



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

MODELAMENTO DE EQUAÇÃO PARA DETERMINAR DENSIDADE DE AMOSTRAS DE POLIETILENO A PARTIR DE ÍNDICES DE REFRAÇÃO

Pedro Tonom Martin
00303793

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ruth M. C. Santana

Junho de 2024

AGRADECIMENTOS

Os grandes marcos da vida sempre envolvem pessoas que, de uma forma ou de outra te apoiaram para alcançar essa conquista. O meu diploma de graduação não poderia ser diferente. Por isso, mesmo que seja meu o nome que está escrito nesse diploma, a conquista definitivamente não é só minha.

Sendo assim, agradeço à minha mãe, Marisabel, e ao meu pai, Hildemar, pelo apoio incondicional, pela paciência, pela confiança e pela luta diária para que eu pudesse ter a rara oportunidade de me graduar em uma universidade. Agradeço também ao meu irmão, Luigi, e à minha irmã, Anna, pelas conversas, por me ajudarem a ser uma pessoa melhor e pelo companheirismo que transformaram momentos difíceis, em momentos muito mais leves.

Agradeço aos meus avós, Lauro, Cida, Hamilton e Amália, que, por meio dos ensinamentos, me ajudaram a chegar aonde estou hoje.

Agradeço à minha companheira, Sara, por sempre acreditar em mim, por me fazer companhia em momentos difíceis e por me incentivar a nunca desistir.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante essa jornada, mesmo os que já partiram, que durante esse período, foram tão importantes, fazendo companhia, compartilhando frustrações e também vitórias.

Agradeço ao Luís e à Ana, que acreditaram no meu potencial e me deram a oportunidade de ter uma experiência de estágio insubstituível, que contribuiu, de maneira indescritível à minha formação. Junto deles agradeço à Carol, ao Ferdinas, e ao Jorge pelos ensinamentos durante todo o estágio, e pelo ambiente leve de amizade que tive o privilégio de estar inserido durante essa experiência. Ao Ferdinas e ao Luís, em especial, pela paciência e pela orientação desse trabalho.

Agradeço a todos os professores que se esforçaram para transmitir seu conhecimento de maneira didática, paciente, respeitosa e compreensiva, e também à UFRGS e ao Demat pelo acolhimento e pelo ensino de excelência fornecido durante essa trajetória. Incluso aqui está meu orientador de iniciação, João, que me ajudou a construir um pensamento científico e contribuiu para a construção do meu conhecimento. E, em especial, à minha orientadora, Ruth, que me incentivou em absolutamente todo projeto, toda produção científica e me ensinou tanto com uma didática exemplar.

Enfatizo que cada uma dessas pessoas foi nada menos que essencial para a minha jornada. Sem cada uma delas, minha conquista não teria o mesmo significado, e por isso serei para sempre grato.

RESUMO

A geração de materiais poliméricos e a confiabilidade no processo de produção, da mesma forma que para a manufatura de outros tipos de materiais, envolve o controle de qualidade dos produtos, que por sua vez utiliza de diversos parâmetros para avaliar se os produtos estão dentro das margens de especificação ou não. E para este trabalho, o material usado, o Polietileno, tem a densidade como um desses parâmetros de controle. Entretanto, métodos tradicionais para a aferição de densidade de polímeros como a aferição por Coluna de Gradiente de Densidades ou por Empuxo não são métodos rápidos de análise, esses métodos requerem um longo período de tempo para a execução e ainda assim se apoiam em precisão humana, e assim, como o processo de produção é, normalmente, contínuo, nessa margem de tempo para a aferição um material fora das especificações de qualidade pode ter sido produzido, desperdiçando assim tempo, energia e matéria prima. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo o estudo de um novo método para determinar os valores de densidade de amostras poliméricas (mais especificamente de Polietileno de Alta Densidade) mais rapidamente, baseado na equação de Lorentz – Lorenz e no índice de refração das amostras. O trabalho utilizou da relação já existente entre densidade e índice de refração, proposta pela equação de Lorentz – Lorenz, e com isso, a partir de medidas de índice de refração (que são mais rápidas que os métodos de Coluna de Gradiente de Densidades e Empuxo), foi possível alcançar os valores para densidade das amostras. Para isso, a partir das análises de refratometria, foram desenvolvidos algoritmos em Python para extração de parâmetros de importância dos sinais e também algoritmos para a organização e plotagem dos dados. Assim, foi possível verificar o sentido físico dos dados e validar a coerência da relação em estudo. A partir dos dados coletados, foi possível determinar o índice de refração específico e então construir a equação. Com os resultados da equação em mãos, o trabalho evidenciou que essa relação entre índice de refração e densidade é verdadeira para os materiais avaliados, e considerando que as análises de densidades iniciais sejam feitas com bastante critério, o método pode ser colocado em produção, o que auxiliaria o processo produtivo, evitando, assim, perdas substanciais.

Palavras-chave: Densidade; Índice de Refração; Lorentz – Lorenz; PEAD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de etileno (eteno)	12
Figura 2: Mero repetitivo do PE	13
Figura 3: Exemplos de cadeias poliméricas com ramificações diferentes. Adaptado de [15]	14
Figura 4: Distribuição de massa molecular de polímeros de acordo com catalizador empregado na polimerização. Adaptado de [23]	17
Figura 5: Representação da CGD	19
Figura 6: Esquema de aferição de densidade por Empuxo	21
Figura 7: Esquema Estrutura Refratômetro (a) e Sinal Gerado (b)	22
Figura 8: Representação Lei de Snell (a) e Representação Reflexão Total (b)	23
Figura 9: Fluxograma de Etapas do projeto.....	29
Figura 10: Prensa utilizada para confecção das placas.....	30
Figura 11: Exemplo de corpo de prova para refratometria	30
Figura 12: Metricon 2010/M.....	31
Figura 13: Exemplo de sinal emitido por análise de refratometria	33
Figura 14: Lado esquerdo da equação como função da densidade aferida	35
Figura 15: Comparação de variação entre Densidade Aferida e o Índice de Refração	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistema de Fluidos para diferentes faixas de densidade. Adaptado de [2]	19
Tabela 2: Contagem de Corpos de Prova Analisados por Grade	28
Tabela 3: IRs e densidades aferidos pelo método de empuxo para cada grupo de amostragem.....	34
Tabela 4: Valores de densidade calculados pela equação de Lorentz - Lorenz.....	36
Tabela 5: Graus de cristalinidade de grades de acordo com densidade aferida e densidade de Lorentz - Lorenz.....	37
Tabela 6: Comparação de valores de densidade aferidos experimentalmente com os calculados	38

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

a	<i>Massa da amostra em ar</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
b	<i>Massa do suporte da amostra</i>
CGD	Coluna de Gradiente de Densidades
CP	Corpo de Prova
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HC	Hidrocarboneto
IR	Índice de Refração
n	<i>Índice de Refração</i>
n_p	<i>Índice de Refração do Prisma</i>
PE	<i>Polietileno</i>
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEMD	<i>Polietileno de Media Densidade</i>
r	<i>Índice de Refração específico</i>
SC	<i>Semicristalino</i>
w	<i>Massa da amostra somada a massa do suporte da amostra</i>
Xc	<i>Grau de Cristalinidade</i>
ZN	Ziegler – Natta
θ	<i>Ângulo de Abertura</i>
θ_c	<i>Angulo Crítico de Abertura</i>
ρ	<i>Densidade da amostra</i>
ρ_a	<i>Densidade da Fase Amorfa</i>
ρ_c	<i>Densidade da Fase Cristalina</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
2.1. OBJETIVO GERAL.....	11
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	12
3.1. POLIOLEFINAS	12
3.2. POLIETILENO (PE).....	13
3.2.1 <i>Cristalinidade X Densidade no PE</i>	14
3.3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	16
3.4. POLIMERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DE CATALISADORES EM PEAD	16
3.5. AFERIÇÃO DE DENSIDADE.....	18
3.5.1. <i>Densidade Por Coluna De Gradiente De Densidades (CGD)</i>	18
3.5.2. <i>Densidade Por Empuxo</i>	20
3.6. REFRACTOMETRIA	21
3.6.1. <i>Relação IR E Densidade</i>	23
3.7. ANÁLISE DE DADOS COM CÓDIGOS	24
3.7.1. <i>Python</i>	24
3.7.2. <i>NumPy</i>	25
3.7.3. <i>Pandas</i>	25
3.7.4. <i>SciPy</i>	26
3.7.5. <i>Matplotlib</i>	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. MATERIAIS	27
4.1.1. <i>Polietileno De Alta Densidade</i>	27
4.2. METODOLOGIA.....	28
4.2.1. <i>Prensagem Térmica</i>	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1 <i>Refractometria</i>	30
4.3.2. <i>Densidade Por Empuxo</i>	31
4.4. DADOS	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. ÍNDICE DE REFRAÇÃO	33
5.2. EQUAÇÃO DE LORENTZ – LORENZ.....	35
5.3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS.....	37
6. CONCLUSÕES	42
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

Na síntese de polímeros, diversos são os parâmetros usados para controlar a qualidade do polímero produzido: parâmetros de síntese em reatores, parâmetros de processamento em máquinas como extrusoras, assim como muitos outros parâmetros em outras etapas do processo produtivo. Esse extenso número de parâmetros é justificado pelo grande número de composições poliméricas (*grades*) que são disponibilizadas atualmente [1], cada um desses *grades* fornecem propriedades diferentes, sendo cada um mais adequado para uma aplicação específica.

