,16 | 0,07 |
| | 4 | | | 5 | | | 6 | | |
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,24 | 0,11 | 2,66 | 0,18 | 0,08 |
| 130,0 | 0,86 | 1,06 | 0,47 | 1,85 | 0,08 | 0,04 | 2,89 | 0,40 | 0,18 |
| 140,0 | 2,25 | 0,12 | 0,05 | 2,02 | 0,13 | 0,06 | 1,87 | 0,11 | 0,05 |
| 150,0 | 1,39 | 0,20 | 0,09 | 1,33 | 0,16 | 0,07 | 1,39 | 0,13 | 0,06 |
| 160,0 | 0,86 | 0,21 | 0,09 | 0,88 | 0,16 | 0,07 | 0,98 | 0,11 | 0,05 |

Tabela C. 26 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,38 | 0,20 | 0,09 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,08 | 0,11 | 0,05 | 1,45 | 0,11 | 0,05 |
| 140,0 | 0,85 | 0,15 | 0,07 | 2,38 | 0,82 | 0,37 | 1,52 | 0,13 | 0,06 |
| 150,0 | 4,25 | 4,89 | 2,19 | 1,63 | 0,10 | 0,04 | 1,20 | 0,09 | 0,04 |
| 160,0 | 2,28 | 0,19 | 0,09 | 1,37 | 0,17 | 0,07 | 1,04 | 0,10 | 0,04 |
| | 4 | | | 5 | | | 6 | | |
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 130,0 | 1,36 | 0,14 | 0,06 | 0,67 | 0,19 | 0,09 | 1,05 | 0,10 | 0,05 |
| 140,0 | 2,04 | 0,19 | 0,08 | 1,62 | 0,14 | 0,06 | 1,99 | 0,15 | 0,07 |
| 150,0 | 1,57 | 0,10 | 0,05 | 1,44 | 0,16 | 0,07 | 1,67 | 0,11 | 0,05 |
| 160,0 | 1,07 | 0,23 | 0,10 | 1,13 | 0,09 | 0,04 | 1,41 | 0,16 | 0,07 |

Tabela C. 27 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura de filmes II com 80% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado.

| T (°C) | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 1,08 | 0,26 | 0,12 | 0,42 | 0,23 | 0,10 | 0,63 | 0,05 | 0,02 | 0,39 | 0,20 | 0,09 |
| 130,0 | 3,19 | 0,07 | 0,03 | 2,96 | 0,11 | 0,05 | 3,29 | 0,43 | 0,19 | 3,78 | 0,14 | 0,06 |
| 140,0 | 2,89 | 0,27 | 0,12 | 2,54 | 0,12 | 0,05 | 2,63 | 0,19 | 0,08 | 2,23 | 0,38 | 0,17 |
| 150,0 | 2,23 | 0,07 | 0,03 | 1,71 | 0,07 | 0,03 | 2,24 | 0,29 | 0,13 | 1,98 | 0,18 | 0,08 |
| 160,0 | 1,21 | 0,11 | 0,05 | 1,07 | 0,10 | 0,05 | 1,04 | 0,09 | 0,04 | 1,11 | 0,05 | 0,02 |

Tabela C. 28 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura dos filmes I com 30% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,060 mm, desvio padrão e erro associado.

| T (°C) | 1 | | | 2 | | | 3 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,09 | 0,17 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 130,0 | 1,25 | 0,75 | 0,34 | 1,12 | 0,08 | 0,03 | 1,06 | 0,08 | 0,04 |
| 140,0 | 1,39 | 0,12 | 0,05 | 1,73 | 0,15 | 0,07 | 1,26 | 0,63 | 0,28 |
| 150,0 | 1,13 | 0,13 | 0,06 | 1,49 | 0,05 | 0,02 | 1,32 | 0,06 | 0,03 |
| 160,0 | 0,73 | 0,09 | 0,04 | 1,06 | 0,17 | 0,08 | 1,05 | 0,13 | 0,06 |

Tabela C. 29 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (120,0-200,0°C) de filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,080 mm, desvio padrão e erro associado.

| | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | | | | 1,71 | 0,19 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,63 | 0,14 | 0,06 |
| 130,0 | | | | 2,71 | 0,12 | 0,05 | 1,19 | 0,13 | 0,07 | 2,41 | 0,07 | 0,03 |
| 140,0 | | | | 2,56 | 0,10 | 0,04 | 2,26 | 0,12 | 0,06 | 3,22 | 0,32 | 0,19 |
| 150,0 | | | | 1,86 | 0,11 | 0,05 | 2,18 | 0,23 | 0,11 | 2,02 | 0,11 | 0,05 |
| 160,0 | 2,27 | 0,09 | 0,04 | 1,49 | 0,12 | 0,05 | 1,79 | 0,12 | 0,06 | 1,39 | 0,20 | 0,09 |
| 170,0 | 3,07 | 0,47 | 0,21 | 1,28 | 0,14 | 0,06 | 1,33 | 0,32 | 0,15 | 1,16 | 0,24 | 0,11 |
| 180,0 | 2,41 | 0,10 | 0,04 | 1,04 | 0,12 | 0,05 | 1,18 | 0,26 | 0,12 | 1,03 | 0,13 | 0,06 |
| 190,0 | 1,96 | 0,20 | 0,09 | 1,00 | 0,05 | 0,02 | 0,91 | 0,08 | 0,03 | 1,07 | 0,06 | 0,03 |
| 200,0 | 1,53 | 0,28 | 0,12 | 0,88 | 0,12 | 0,05 | 1,03 | 0,06 | 0,03 | 0,79 | 0,16 | 0,07 |
| | 5 | | | 6 | | | 7 | | | 8 | | |
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 1,75 | 0,21 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,98 | 0,09 | 0,04 | 1,68 | 0,18 | 0,09 |
| 130,0 | 2,70 | 0,21 | 0,09 | 0,66 | 0,11 | 0,05 | 2,38 | 0,07 | 0,03 | 2,55 | 0,16 | 0,08 |
| 140,0 | 2,40 | 0,10 | 0,05 | 2,07 | 0,16 | 0,07 | 2,68 | 0,05 | 0,02 | 2,73 | 0,15 | 0,07 |
| 150,0 | 1,81 | 0,04 | 0,02 | 2,29 | 0,16 | 0,07 | 1,56 | 0,13 | 0,06 | 1,76 | 0,16 | 0,08 |
| 160,0 | 1,25 | 0,10 | 0,04 | 1,75 | 0,15 | 0,07 | 1,12 | 0,21 | 0,09 | 1,28 | 0,16 | 0,07 |
| 170,0 | 1,18 | 0,06 | 0,03 | 1,31 | 0,33 | 0,15 | 1,07 | 0,12 | 0,05 | 1,01 | 0,11 | 0,05 |
| 180,0 | 0,96 | 0,20 | 0,09 | 1,02 | 0,17 | 0,08 | 0,82 | 0,11 | 0,05 | 0,91 | 0,26 | 0,11 |
| 190,0 | 0,80 | 0,11 | 0,05 | 0,94 | 0,14 | 0,06 | 0,88 | 0,13 | 0,06 | 0,82 | 0,15 | 0,07 |
| 200,0 | 0,72 | 0,08 | 0,03 | 1,00 | 0,16 | 0,07 | 0,69 | 0,11 | 0,05 | 0,63 | 0,04 | 0,02 |
| | 9 | | | 10 | | | 11 | | | | | |
| T (°C) | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E | | | |
| 120,0 | | | | 1,71 | 0,20 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | | |
| 130,0 | | | | 2,47 | 0,06 | 0,03 | 0,82 | 0,15 | 0,07 | | | |
| 140,0 | | | | 2,35 | 0,19 | 0,08 | 2,34 | 0,10 | 0,04 | | | |
| 150,0 | | | | 1,61 | 0,09 | 0,04 | 1,83 | 0,19 | 0,09 | | | |
| 160,0 | 1,71 | 0,23 | 0,10 | 1,09 | 0,15 | 0,07 | 1,56 | 0,12 | 0,05 | | | |
| 170,0 | 1,32 | 0,13 | 0,06 | 1,01 | 0,09 | 0,04 | 1,17 | 0,18 | 0,08 | | | |
| 180,0 | 1,41 | 0,09 | 0,04 | 0,75 | 0,12 | 0,05 | 0,82 | 0,18 | 0,08 | | | |
| 190,0 | 1,07 | 0,10 | 0,04 | 0,83 | 0,06 | 0,03 | 0,90 | 0,09 | 0,04 | | | |
| 200,0 | 1,11 | 0,11 | 0,05 | 0,62 | 0,07 | 0,03 | 0,83 | 0,16 | 0,07 | | | |