Para verificar se os parâmetros de síntese/processamento foram corretamente definidos, uma amostra do polímero produzido é separada e direcionada a estudos. Nessa etapa a amostra é submetida a uma série de análises a fim de que as propriedades da amostra sejam determinadas. Diversas são as propriedades que podem ser usadas para averiguar se a amostra se encontra dentro das especificações esperadas, algumas são: composição química final da amostra, densidade, resistência ao impacto, índice de refração, massa molecular, dentre outras [1]. No entanto, para esse trabalho, as propriedades de índice de refração e densidade serão as principais.

Na planta industrial onde esse trabalho foi conduzido, e para o tipo de polímero utilizado para esse trabalho (Polietileno de alta densidade (PEAD) em diversos *grades*) uma das propriedades mais importantes para o controle de qualidade do produto é a densidade, entretanto, o método utilizado para aferir a densidade da amostra de PEAD atualmente é baseado em coluna de gradiente de densidade e no método de aferição de densidade por empuxo, seguindo as normas ASTM D 1505 [2] e ASTM D 792 [3] respectivamente, e por isso como esses métodos requerem uma quantia considerável de tempo para sua execução [4], um lote em produção que eventualmente esteja com

alguma especificação fora do requerido pode ter sua produção interrompida de maneira tardia, gerando desperdícios de matéria prima, de energia, de tempo de trabalho de integrantes da planta fabril, e assim, pensando em uma escala macro, também gerando impacto ambiental por conta desses eventuais desperdícios.

Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo propor um método diferente de análise, visando aumentar a praticidade e velocidade do processo de aferição da densidade, e assim, com um resultado rápido, um potencial produto fora das especificações terá sua produção interrompida mais rapidamente, melhorando a eficiência do processo produtivo e também melhorando a replicabilidade dos resultados. É importante enfatizar que esse novo método não tem como objetivo substituir os métodos atuais, uma vez que os métodos atuais são os métodos confiados para a emissão de certificado final de propriedades do produto, dito isso, o novo método tem por fim auxiliar o controle de qualidade da produção e dar direcionamentos mais ágeis ao processo produtivo, para que ao final o produto tenha seu certificado emitido pelos métodos tradicionais.

Ao observar o ambiente dinâmico fabril, é fácil identificar que a praticidade e agilidade são essenciais, a agilidade para resultados mais rápidos a fim de cumprir com os benefícios citados acima, e a praticidade para democratizar o acesso ao resultado, ou seja, o método deverá ser, preferencialmente simples, para que a maior parte dos colaboradores possam ter acesso e assim consultar resultados mais rapidamente, sem a necessidade de intermediários que possivelmente atrasariam o processo.

Desse modo, o método trabalhado tem como mecanismo central usar da relação entre a densidade e o índice de refração de amostras poliméricas, de maneira que, utilizando da equação de Lorentz – Lorenz [5], seja construída uma equação determinística onde a variável de entrada é o índice

de refração da amostra, e o resultado da equação é a densidade da amostra. Contudo, é importante enfatizar que esse método se apoia parcialmente no conhecimento prévio do valor de densidade de algumas amostras iniciais, para que o índice de refração específico seja definido (pela equação de Lorentz – Lorenz), e então a partir do conhecimento do índice de refração específico conhecido para aquele tipo de polímero é possível enfim determinar a densidade da amostra utilizando da mesma equação.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudo de uma metodologia determinística em forma de equação para a determinação de densidade de amostras de polietileno, de forma a gerar um método suporte para a aferição de densidade no controle de qualidade das amostras que visa por fim um ganho significativo no tempo de determinação da densidade de amostras poliméricas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Correlacionar dados de análises de refratometria das amostras em questão com os dados relativos a densidades dessas amostras (coletados via coluna de gradiente de densidades e por empuxo).
- II. Tratamento dos dados e montagem de correlações utilizando da linguagem de programação Python (e bibliotecas relativas).
- III. Aplicar a equação determinística tendo como base a equação de Lorentz – Lorenz e avaliar confiabilidade dos resultados.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Este capítulo tem como objetivo abordar e discorrer sobre os conceitos, métodos e materiais em que esse trabalho se baseou. Sendo assim, serão tratados temas como polímeros (em especial o polietileno de alta densidade, PEAD) e seu processo de síntese; métodos de caracterização relevantes para esse projeto; Modelos de cálculos usados para determinar características de interesse no material; e princípios de computação como candidatos a melhoria do processo.

3.1. POLIOLEFINAS

Quando se menciona um polímero quase sempre é uma poliolefina que está sendo mencionada, isso porque os polímeros mais populares são poliolefinas, que por definição são aqueles polimerizados a partir de olefinas [6] (ou alcenos) que por sua vez são definidas como moléculas insaturadas com pelo menos uma ligação dupla entre carbonos [6], como é o caso do etileno, ou eteno (Figura 1), que é a molécula de olefina mais simples.

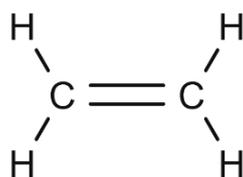


Figura 1: Molécula de etileno (eteno)

As olefinas têm como principal matéria prima o petróleo [7], que após sua extração passa por um processo de decomposição (ou seja, visa a redução do tamanho molecular) como a pirólise, para que seja gerado um subproduto, a nafta, que então passa pelo processo de “*Steam Cracking*”,

método esse que se baseia no uso de calor e vapor para reduzir ainda mais o tamanho molecular da, agora nafta, e gerar olefinas [7].

Assim, em posse de olefinas, é possível polimerizá-las para produção de diversos polímeros, sendo alguns deles: Polietileno, Polipropileno, Polibutadieno, Poliestireno [8], dentre vários outros. Cada um desses polímeros apresenta propriedades diferentes, e por isso possuem diferentes aplicações, no entanto, neste trabalho o polímero estudado foi o Polietileno, e por isso será o foco do próximo tópico.

3.2. POLIETILENO (PE)

Devido a sua versatilidade, polietileno é o polímero mais produzido no mundo, tendo atingido a marca de mais de 100 Megatoneladas de produção global em 2021 [9]. Essa popularidade é justificada pela variedade de aplicações onde o polietileno pode ser empregado, algumas são aplicações do dia a dia como sacolas plásticas [10] outras de engenharia como manufatura de instrumentos médicos [11] ou até na produção de tubos para armazenar amostras [12] (instrumentos para análise).

O PE é um hidrocarboneto (HC) semicristalino (SC) [13] onde o *mero* repetitivo provém do eteno [14] (Figura 2), formando uma molécula de fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o número de meros repetidos para a formação da molécula [15].

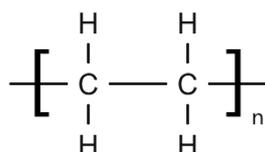


Figura 2: Mero repetitivo do PE

Ainda que o PE tenha uma composição simples, isso não quer dizer que sua estrutura seja obrigatoriamente simples também. A bem da verdade, na maioria das vezes sua estrutura é simples, composta por cadeias compridas de unidades repetitivas seguidas umas das outras em uma mesma e única direção, o chamado PE Linear. Mas o PE pode também assumir outras formas com ramificações na cadeia (Figura 3), influenciando diretamente em algumas propriedades do material [15], como a densidade e cristalinidade [16].

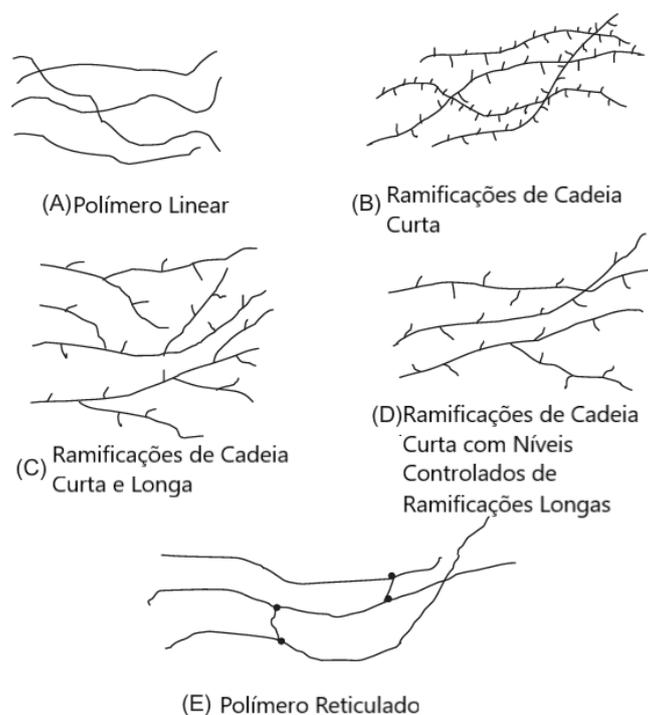


Figura 3: Exemplos de cadeias poliméricas com ramificações diferentes. Adaptado de [15]

3.2.1 CRISTALINIDADE X DENSIDADE NO PE

Polímeros semicristalinos, como é o caso do PE [13], possuem uma fração de suas moléculas ordenadas de maneira repetitiva e regulares (que é o que define uma região cristalina) e outra região com suas moléculas emaranhadas sem nenhuma regularidade (região amorfa) [17], assim, é fácil inferir que na região cristalina o espaço é mais bem aproveitado, o contato entre as moléculas é mais próximo e por consequência há mais massa em

um menor volume, dessa forma, gerando um aumento de densidade. E o contrário é verdade para regiões amorfas, onde há uma redução da densidade. Essa relação tanto é verdade, que é possível calcular o grau de cristalinidade de amostras a partir de suas densidades segundo a Equação (1) [18]:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c} \right) \times 100 \quad 1$$

Onde: X_c é o grau de cristalinidade

ρ_c é a densidade da fase cristalina

ρ_a é a densidade da fase amorfa

ρ é a densidade da amostra

Assim, existe uma relação íntima entre ramificações de cadeias com densidade e cristalinidade [15], quando o polímero contém majoritariamente ramificações de cadeia curta, irá ter uma maior fração de região cristalina e por consequência maior densidade [13][14][19], além disso, a cristalinidade também é importante fator nas propriedades óticas do polímero [13], característica essa que será importante para esse trabalho na etapa de refratometria.

Assim, uma das classificações mais comuns encontradas para descrever os polímeros são aquelas baseadas na densidade do material, como: Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polietileno de Média Densidade (PEMD), Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e até classificações indicando o nível de ramificações presentes no polímero, como: Polietileno Linear de Baixa Densidade (PEBDL) por exemplo.

Como já mencionado, para esse trabalho o PE de interesse é o PEAD, e por isso, os outros tipos de PE não terão descrições detalhadas. E ainda além dessas classificações, a junção dessas características apresentadas (cristalinidade, densidade, ramificações) mais outras características não

tratadas aqui, geram um *grade*, que é um subdefinição do material, e diz respeito a ajustes finos nas propriedades majoritárias daquele polímero. Inclusive, existem grades que são produzidos para apenas uma aplicação para aquele tipo de material.

3.3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Dentre todos os polietilenos, o PEAD é o mais utilizado devido a sua versatilidade, e por consequência, o mais produzido [20]. Com densidade a partir de 0,95 até 0,97 g/cm³ é um PE com baixa quantidade de ramificações por cadeia (por isso é considerado linear) que é justamente o que possibilita sua cristalinidade elevada e com isso sua alta densidade.

Por conta da sua cristalinidade elevada possui boas propriedades de barreira e uma resistência a tração considerável (além da sua atoxicidade [21]), as quais o torna adequado a aplicações em embalagens rígidas e flexíveis, como são as sacolas plásticas por exemplo, que estarão submetidas a esforços constantemente. Além disso, o PEAD também é aplicado na manufatura de garrafas, normalmente feitas por extrusão-sopro, onde adquire um tom esbranquiçado e boa flexibilidade, bastante aplicados em recipientes de detergente e sucos, por exemplo [22].

3.4. POLIMERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DE CATALISADORES EM PEAD

A produção do PE linear conhecido atualmente se iniciou pela descoberta de que moléculas de etileno poderiam se unir em cadeias na presença de alguns metais de transição como catalizadores e em baixas pressões na década de 50 [20]. Dentre os principais tipos de catalizadores, estão os catalizadores tipo Ziegler – Natta (ZN), Phillips e Metalocenos, onde cada um deles irá gerar características diferentes para o polímero final.

- Ziegler – Natta: catalisadores amplamente utilizados na indústria baseados em cloreto de titânio; consegue polimerizar materiais com baixa polidispersão (M_w/M_n) na faixa de 3,5 até 6.
- Phillips: catalizadores também bastante empregados baseados em óxido de cromo; produzem polidispersão mais alta, na faixa de 4 até 100.
- Metalocenos: vem ganhando visibilidade devido a estreita faixa de polidispersão e grande controle pela reação de polimerização que esses tipos de catalizadores possibilitam.

Assim, é possível separar esses três tipos de catalizadores em faixa de polidispersão do polímero final (Figura 4), faixa essa que afeta dramaticamente as propriedades do produto [20][23].

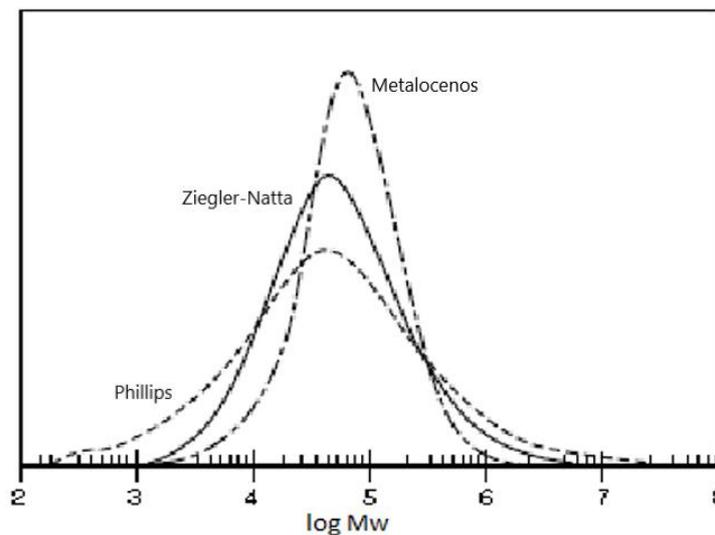


Figura 4: Distribuição de massa molecular de polímeros de acordo com catalizador empregado na polimerização. Adaptado de [23]

Além dos catalizadores, os processos de polimerização também podem variar, para PEAD existem três principais processos para polimerização em baixas pressões: Polimerização em solução ocorre em

meio líquido onde um solvente solubiliza o polímero; Polimerização em suspensão (*slurry*) ocorre também em meio líquido, mas diferente do primeiro caso aqui o polímero não se dissolve no diluente (normalmente um diluente HC) permanecendo em suspensão no meio; Polimerização em fase gás ocorre em leito fluidizado onde é utilizado gás inerte para fluidização [23]. Para as amostras usadas nesse trabalho, o processo de polimerização utilizado foi o Slurry.