Tabela C. 30 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (120,0-200,0°C) de filmes I com 50% de zPELBD na camada superficial, sem tratamento, com espessura 0,070 mm, desvio padrão e erro associado.

| T (°C) | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | | 5 | | |
|----------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|----------------------|----------|------|
| | $\overline{F_d}$ (N) | σ | E |
| 120,0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 130,0 | 0,59 | 0,07 | 0,04 | 0,74 | 0,06 | 0,03 | 0,55 | 0,06 | 0,03 | 0,87 | 0,06 | 0,03 | 0,68 | 0,04 | 0,02 |
| 140,0 | 1,98 | 0,14 | 0,08 | 1,68 | 0,28 | 0,14 | 1,68 | 0,19 | 0,09 | 1,40 | 0,07 | 0,04 | 1,82 | 0,18 | 0,08 |
| 150,0 | 1,41 | 0,42 | 0,24 | 1,58 | 0,12 | 0,05 | 1,73 | 0,12 | 0,06 | 1,28 | 0,09 | 0,05 | 1,74 | 0,20 | 0,09 |
| 160,0 | 1,38 | 0,17 | 0,08 | 1,31 | 0,14 | 0,06 | 1,51 | 0,15 | 0,07 | 1,18 | 0,08 | 0,04 | 1,40 | 0,09 | 0,04 |
| 170,0 | 1,06 | 0,12 | 0,05 | 0,82 | 0,11 | 0,05 | 1,23 | 0,31 | 0,14 | 0,92 | 0,11 | 0,05 | 1,12 | 0,15 | 0,07 |
| 180,0 | 0,90 | 0,10 | 0,05 | 0,83 | 0,03 | 0,02 | 0,94 | 0,21 | 0,10 | 0,80 | 0,14 | 0,06 | 0,96 | 0,16 | 0,07 |
| 190,0 | 0,75 | 0,11 | 0,05 | 0,81 | 0,18 | 0,08 | 0,94 | 0,16 | 0,07 | 0,81 | 0,09 | 0,04 | 0,86 | 0,11 | 0,05 |
| 200,0 | 0,83 | 0,08 | 0,04 | 0,58 | 0,09 | 0,04 | 0,84 | 0,16 | 0,07 | 0,76 | 0,12 | 0,05 | 0,61 | 0,06 | 0,03 |

Tabela C. 31 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes II com 10% de mPELBD na camada superficial e espessura 0,048 mm e com 30% de mPELBD na camada superficial para as espessuras 0,046, 0,050, 0,052 e 0,070 mm.

| 10% de mPELBD | | 30% de mPELBD | | | | | |
|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|
| 0,048mm | | | 0,046mm | 0,050mm | 0,052mm | | 0,070mm |
| T (°C) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | T (°C) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | T (°C) | $\overline{F_{d1}}$ (N) |
| 120,0 | 0,63 | 120,0 | 0,71 | 0,54 | 0,60 | 160,0 | 1,14 |
| 130,0 | 2,71 | 130,0 | 1,35 | 2,17 | 1,80 | 170,0 | 0,95 |
| 140,0 | 1,61 | 140,0 | 1,22 | 1,34 | 1,52 | 180,0 | 1,02 |
| 150,0 | 0,91 | 150,0 | 0,63 | 1,11 | 1,08 | 190,0 | 0,90 |
| 160,0 | 0,84 | 160,0 | 0,57 | 0,85 | 1,03 | 200,0 | 0,66 |

Tabela C. 32 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes II com 40% de mPELBD, na camada superficial, com espessuras 0,040, 0,050 e 0,054 mm.

| | 0,040mm | | 0,050mm | 0,054mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | $\overline{F_{d2}}$ (N) | $\overline{F_{d1}}$ (N) | $\overline{F_{d1}}$ (N) |
| 120,0 | 0,00 | 1,27 | 0,60 | 0,00 |
| 130,0 | 1,11 | 1,73 | 1,97 | 1,77 |
| 140,0 | 1,75 | 1,24 | 1,53 | 1,96 |
| 150,0 | 1,16 | 0,82 | 1,02 | 1,44 |
| 160,0 | 0,87 | 0,64 | 0,85 | 1,11 |

Tabela C. 33 - Força de rutura do selo quente em função da temperatura (T) em estudos de filmes II com 40% de *mPELBD*, na camada superficial, com espessuras 0,070, 0,075, 0,080, 0,086, 0,097, 0,100, 0,120 e 0,130 mm.