3.5. AFERIÇÃO DE DENSIDADE

Como já mencionado anteriormente, a densidade é uma propriedade de essencial importância quando se trata de controle de qualidade de materiais poliméricos, em especial para polímeros SC, porque a densidade (que está diretamente relacionada a cristalinidade) afeta dramaticamente diversas propriedades do polímero. Assim, propriedades como: permeabilidade [24], propriedades mecânicas [25] e até propriedades relacionadas a isolamento elétrico [26] são facilmente associadas a densidade dos polímeros.

Visto isso, para esse trabalho, a densidade inicialmente poderia ser aferida de duas maneiras diferentes: Baseado em coluna de gradiente de densidades [2] e baseado em empuxo da amostra [3].

3.5.1. DENSIDADE POR COLUNA DE GRADIENTE DE DENSIDADES (CGD)

O método baseado em coluna de gradiente de densidade, diferente do segundo método (empuxo da amostra), tem como foco a comparação direta da amostra com padrões de densidade conhecida em um meio específico. Para isso, uma coluna graduada é preenchida com uma mistura de fluidos (varia de acordo com a densidade do material a ser definido; Tabela 1) e pequenos padrões de vidro (preferencialmente esféricos) de densidade conhecida são dispostas dentro dessa coluna de maneira que fiquem

igualmente distribuídas e compreendam toda a faixa de densidade da coluna, formando um gradiente de densidade.

Com isso, ao se dispor a amostra dentro da coluna, é possível aferir a densidade das amostras comparando-a com os padrões dentro da coluna. Também existem outros cuidados nesse método, como o controle da temperatura do sistema, por exemplo [2].

Tabela 1: Sistema de Fluidos para diferentes faixas de densidade. Adaptado de [2]

Mistura de Fluidos	Intervalo de Densidade (g/cm ³)
Metanol – Álcool Benzílico	0,80 – 0,92
Isopropanol - Água	0,79 – 1,00
Isopropanol – Dietilenoglicol	0,79 – 1,11
Etanol – Tetracloreto de Carbono	0,79 – 1,59
Tolueno – Tetracloreto de Carbono	0,87 – 1,59
Água – Brometo de Sódio	1,00 – 1,41
Água – Nitrato de Cálcio	1,00 – 1,60
Tetracloreto de Carbono – Dibrometo de Trietileno	1,60 – 1,99
Dibrometo de Trietileno – Brometo de Etileno	1,99 – 2,18
Brometo de Etileno - Bromofórmio	2,18 – 2,89

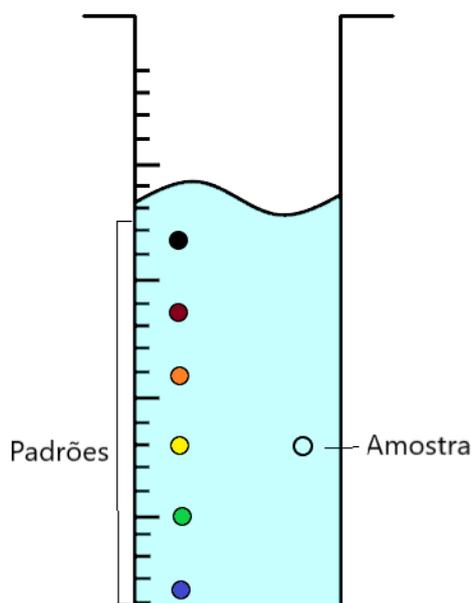


Figura 5: Representação da CGD

3.5.2. DENSIDADE POR EMPUXO

Esse segundo método de aferição de densidade se baseia no empuxo gerado por uma amostra submersa em um líquido para que então sua densidade seja calculada. Assim, primeiramente a massa da amostra é aferida em ar, depois a massa aparente é aferida quando a amostra está submersa no líquido, com ou sem a ajuda de um aparato afundador (ou seja, com a força do empuxo descontando da massa), e com esses dois dados a densidade da amostra é calculada por:

$$\rho = \frac{a}{a + w - b} \quad 2$$

Onde: ρ é a densidade da amostra

a é massa da amostra em ar

w é a massa do conjunto amostra + afundador (suporte onde a amostra é colocada) imersos em água

b é a massa do afundador imerso em água

Essa equação funciona para o ensaio baseado em água, quando se é utilizado um outro líquido que não é a água, a equação recebe um parâmetro a mais:

$$\rho = \frac{a \cdot d}{a + w - b} \quad 3$$

Onde d é a densidade do meio em que a amostra foi submersa, e os outros parâmetros permanecem iguais [3].

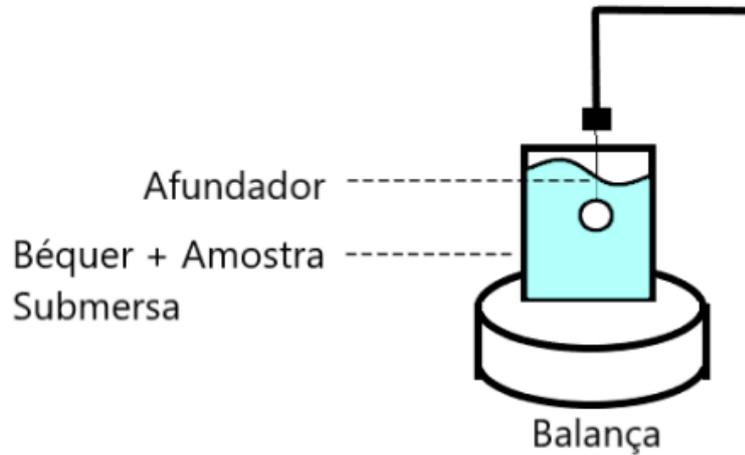


Figura 6: Esquema de aferição de densidade por Empuxo

3.6. REFRACTOMETRIA

O ensaio de refratometria tem por fim definir o Índice de Refração (IR) de uma amostra, que por sua vez pode ser um parâmetro suporte no estudo de materiais para aplicações ópticas [27] que precisam de um controle fino em suas propriedades ópticas, pode também ajudar outras análises a superar interferências geradas por impurezas em amostras [28], ou até ser alicerce para futuros estudos sobre o olho humano [29]. No entanto, para esse trabalho, o IR será utilizado para definir a densidade das amostras de PEAD em questão [5].

Para se calcular o índice de refração de alguma amostra, é utilizado um equipamento espectroscópico que normalmente é composto basicamente por um emissor de um feixe de luz; um prisma de índice de refração (n_p) conhecido que tem a função de direcionar o feixe de luz para a amostra e depois para o detector; um detector de luz; e uma cabeça acopladora onde a amostra é inserida (Figura 7 - a).

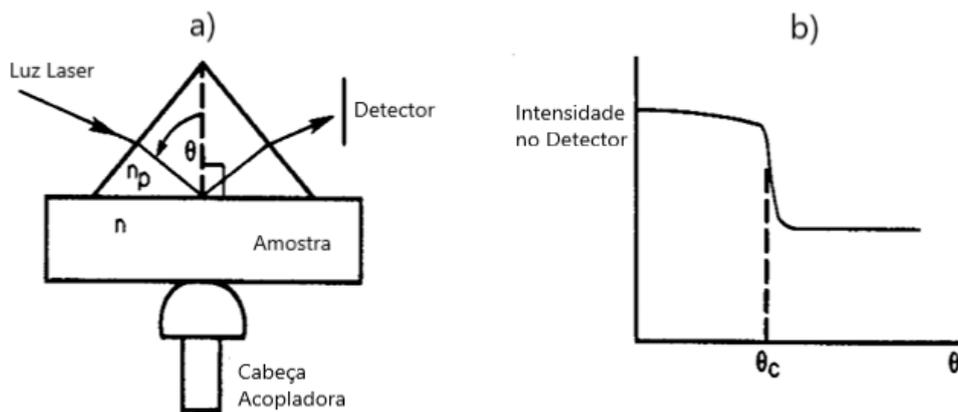


Figura 7: Esquema Estrutura Refratômetro (a) e Sinal Gerado (b)

Dessa forma, a disposição dos componentes do refratômetro é feita de maneira que a cabeça acopladora permita um contato íntimo entre o prisma e a amostra, de maneira que não haja espaço entre eles. Assim, o feixe de luz teoricamente transita apenas entre dois meios, e por isso é viável aplicar a lei de Snell (Equação 4):

$$n_1 \cdot \text{sen } \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen } \theta_2 \quad 4$$

O funcionamento do refratômetro é baseado na redução gradual do ângulo de abertura (θ) do feixe de luz, esse feixe ultrapassa o prisma, atinge a amostra, reflete de volta para o prisma, por onde sai e atinge um detector. Ocorre que existe um ângulo de incidência específico, chamado de ângulo crítico (θ_c) a partir do qual todo o feixe de luz que atinge a amostra, é 100% refletido internamente pela amostra [30], de maneira que há uma queda abrupta na intensidade de detecção pelo refratômetro (Figura 7 - b). Com isso, é correto considerar o ângulo de retorno do feixe como 90° , e sabendo que $\text{sen } 90^\circ$ tem o valor de 1, a equação pode ter a forma:

$$n = n_p \cdot \text{sen } \theta_c \quad 5$$

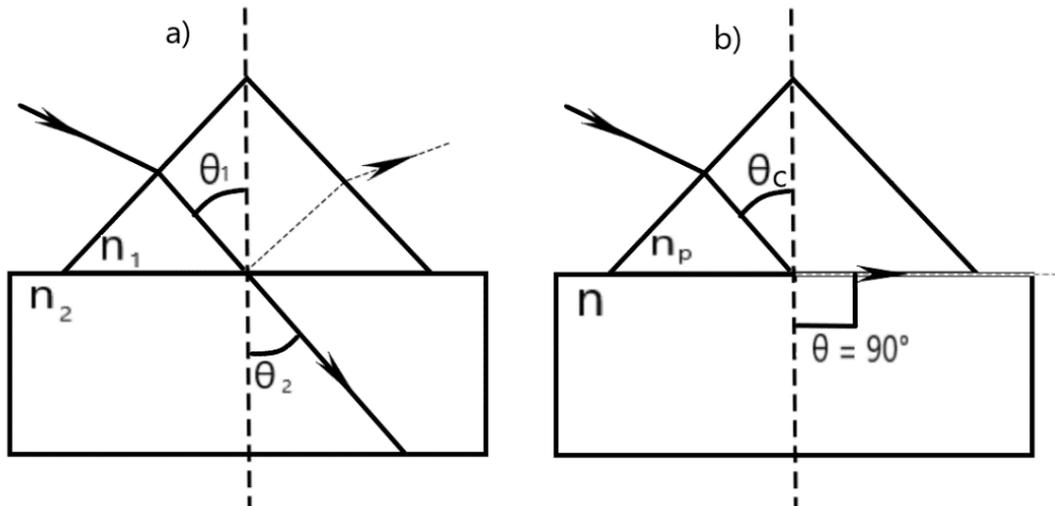


Figura 8: Representação Lei de Snell (a) e Representação Reflexão Total (b)

Dessa forma, ao identificar θ_c (Figura 7 - b), é fácil alcançar o valor do n da amostra, uma vez que já é conhecido o n_p do prisma.

3.6.1. RELAÇÃO IR E DENSIDADE

Como já foi mencionado que a relação entre índice de refração e a densidade de um material compartilham diversos papéis quando se fala de polímeros, não seria surpresa que é possível relacionar de maneira quantificável essas duas propriedades. Fato é que já existe uma equação, a chamada equação de Lorentz – Lorenz (Equação 6) [5] que correlaciona essas duas propriedades (sua dedução está disponível na respectiva referência).

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \left(\frac{1}{\rho}\right) = r \quad 6$$

Onde: n é o índice de refração da amostra

ρ é a densidade da amostra

r é o índice de refração específico para aquele material

Dessa forma, primeiramente é necessário definir o índice de refração específico a fim de gerar uma equação viável para determinar a densidade por IR. Para isso, métodos suporte são necessários, métodos como os

mencionados anteriormente (CGD e por Empuxo) são os métodos normalmente utilizados. Também é importante enfatizar que o índice de refração específico é o mesmo para materiais relativamente parecidos, assim, para o PEAD há um índice de refração específico, mas para o PEBD, por exemplo, há outro.

Com isso, em posse de todos esses parâmetros necessários, é possível determinar a densidade de um material com base em seu índice de refração.

3.7. ANÁLISE DE DADOS COM CÓDIGOS

Conforme o uso de computadores e o uso de automatização de análises e tarefas aumentou, a geração de dados, e por consequência seu acúmulo, se tornaram um efeito cotidiano em diversas áreas do conhecimento e das indústrias. Ocorre que cada vez mais volumes gigantescos de dados são gerados e programas usados normalmente para o tratamento e manipulação desses dados, como o Microsoft Excel, passam a ser muito básicos e muitas vezes limitantes para as operações que o usuário deseja. Uma opção para suprir essa demanda é o uso de linguagens de programação para a análise e tratamento desses dados, ou até tarefas mais complexas como o desenvolvimento de redes neurais para previsão de resultados menos tangíveis a lógica humana.

Dentre as linguagens mais famosas para esse tipo de tarefa está Python, e, para este projeto, de forma a acompanhar o avanço na área de tratamento de dados, estudar novas possibilidades e por conta da flexibilidade quanto ao tratamento de dados, a principal ferramenta utilizada para tarefas de análise, tratamento, equacionamento e previsão de dados foi a linguagem Python.

3.7.1. PYTHON

Python é uma linguagem de programação de livre uso bastante popular em diversas áreas do conhecimento, isso porque é uma linguagem de simples aprendizado e muito utilizada para temas que são bastante atuais, como na análise e manipulação de dados (em diversos campos, desde neurociência [31] até na análise de espectros de FTIR [32]) e também no desenvolvimento de redes neurais [33].

Python teve sua primeira versão publicada em 1991, mas vem experimentando um aumento expressivo em seus usuários, especialmente nos últimos anos, quando a quantidade de dados gerados passou a ser enorme.

Um dos principais recursos do Python, ainda sobre tratamento de dados, são as diversas bibliotecas disponíveis para realizar as mais diversas operações em diversos tipos de arquivos, fornecendo ao usuário uma altíssima liberdade para o tratamento, análise, visualização e manipulação de seus dados. Quando o usuário alcança um certo nível de conhecimento da linguagem e suas bibliotecas, operações laboriosas em softwares comuns (como Excel) passam a ser feitas em questão de minutos com poucas linhas de código. Para esse trabalho, algumas bibliotecas foram utilizadas, todas bastante consolidadas e conhecidas.

3.7.2. NUMPY

Talvez a biblioteca mais conhecida do python quando se trata de equações e computação numérica. Foi implementada na linguagem C, por isso é uma biblioteca que garante velocidade em suas performances, contrabalançando um dos pontos negativos do Python (sua baixa velocidade de processamento) [34].

3.7.3. PANDAS

Outra biblioteca bastante difundida, normalmente utilizada para manipulação e organização de grupos de dados, os chamados “Dataframes”. Pandas é uma das bibliotecas que permitem a manipulação de um grupo grande de dados com bastante praticidade [35].

3.7.4. SCIPY

Biblioteca utilizada para a manipulação de séries e sinais em Python. Apesar de sinais não serem nada além de grupos de dados, ou seja, poderiam ser manipulados com Pandas, SciPy possui funções específicas para tratamento de sinais que o Pandas não dispõe, como a identificação de picos, reduzir o ruído no sinal, dentre outras várias funções [36].

3.7.5. MATPLOTLIB

Matplotlib é a biblioteca mais conhecida em Python quando se refere de visualização de dados. Apesar de diversas outras bibliotecas também bastantes completas (como Seaborn e Plotly por exemplo), Matplotlib irá ser a utilizada para este trabalho [37].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Os PEADs utilizados para esse estudo são *grades* comerciais de PEAD bastante consolidados no mercado, que, por razões de segredo comercial não terão sua produtora divulgada.

Os PEADs foram coletados em *grades* diferentes e em lotes diferentes, isso é, para um mesmo *grade* irão existir mais de um lote, de forma que a variabilidade natural na densidade das amostras seja contemplada.

Para diferenciar os diferentes PEADs, eles serão referidos como seus *grades*: *Grade 1 (G1)*, *Grade 2 (G2)*, e assim sucessivamente.

Diferentes *grades* para diferentes aplicações foram escolhidos propositalmente para variação no resultado, inclusive os *grades* utilizados são bastante específicos nas aplicações para as quais são propostos. Por exemplo o *grade G1* é especificamente desenvolvido para a conformação por extrusão sopro, tendo boa resistência a “*stress cracking*” e dessa foram sendo ótimo para aplicação em embalagens de cosméticos, por exemplo. Enquanto os *grades G4* e *G8* foram desenvolvidos para aplicação em extrusão de filme, tendo larga distribuição de massa molar sendo indicados para confecção de sacolas plásticas.