| | 0,070mm | 0,075mm | | 0,080mm | | 0,086mm | 0,097mm | 0,100mm | | 0,120mm | 0,130mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) |
| 160,0 | 1,00 | 1,14 | 1,27 | 1,51 | 1,54 | 1,35 | 1,75 | 0,68 | 2,16 | 2,28 | 0,00 |
| 170,0 | 0,96 | 0,93 | 0,86 | 1,18 | 0,96 | 2,44 | 1,43 | 1,53 | 1,54 | 1,79 | 0,49 |
| 180,0 | 0,91 | 0,82 | 1,13 | 1,09 | 0,89 | 2,65 | 1,12 | 1,97 | 1,19 | 1,65 | 0,74 |
| 190,0 | 0,75 | 0,77 | 0,74 | 0,94 | 0,96 | 1,85 | 0,99 | 2,04 | 1,08 | 1,36 | 1,60 |
| 200,0 | 0,72 | 0,64 | 0,76 | 0,95 | 0,96 | 1,75 | 0,97 | 1,73 | 0,83 | 1,20 | 2,28 |

Tabela C. 34 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes II com 50% de *mPELBD* na camada superficial para as espessuras 0,030, 0,035, 0,045, 0,070, 0,085, 0,090 e 0,098 mm

| | 0,030mm | 0,035mm | | 0,045mm | | 0,070mm | 0,085mm | 0,090mm | | | | 0,098mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d3} (N) | \overline{F}_{d4} (N) | \overline{F}_{d1} (N) |
| 120,0 | 0,00 | 1,68 | 1,55 | 0,00 | 160,0 | 1,45 | 1,53 | 0,71 | 1,13 | 1,78 | 1,89 | 2,13 |
| 130,0 | 1,36 | 2,21 | 2,01 | 0,59 | 170,0 | 1,16 | 1,24 | 1,66 | 2,60 | 1,36 | 1,46 | 1,46 |
| 140,0 | 1,80 | 1,20 | 1,16 | 1,39 | 180,0 | 1,06 | 0,99 | 2,42 | 2,92 | 0,99 | 1,34 | 1,20 |
| 150,0 | 1,32 | 0,74 | 0,75 | 2,05 | 190,0 | 1,12 | 0,97 | 2,08 | 2,13 | 0,98 | 1,27 | 1,14 |
| 160,0 | 0,87 | 0,61 | 0,52 | 1,52 | 200,0 | 0,89 | 0,85 | 1,69 | 1,86 | 0,95 | 1,13 | 1,07 |

Tabela C. 35 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes II com 50% de *mPELBD* na camada superficial para as espessuras 0,100, 0,105, 0,120 e 0,130 mm.

| | 0,100mm | | 0,105mm | | | 0,120mm | | 0,130mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d3} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) |
| 160,0 | 1,67 | 1,63 | 0,74 | 0,61 | 2,27 | 2,49 | 3,08 | 2,33 |
| 170,0 | 1,61 | 1,18 | 1,60 | 1,27 | 1,77 | 2,13 | 2,23 | 2,78 |
| 180,0 | 1,38 | 1,14 | 2,94 | 2,94 | 1,54 | 1,78 | 1,87 | 1,96 |
| 190,0 | 1,27 | 1,13 | 2,44 | 2,92 | 1,21 | 1,33 | 1,40 | 1,76 |
| 200,0 | 1,15 | 0,92 | 1,82 | 2,07 | 1,15 | 1,29 | 1,39 | 1,56 |

Tabela C. 36 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes II com 80% de $mPELBD$ na camada superficial com espessura 0,090 e 0,120 mm.

| | 0,090mm | 0,120mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) |
| 160,0 | 2,25 | 3,29 |
| 170,0 | 2,07 | 2,47 |
| 180,0 | 1,29 | 1,98 |
| 190,0 | 1,08 | 1,51 |
| 200,0 | 1,14 | 1,26 |

Tabela C. 37 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes I com 30% de $zPELBD$ na camada superficial para espessuras 0,040, 0,050, 0,055 e 0,110 mm.

| | 0,040mm | 0,050mm | | 0,055mm | | 0,110mm | |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) |
| 120,0 | 0,00 | 0,61 | 0,00 | 0,00 | 160,0 | 0,00 | 1,75 |
| 130,0 | 1,10 | 1,86 | 0,98 | 1,18 | 170,0 | 0,50 | 1,64 |
| 140,0 | 1,07 | 1,27 | 1,40 | 1,87 | 180,0 | 0,87 | 1,31 |
| 150,0 | 1,10 | 1,01 | 1,30 | 1,65 | 190,0 | 1,80 | 1,29 |
| 160,0 | 0,75 | 0,74 | 1,01 | 1,08 | 200,0 | 2,19 | 1,18 |

Tabela C. 38 - Força de rutura média do selo quente em função da temperatura (T) em estudo de filmes I com 50% de $zPELBD$ na camada superficial para as espessuras 0,030, 0,078, 0,080, 0,090 e 0,110 mm.

| | 0,030mm | | | | 0,078mm | 0,080mm | | 0,090mm | | | 0,110mm |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d3} (N) | T (°C) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d1} (N) | \overline{F}_{d2} (N) | \overline{F}_{d3} (N) | \overline{F}_{d1} (N) |
| 120,0 | 0,91 | 1,31 | 0,84 | 160,0 | 1,47 | 1,54 | 1,63 | 0,63 | 1,33 | 1,54 | 0,00 |
| 130,0 | 1,85 | 1,17 | 1,49 | 170,0 | 1,25 | 1,20 | 1,35 | 1,29 | 1,39 | 1,31 | 0,45 |
| 140,0 | 1,09 | 0,92 | 1,35 | 180,0 | 0,94 | 1,12 | 0,94 | 2,04 | 1,26 | 1,27 | 0,86 |
| 150,0 | 1,00 | 0,50 | 0,69 | 190,0 | 0,81 | 1,02 | 1,00 | 1,99 | 1,06 | 1,03 | 1,64 |
| 160,0 | 0,73 | 0,63 | 0,59 | 200,0 | 0,90 | 0,85 | 0,83 | 1,50 | 0,93 | 1,03 | 2,77 |

Apêndice D – Resultados obtidos

D.1. – Microscopia Eletrônica de Varrimento

Neste apêndice encontram-se apresentados os resultados obtidos para a análise de seis amostras, três de filmes I com 50% de *z*PELBD na camada superficial e os outros três contendo 50% de *m*PELBD (filmes II), com 0,040, 0,050 e 0,060 mm. As imagens apresentadas na **Figura D. 1** são as obtidas para uma voltagem de 4kV e uma amplitude de x1000, que não foram alvo de discussão pois não apresentam diferenças significativas.