Na totalidade dez *grades* foram efetivamente utilizados para o estudo, cada *grade* com números diferentes de lotes disponíveis, totalizando 32 corpos de prova. E para a análise os valores utilizados foram as médias dos valores para cada *grade*, de maneira que o interesse esteja direcionado as propriedades dos *grades*, e não dos lotes que compõe esse *grade*. Na Tabela 2 estão apresentados os dados relativos a números de amostras.

Tabela 2: Contagem de Corpos de Prova Analisados por Grade

GRADE	Nº DE LOTES (TOTAL: 32)
G1	6
G2	3
G3	2
G4	7
G5	2
G6	1
G7	1
G8	6
G9	3
G10	1

4.2. METODOLOGIA

Partindo do PEAD, o projeto visava a obtenção de placas finas de PEAD para a execução da refratometria, para isso as amostras foram prensadas termicamente. Após a obtenção dessas placas, corpos de prova foram cortadas no formato adequado para o ensaio de refratometria e submetidos a esse ensaio. Ao mesmo tempo, os corpos de prova também foram submetidos a análise de densidade para a aferição dessa propriedade. Após isso, com os dados extraídos, esses dados foram tratados e foi dado seguimento para a aplicação da equação de Lorentz – Lorenz (Figura 9).

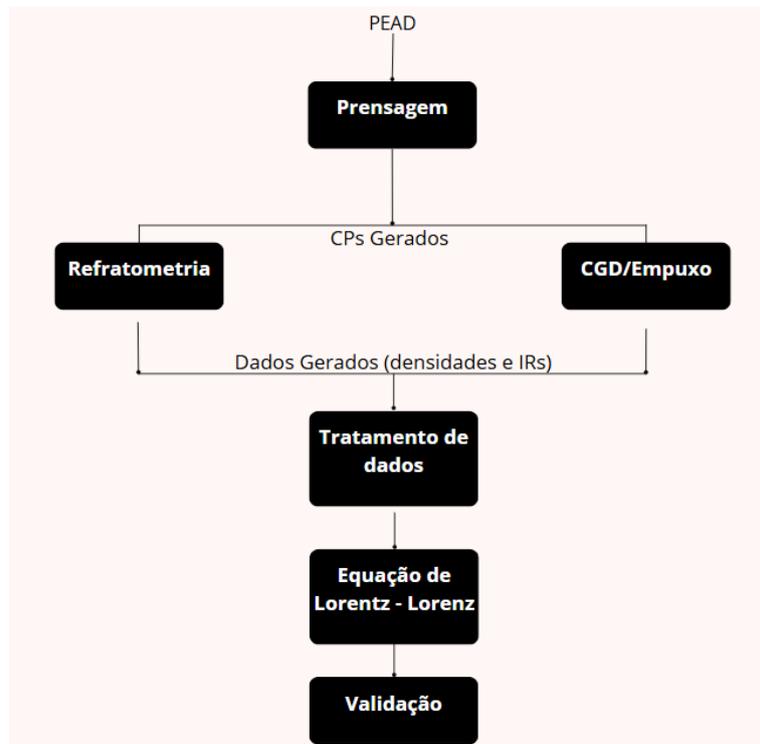


Figura 9: Fluxograma de Etapas do projeto

4.2.1. PRENSAGEM TÉRMICA

A prensagem foi a etapa utilizada para a preparação da amostra. Para isso os pellets de PEAD foram inseridos em uma prensa Marconi MA98/A (Figura 10) sob aquecimento em 190 °C e prensagem de 30 segundos, executada duas vezes, com resfriamento em temperatura ambiente com taxa de resfriamento de $15 \pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$ e de maneira que a espessura das placas fossem de aproximadamente 0,3mm, as placas foram acondicionadas em uma sala de ambiente controlado em $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10\%$ de umidade relativa por no mínimo 40h. E então em posse das amostras prensadas, as placas foram prensadas com uma matriz cortante para a confecção dos corpos de prova (CP) padronizados de cada amostra. Cada CP (Figura 11) teve dimensões de 30mm por 6mm com espessura de 0,3mm que é a espessura das placas prensadas. É importante que as placas não sejam

espessas demais pois espessura em excesso prejudicaria a passagem do feixe de luz na análise de refratometria.



Figura 10: Prensa utilizada para confecção das placas



Figura 11: Exemplo de corpo de prova para refratometria

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 REFRATOMETRIA

Para a análise de refratometria os CP's foram diretamente inseridos no refratômetro e com isso a análise iniciada. O refratômetro utilizado foi um Metricon 2010/M (Figura 12), e o software que conecta o equipamento com um computador para extração de dados é exclusivo da Metricon. Para cada amostra, no mínimo dez leituras foram feitas.

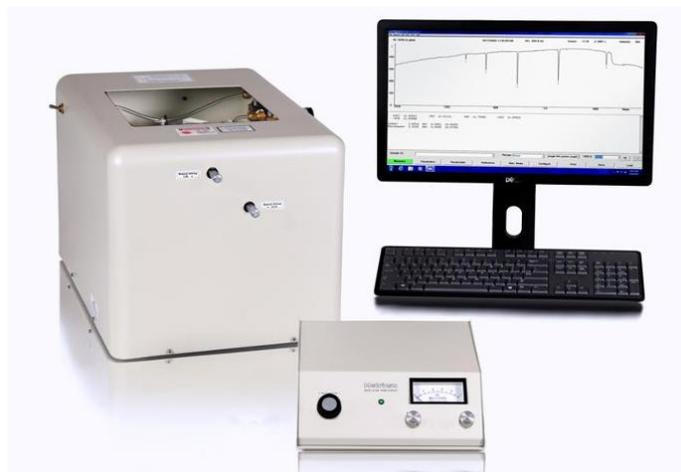


Figura 12: MetriCon 2010/M

4.3.2. DENSIDADE POR EMPUXO

Os instrumentos foram montados e operados como a literatura determina [3]. Para a densidade por empuxo uma balança de deslocamento de líquido modelo Toyo Seiki Densimetry H foi utilizada, um gancho com agulha para fixação do CP, água em $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e cada amostra deve ficar submersa por no mínimo 7,5 minutos antes da medida de massa deslocada

4.4. DADOS

Após as análises, os dados foram coletados em forma de dados não tratados, sob a extensão “.csv”. Com isso, um algoritmo de Python (na versão 3.12) foi desenvolvido no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE – Integrated Development Environment) Visual Studio Code, com bibliotecas nativas para a automação do resumo desses dados em apenas um documento.

Com esse único documento com os dados de todos CPs prontos, um algoritmos utilizando Pandas (versão 2.2.2) foi desenvolvido para a limpeza e a manipulação dos dados. Nessa etapa novas colunas foram criadas a partir da manipulação algébrica e união de outras colunas, e também os dados foram agrupados com base nos seus *grades*.

De posse dos dados organizados, a biblioteca NumPy (versão 1.26.4) foi utilizada junto da Scipy (versão 1.31.1) para os cálculos e modelamento da equação de Lorentz – Lorenz, de maneira que a partir disso foi possível obter o valor de r para esse grupo de amostras, e com isso os valores das densidades calculadas pela equação.

E por fim, com os resultados prontos, a biblioteca Matplotlib (versão 3.9.1) foi utilizada para a plotagem e visualização dos dados, de forma que as relações entre os valores e variáveis fossem mais facilmente identificados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Para determinar o valor de IR de uma amostra, ao iniciar a análise no refratômetro o sinal emitido permanece aproximadamente constante até uma inclinação abrupta em certo ponto, isso quando a intensidade do sinal está relacionada com a angulação de abertura do emissor do feixe de luz (ou angulação do feixe de luz). Quando a angulação atingir o ângulo crítico, já mencionado na seção 3, o sinal irá ter uma queda abrupta (tal comportamento pode ser observado na Figura 13 a seguir). Além disso, como a intensidade é plotada normalmente em função da angulação do feixe de luz dissidente, é possível transformar os valores angulares em IR por meio da lei de Snell (Equação 4), assim, quando o índice apresentar uma queda abrupta, é possível obter diretamente o valor de IR da amostra (Figura 13).