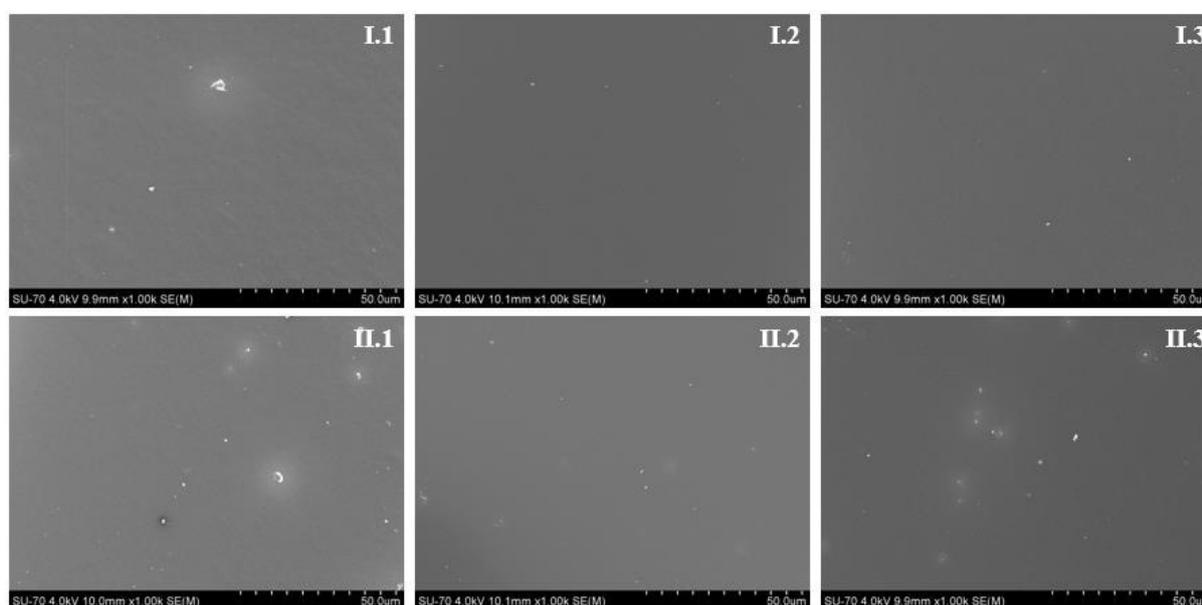


Figura D. 1 - Imagens obtidas em SEM de amostras de filmes de multicamadas contendo, na camada superficial, 50% de PELBD catalisado por Ziegler-Natta (I) ou metaloceno (II) com três espessuras diferentes (1-0,040 mm; 2-0,050 mm e 3-0,060 mm) para uma ampliação de x1000.

De notar que as zonas onde são visíveis manchas claras foram originadas pela tentativa de aumentar a amplitude da análise, mas tal como referido anteriormente, levaram à degradação do filme nessas mesmas regiões. É possível verificar ainda, que não existe uma diferença substancial entre as imagens apresentadas, apenas que a espessuras mais baixas, ambos os filmes (I e II) aparentam ter uma superfície ligeiramente mais rugosa. Mais uma vez, os pontos que surgem poderão ser apenas resíduos do próprio manuseamento das amostras desde o armazenamento à sua preparação para análise.

D.2. – Análise Dinâmica Mecânica

Neste apêndice encontram-se os resultados das réplicas realizadas aos filmes flexíveis analisados por DMA apresentados no ponto 5.5..

Na **Tabela D. 1** são apresentadas as dimensões das amostras de ambos os filmes I e II com 0,050 mm e que integraram a discussão de resultados.

Tabela D. 1 – Características dos provetes analisados por DMA para as quatro amostras de 0,050 mm.

| | II ₁ | II ₂ | I ₃ | I ₄ |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>m</i> PELBD/PEBD | | <i>z</i> PELBD/PEBD | |
| Comprimento (mm) | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Largura (mm) | 5,10 | 6,15 | 5,90 | 5,91 |
| Espessura (mm) | 0,054 | 0,053 | 0,052 | 0,055 |
| E' _{max} (Pa) | 1,82×10 ¹² | 1,53×10 ¹² | 1,63×10 ¹² | 1,54×10 ¹² |
| E' _{min} (Pa) | 3,63×10 ⁶ | 3,07×10 ⁶ | 3,26×10 ⁶ | 3,08×10 ⁶ |

Os dados presentes na **Tabela D. 2** dizem respeito aos provetes das réplicas dos filmes anteriores, com 0,050 mm de espessura e que estão referidos na **Tabela D. 1**.

Tabela D. 2 – Características dos provetes analisados por DMA, para as réplicas das amostras de 0,050 mm.

| | II ₁ | II ₂ | I ₃ | | I ₄ |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>m</i> PELBD/PEBD | | <i>z</i> PELBD/PEBD | | |
| Comprimento (mm) | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Largura (mm) | 5,21 | 6,04 | 5,09 | 4,85 | 5,80 |
| Espessura (mm) | 0,054 | 0,053 | 0,052 | 0,052 | 0,055 |
| E' _{max} (Pa) | 1,78×10 ¹² | 1,56×10 ¹² | 1,89×10 ¹² | 1,98×10 ¹² | 1,57×10 ¹² |
| E' _{min} (Pa) | 3,55×10 ⁶ | 3,12×10 ⁶ | 3,78×10 ⁶ | 3,97×10 ⁶ | 3,13×10 ⁶ |

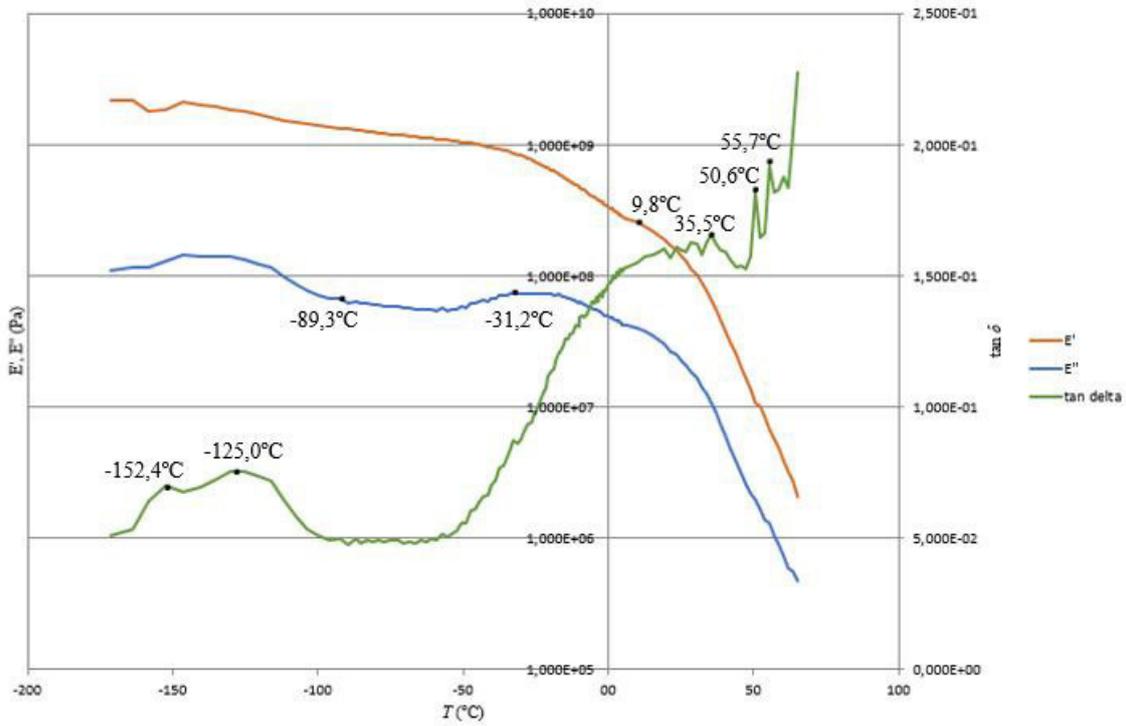


Figura D. 2 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II₁ com 50% de *m*PELBD na camada superficial e 0,050 mm.