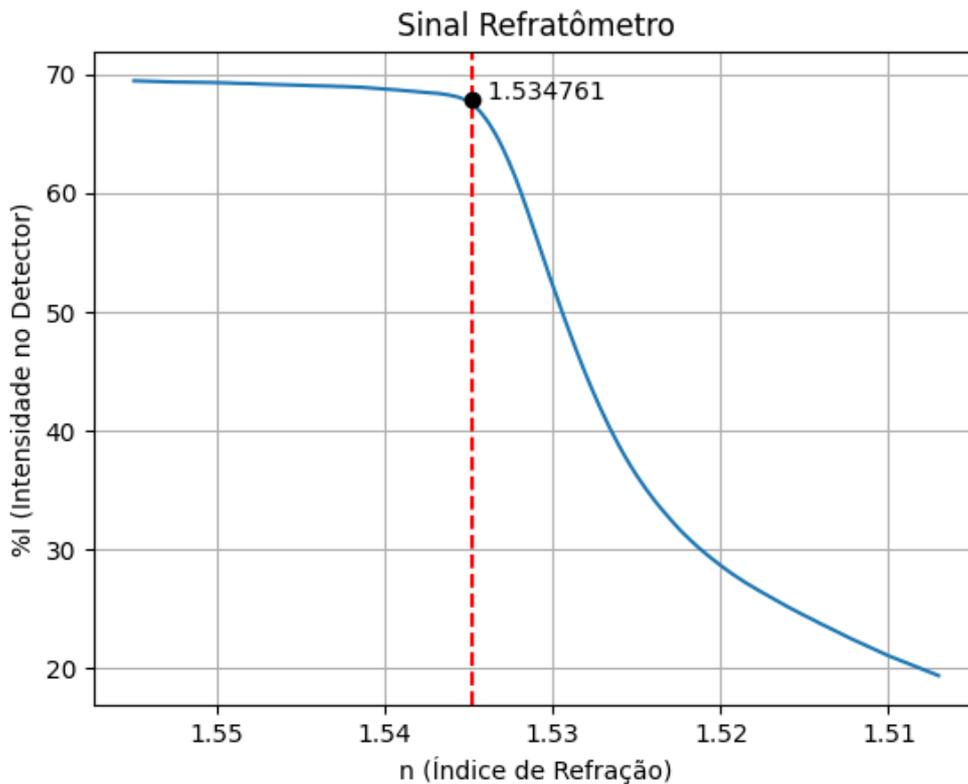


Figura 13: Exemplo de sinal emitido por análise de refratometria

Assim, analisando a Figura 13 é possível verificar que para essa amostra, o valor onde a Intensidade do sinal inicia a ter perdas significativas é quando n da amostra é referente a 1,5348, e por isso esse é o IR dessa amostra.

Para isso, um algoritmo de automação foi implementado em Python para plotagem e detecção de pontos de interesse nos dados, que, para o caso do sinal de intensidade de luz no refratômetro, o critério para definir o ponto que define a queda de luz foi a curvatura do sinal, assim, o ponto em que a curvatura era a maior, foi definido como o ângulo crítico. Dessa forma, tendo submetido todos os resultados de refratometria nesse algoritmo, foram encontrados os valores de IR para cada uma das amostras.

Tabela 3: IRs e densidades aferidos pelo método de empuxo para cada grupo de amostragem

GRADE	IR	ρ MÉDIA AFERIDA PARA CADA GRADE (g/cm³)
G1	1,5340	0,9545
G2	1,5348	0,9570
G3	1,5378	0,9615
G4	1,5324	0,9520
G5	1,5278	0,9500
G6	1,5323	0,9530
G7	1,5324	0,9510
G8	1,5327	0,9522
G9	1,5321	0,9540
G10	1,5307	0,9520
MÉDIA	1,5327	0,9537
DESVIO PADRÃO	0,0025	0,0032

É importante reforçar que os valores em Tabela 3 representam a média dos valores de IR e densidade para cada grupo de amostras, uma vez que a maioria dos grupos de *grades* teve mais de um valor por lote, o valor final considera uma média dos valores de cada lote para um mesmo *grade* (amostra).

5.2. EQUAÇÃO DE LORENTZ – LORENZ

Assim, de posse dos valores de IR e de densidade aferida (Tabela 3) para cada grupo de amostragem, é possível relacionar os dados para o cálculo dos parâmetros para a equação de Lorentz – Lorenz (Equação 6). Relembrando a equação, existem dois parâmetros de entrada (n da amostra e ρ da amostra), onde seu produto nos fornece o índice de refração específico. Dessa forma, foram alcançados todos os parâmetros necessários para encontrar o índice de refração específico e definir a equação para o tipo de material usado, no caso o PEAD.

Na Figura 14 o lado esquerdo da equação foi plotado como função da densidade aferida pelo método tradicional para cada amostra, e visualizando o gráfico é fácil perceber a relação linear entre os parâmetros, além disso, pela equação de Lorentz – Lorenz a inclinação dessa reta indicaria o Índice de Refração Específico que, nesse caso nos dá o valor de $n = 0,3362$. Também é possível reparar que ao redor da linha de plotagem há uma região escurecida.

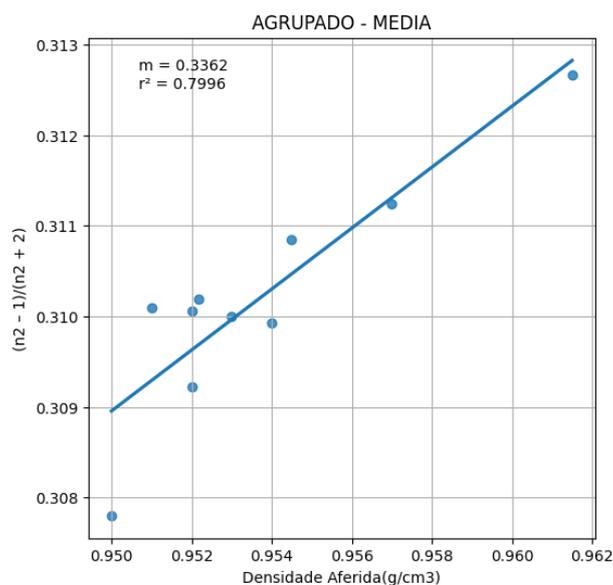


Figura 14: Lado esquerdo da equação como função da densidade aferida

Assim, com o índice de refração específico em mãos, é possível ter a equação de Lorentz – Lorenz definida:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right)\left(\frac{1}{\rho}\right) = 0,3362$$

Dessa maneira, passa a ser simples alcançar o valor de densidade de uma amostra apenas a partir do seu índice de refração.

Os resultados dessa equação podem ser vistos na Tabela 4, onde pode ser percebida, inicialmente, uma diferença considerável quando os valores de densidade aferida são comparados com os valores das densidades calculadas por Lorentz – Lorenz. Tal diferença vai ser discutida em mais detalhes na seção seguinte.

Tabela 4: Valores de densidade calculados pela equação de Lorentz - Lorenz

GRADE	IR	ρ LORENTZ – LORENZ (g/cm³)
G1	1,5340	0,9246
G2	1,5348	0,9258
G3	1,5378	0,9300
G4	1,5324	0,9222
G5	1,5278	0,9155
G6	1,5323	0,9221
G7	1,5324	0,9223
G8	1,5327	0,9226
G9	1,5321	0,9218
G10	1,5307	0,9198

E além dos valores de densidade e IR, para uma maior margem de comparação foram calculados os graus de cristalinidade para cada um desses grades (Tabela 5) com a Equação 1. Para esse cálculo é necessário, além da densidade da amostra de interesse, a densidade teórica de um PE totalmente cristalino e de um PE totalmente amorfo (neste caso, as densidades de interesse para o PE são: $\rho_c = 1,003 \frac{g}{cm^3}$ e $\rho_a = 0,850 \frac{g}{cm^3}$ [38]).