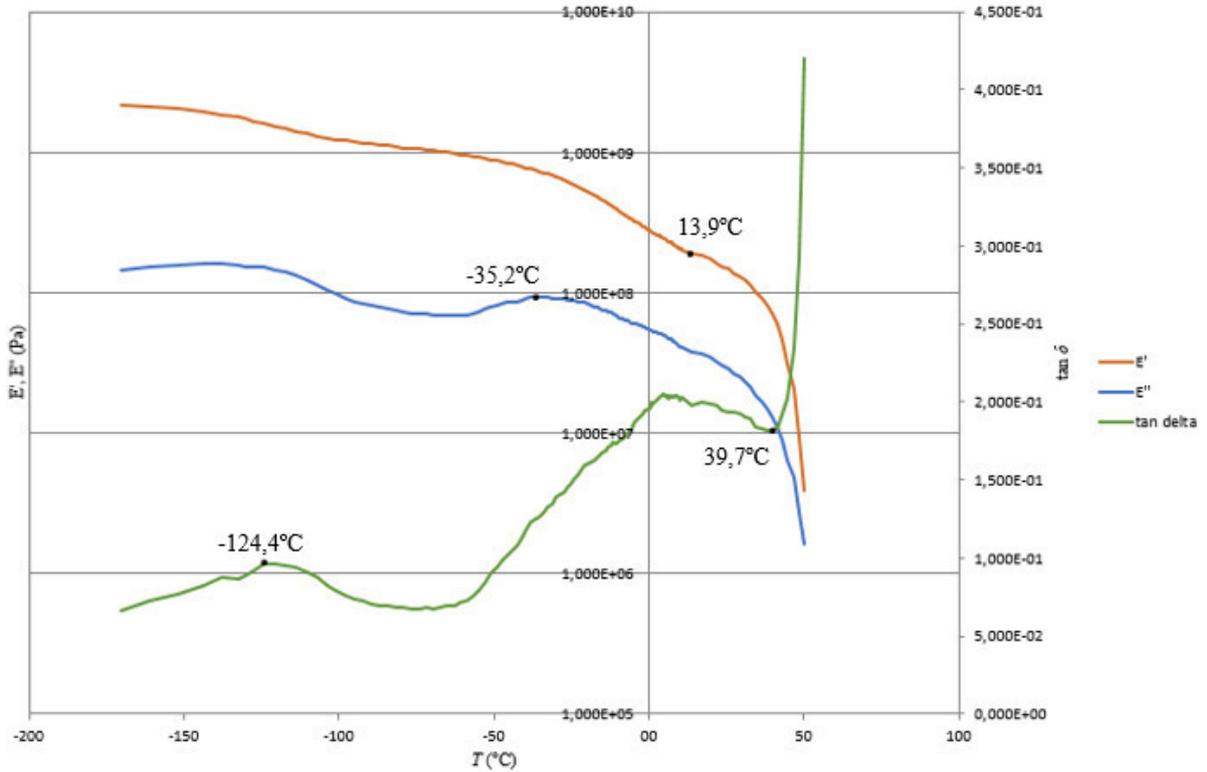


Figura D. 3 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II₂ com 50% de *m*PELBD na camada superficial e 0,050 mm.

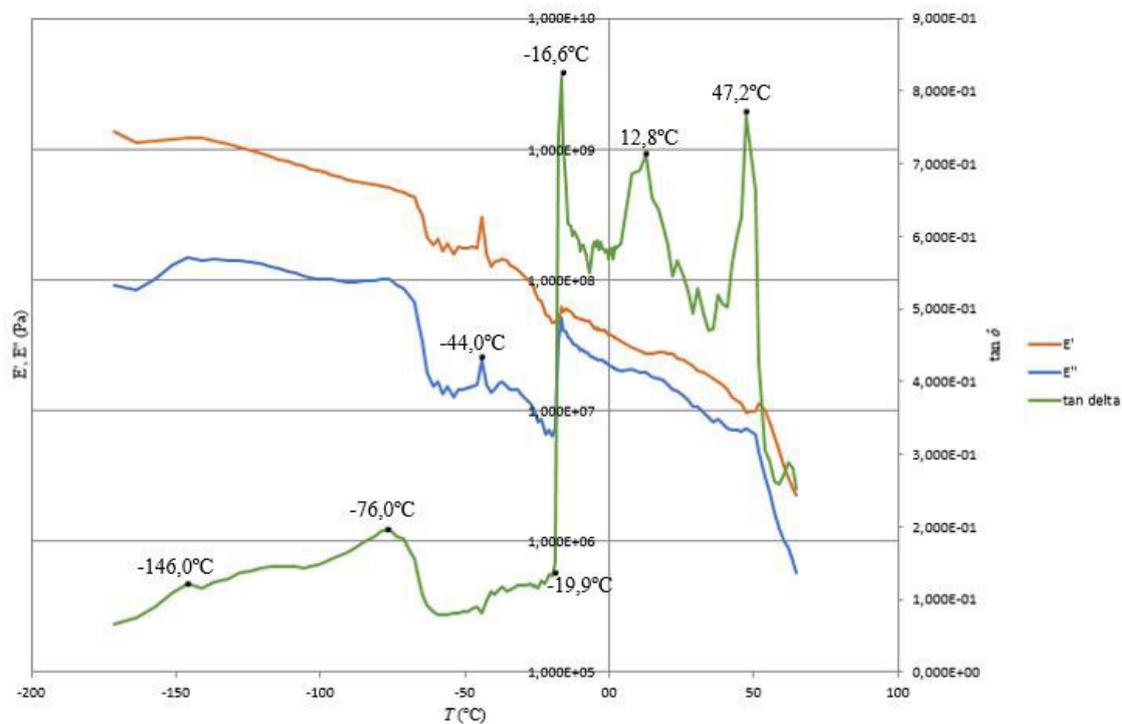


Figura D. 4 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I₃ com 50% de zPELBD na camada superficial e 0,050 mm.

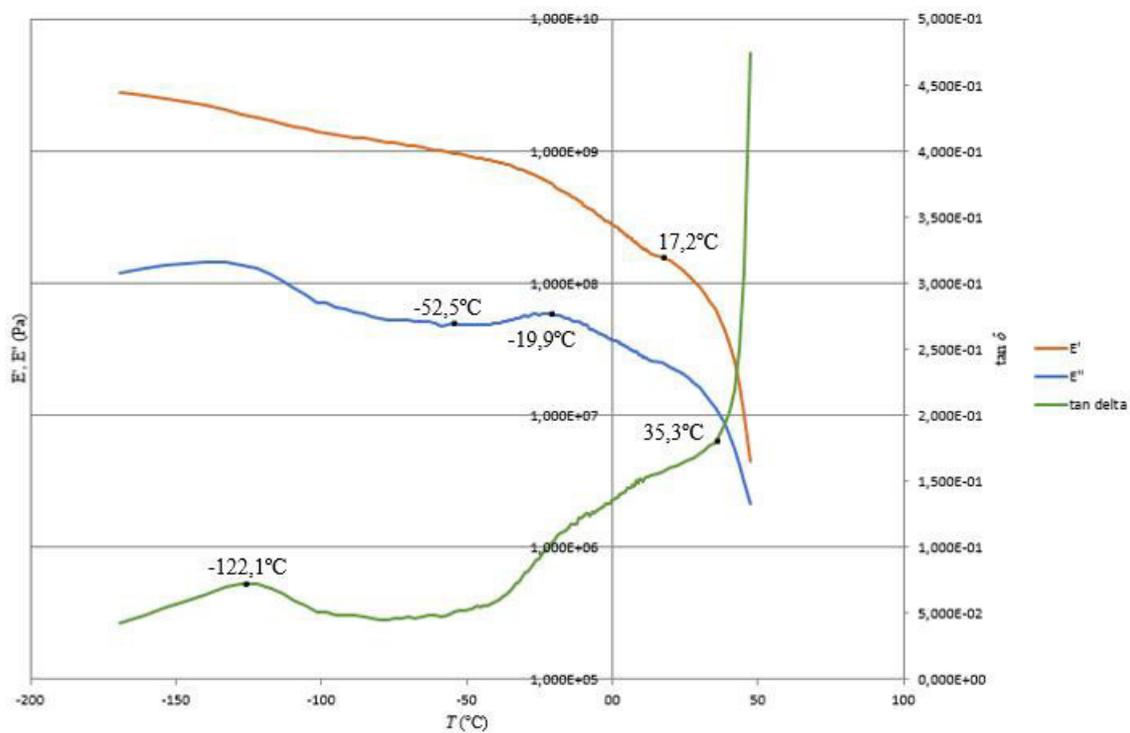


Figura D. 5 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para a réplica do filme flexível I₃ com 50% de zPELBD na camada superficial e 0,050 mm.

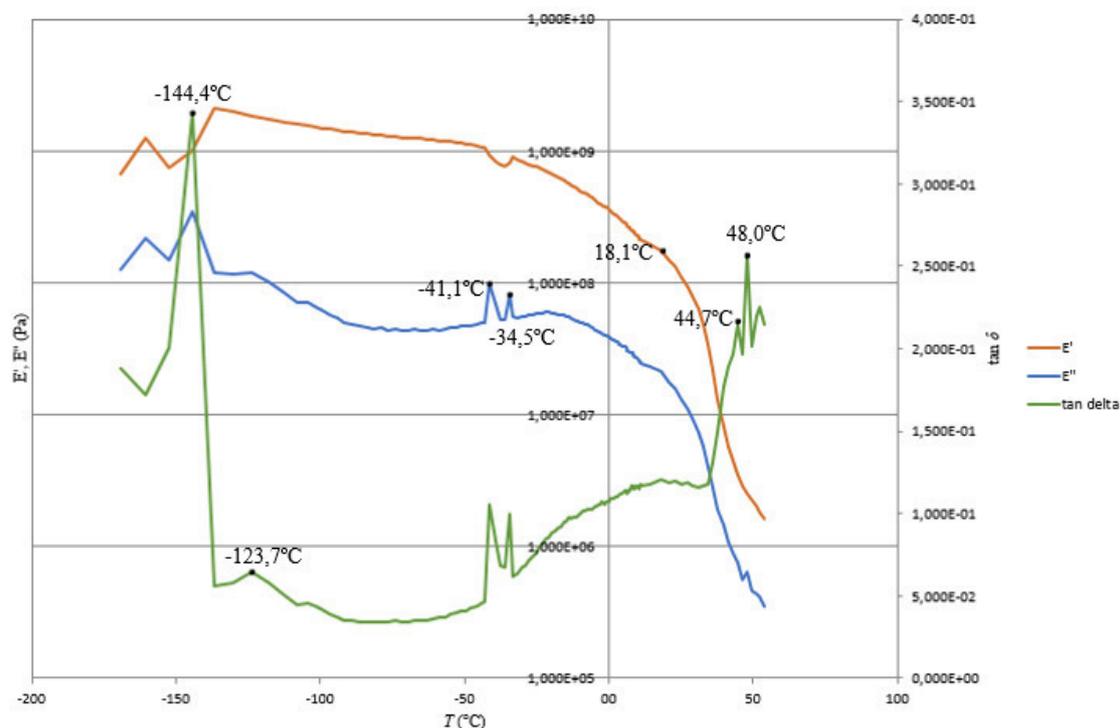


Figura D. 6 - E', E'' e tan δ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I₄ com 50% de zPELBD na camada superficial e 0,050 mm.

Na **Tabela D. 3** podem ser consultadas as condições em que foram realizadas as análises aos filmes flexíveis, de ambos os tipos (I e II) para as espessuras de 0,040 e 0,060 mm.

Tabela D. 3 – Características dos provetes analisados por DMA, para as amostras de filmes flexíveis com 50% de PELBD na camada superficial para as espessuras de 0,040 mm e 0,060 mm.

| | 0,040 mm | | 0,060 mm | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | <i>m</i> PELBD/PEBD | <i>z</i> PELBD/PEBD | <i>m</i> PELBD/PEBD | <i>z</i> PELBD/PEBD |
| Comprimento (mm) | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Largura (mm) | 4,79 | 4,87 | 4,99 | 5,03 |
| Espessura (mm) | 0,044 | 0,047 | 0,060 | 0,060 |
| E' _{max} (Pa) | 2,37×10 ¹² | 2,18×10 ¹² | 1,67×10 ¹² | 1,66×10 ¹² |
| E' _{min} (Pa) | 4,74×10 ⁶ | 4,37×10 ⁶ | 3,34×10 ⁶ | 3,31×10 ⁶ |

Nas **Figuras D. 7 e D. 8** estão apresentados os resultados das análises por DMA realizadas aos filmes contendo 50% de *m*PELBD e 50% de *z*PELBD, respectivamente, para uma espessura de 0,040 mm.

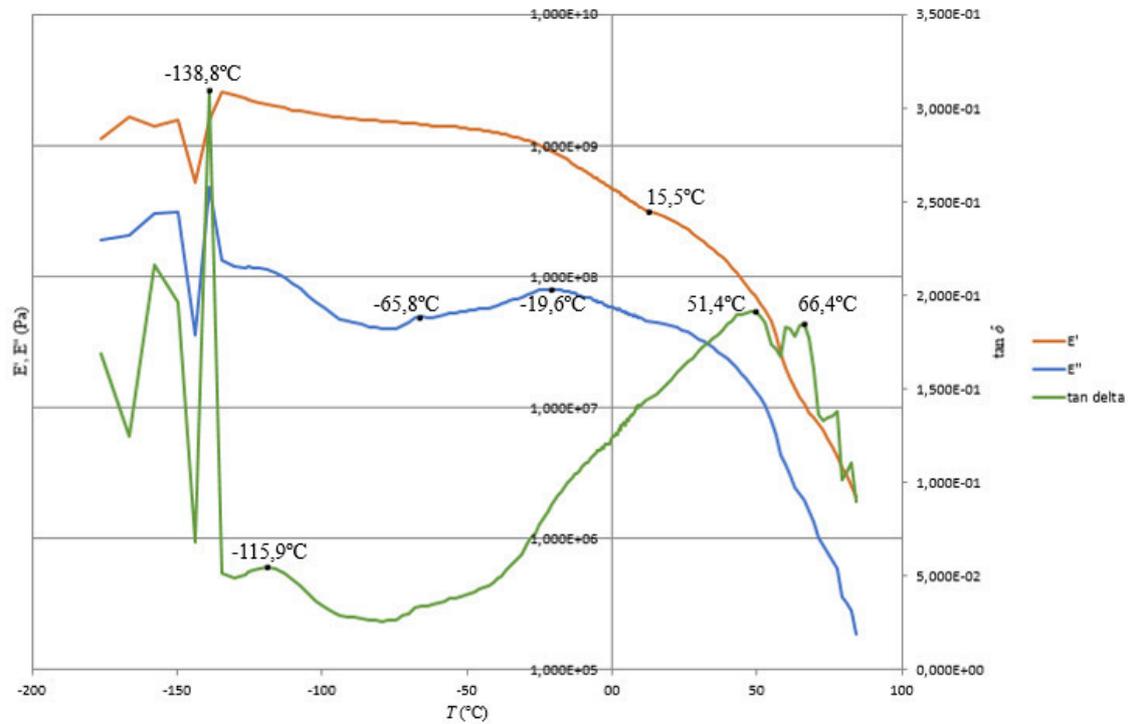


Figura D. 7 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) o filme flexível II com 50% de *m*PELBD na camada superficial e 0,040 mm.

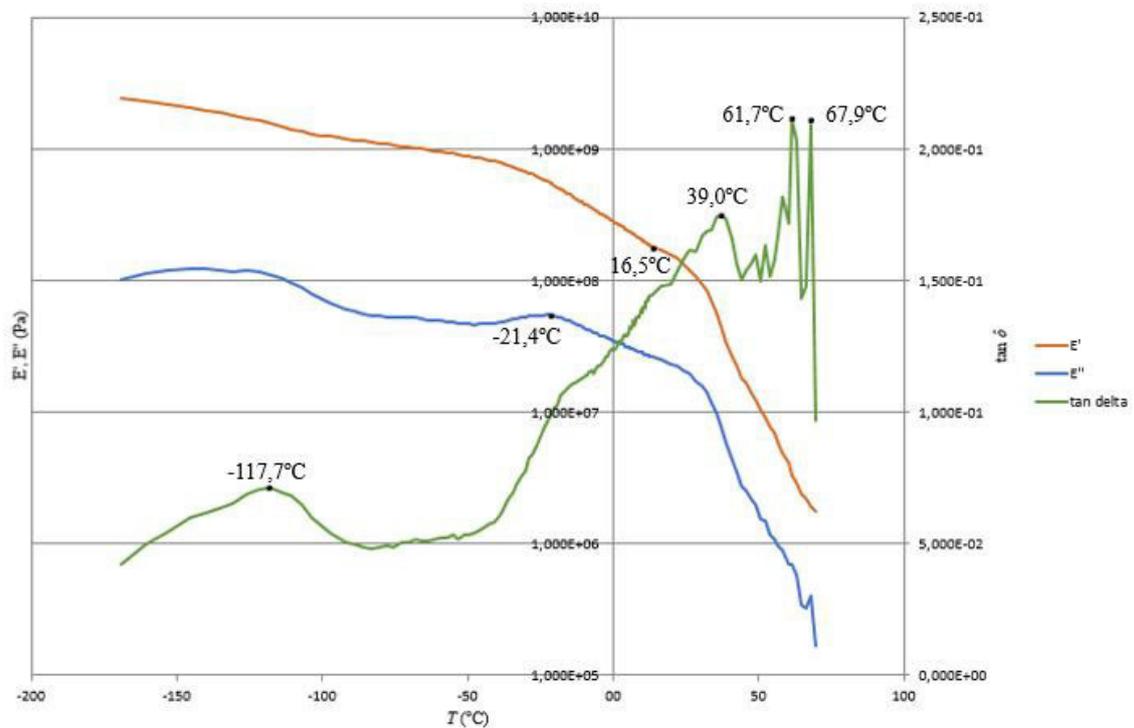


Figura D. 8 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível I com 50% de *z*PELBD na camada superficial e 0,040 mm.

Seguem-se os resultados para as análises por DMA aos filmes com 0,060 mm de espessura. A **Figura D. 9** corresponde ao filme flexível contendo 50% de *m*PELBD e a **Figura D. 10** ao filme com 50% de *z*PELBD, na camada superficial.

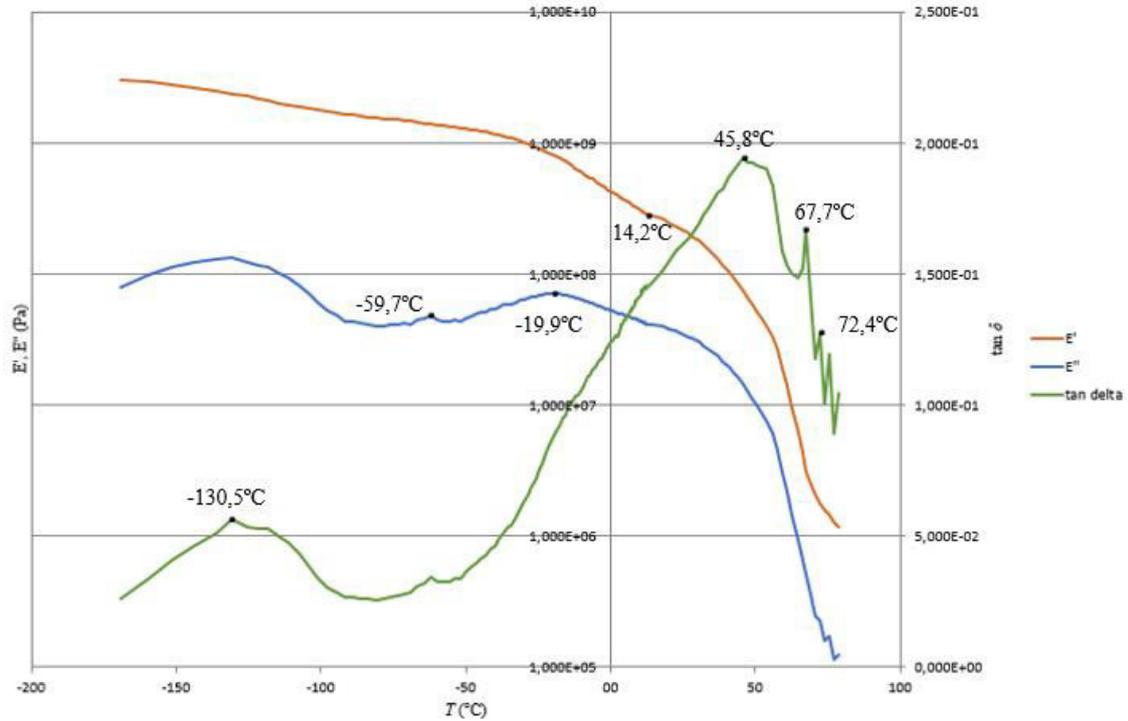


Figura D. 9 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) para o filme flexível II com 50% de *m*PELBD na camada superficial e 0,060 mm.

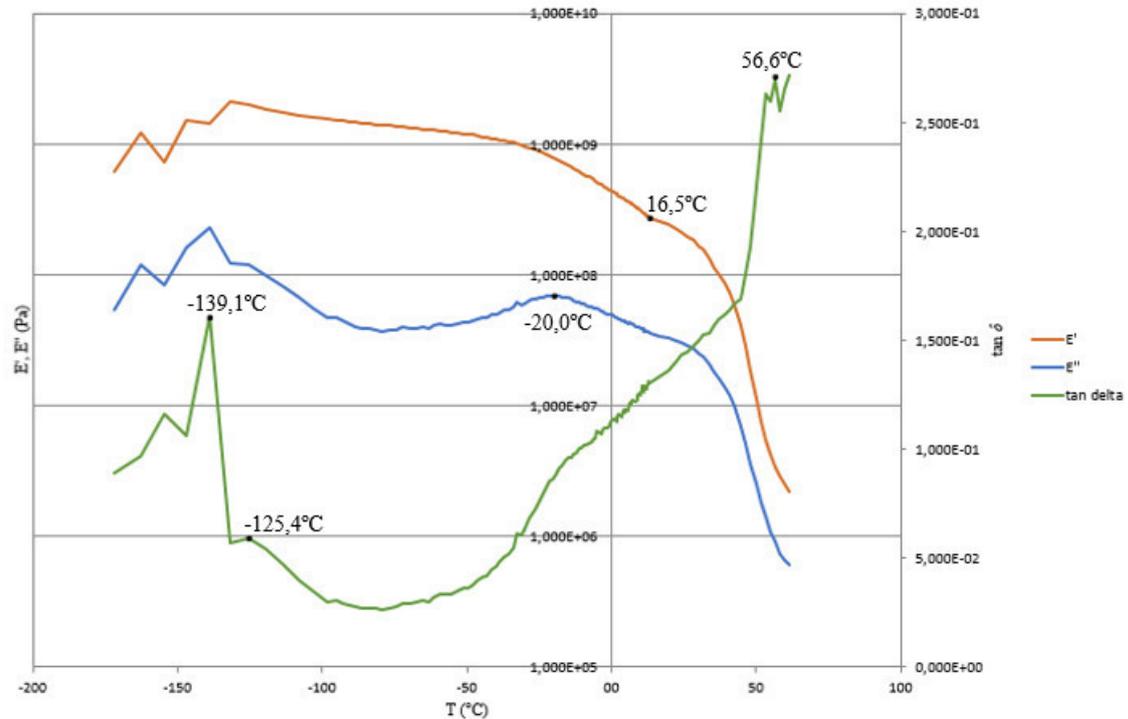


Figura D. 10 - E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura (1,000 Hz) o filme flexível I com 50% de *z*PELBD na camada superficial e 0,060 mm.

Apêndice E – Exemplos de cálculo

E.1. – Cálculos estatísticos realizados

O tratamento estatístico realizado foi feito de igual forma para ambos os ensaios de TR (DL e DT) e HT. É de salientar que nestes cálculos, a força de rutura média do selo quente seria correspondente ou ao alongamento na rutura ou à tensão de rutura. Serão aqui apresentados os exemplos de cálculo estatístico para a amostra número 1 no sentido DL da **Tabela C. 6**. Os valores medidos estão apresentados na **Tabela E. 1**.

Tabela E. 1 - Valores obtidos no ensaio de tração para a amostra número 1 com 50% de mPELBD, no sentido DL.

| Provete | ε (%) | σ_r (MPa) |
|---------|-------------------|------------------|
| 1 | 326,46 | 29,23 |
| 2 | 347,31 | 32,30 |
| 3 | 330,60 | 30,64 |
| 4 | 324,90 | 19,15 |
| 5 | 335,96 | 30,66 |

E.1.1. – Cálculo da média amostral

A média amostral foi calculada recorrendo à função “MÉDIA” disponível no *Excel*. Assim, obteve-se:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{326,46 + 347,31 + 330,60 + 324,90 + 335,96}{5} = 333,05 \%$$

E.2. – Cálculo da força de rutura máxima do selo quente

Através da Equação (12), calculou-se o valor de F_{dmax} , correspondente à T_s , no ensaio de HT dos filmes II com 50% de mPELBD na camada superficial e com espessura de 0,040 mm.

$$F_{dmax} = \frac{2,22 + 2,20 + 2,42 + 2,14}{4} = 2,25 \text{ N}$$

E.2.1. – Cálculo do desvio padrão

Segue-se a demonstração do cálculo do desvio padrão (Equação (10)) da força de rutura máxima do selo quente em Hot-Tack com os valores indicado em **E.2.**.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(2,22 - 2,25)^2 + (2,20 - 2,25)^2 + (2,42 - 2,25)^2 + (2,14 - 2,25)^2}{4}} = 0,10$$

E.2.2. – Cálculo do erro

No cálculo do erro associado utilizou-se a Equação (11). O exemplo a seguir apresentado está no seguimento do ponto **E.2.**.

$$E = \frac{0,10}{\sqrt{4}} = 0,05$$