Tabela 5: Graus de cristalinidade de grades de acordo com densidade aferida e densidade de Lorentz - Lorentz

GRADE	ρ MÉDIA AFERIDA PARA CADA GRADE (g/cm³)	Xc PARA ρ AFERIDA (%)	ρ LORENTZ – LORENTZ (g/cm³)	Xc PARA ρ LORENTZ – LORENTZ (%)
G1	0,9545	71,78	0,9246	52,88
G2	0,9570	73,30	0,9258	53,64
G3	0,9615	76,02	0,9300	56,38
G4	0,9520	70,24	0,9222	51,34
G5	0,9500	69,00	0,9155	46,92
G6	0,9530	70,85	0,9221	51,24
G7	0,9510	69,62	0,9223	51,41
G8	0,9522	70,34	0,9226	51,61
G9	0,9540	71,46	0,9218	51,09
G10	0,9520	70,24	0,9198	49,71
MÉDIA	0,9537	71,233	0,9226	51,516
DESVIO PADRÃO	0,0032	1,9498	0,0036	2,3369

5.3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS

Na Tabela 6 é possível analisar o comportamento da equação em comparação com a aferição de densidade para lotes específicos dos grades. É possível verificar um desvio de aproximadamente 0,03 da densidade aferida em relação aos valores calculado (que representam aproximadamente 3% do valor aferido de densidade). A influência desse desvio pode, a princípio, não parecer muito relevante, já que se encontra na segunda casa decimal, no entanto, ao avaliar a Tabela 5, é perceptível que esse pequeno desvio tem forte influência na cristalinidade final da amostra (na casa de 20% de diferença), o que por consequência influencia drasticamente nas propriedades do material.

Tabela 6: Comparação de valores de densidade aferidos experimentalmente com os calculados

AMOSTRA	ρ AFERIDA (g/cm ³)	ρ LORENTZ – LORENZ (g/cm ³)	DIFERENÇA ABSOLUTA
G1L3	0,9550	0,9252	0,0298
G2L2	0,9580	0,9252	0,0328
G3L2	0,9610	0,9301	0,0309
G4L5	0,9520	0,9236	0,0284
G5L2	0,9480	0,9148	0,0332
G6L1	0,9530	0,9221	0,0309
G7L1	0,9510	0,9223	0,0286
G8L3	0,9520	0,9238	0,0282
G9L3	0,9530	0,9218	0,0312
G10L1	0,9520	0,9198	0,0322

Esse desvio nos valores traz à tona discussões sobre a fonte dessas inconsistências. Fato é, que na Figura 15 (que foi gerada a partir da Tabela 4) fica evidente uma relação esperada entre as propriedades: a tendência de aumento da densidade acompanhando o aumento do IR, o que indica maior grau de cristalinidade nessas amostras de maior IR, isso porque a cristalinidade também influencia em propriedades óticas, de maneira que quanto maior a cristalinidade, maior o empacotamento das macromoléculas, o que dificulta a passagem de luz e por consequência aumenta o valor de IR.

Ainda assim é importante enfatizar que mesmo que exista pontos que não acompanham essa tendência, de maneira geral o comportamento de uma variável em relação à outra é bastante evidente (Figura 15).

O fato da cristalinidade acompanhar o IR pôde ser visualizado com os dados coletados, e por isso, os valores aferidos parecem fazer sentido físico. No entanto, não é exagero dizer que durante o estudo desse projeto o método tradicional utilizado (por empuxo) se mostrou menos preciso e consideravelmente mais inconsistente do que a respectiva norma afirma, e conseqüentemente, é sensato afirmar que o próprio meio de aferir a

densidade inicialmente é uma fonte de diversos erros, erros esses intrínsecos ao método, uma vez que o método está sujeito ao erro humano, isso porque, durante o método de empuxo, além da preparação da amostra, o controle das condições de análise e o correto posicionamento da agulha no centro de massa da amostra estão suscetíveis à variações dos analistas e às limitações dos olhos e da coordenação motora desse mesmo analista.

Essa hipótese de que os erros no estudo foram gerados nas medições iniciais é reforçada pela exposição da tendência de acompanhamento do IR com a densidade por parte dos dados, e também pelo fato de que essa tendência conseguiu ser exposta mesmo com alguns dados incoerentes, demonstrando um desvio na aferição das densidades pelo menos em alguns casos.

Assim, tendo em conta que as densidades inicialmente aferidas (que estão imbuídas do erro intrínseco da análise), também são aplicadas para o cálculo do IR específico para Lorentz – Lorenz, que irá guiar todo o cálculo da equação e por consequência influenciar o resultado do cálculo de densidade, o erro gerado pelos métodos iniciais tem forte influência nas densidades calculadas por Lorentz – Lorenz. Além disso, outros fatores externos ainda podem afetar a aferição de densidade, como a forma geométrica da amostra ou até tempo de repouso do corpo de prova antes da realização do ensaio (tempo de repouso da amostra pós processamento até o tempo do ensaio de caracterização em si, que é um parâmetro padronizado, uma vez que a densidade das amostras aumenta à medida do tempo).

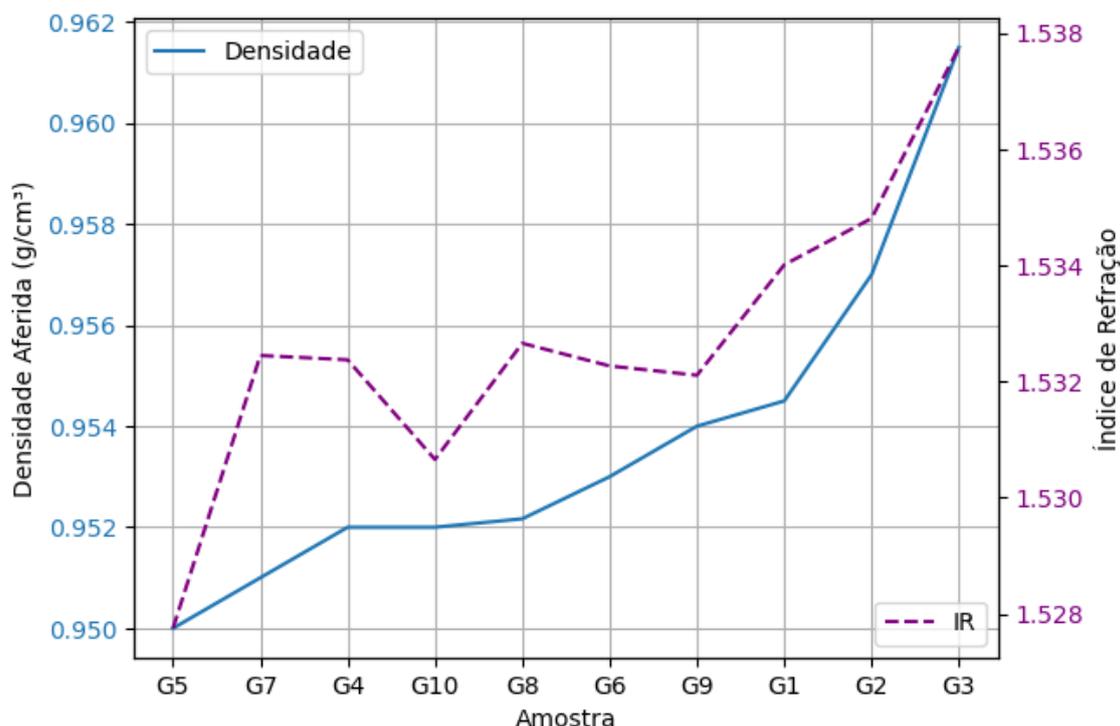


Figura 15: Comparação de variação entre Densidade Aferida e o Índice de Refração

Dessa forma, para um resultado mais preciso e um IR específico mais próximo do que a teoria aponta, a aferição da densidade inicial deve ser feita de maneira bastante criteriosa, até mais criteriosa do que a própria norma sugere, com formas de amostra bem definidas para os corpos de prova do ensaio, com procedimentos e parâmetros muito bem definidos e rígidos, e um controle estoico do método todo (especialmente nos momentos em que haverá a interferência humana).

Uma outra hipótese do motivo dessas variações nos resultados está na quantidade baixa de grupos amostrais. Com menos dados o método fica mais sensível aos erros nesses dados, ao passo que para um conjunto maior de amostras, eventuais variações no dados poderiam ser diluídas de forma que a tendência correta dos pontos fosse mais bem evidenciada.

Ainda quanto aos erros, é importante enfatizar que essa medida de mitigar os erros, relativa ao aumento do número de amostras, está relacionada a mitigar o erro aleatório, isto é, o erro que não está associado

ao método ou à aparelhos, mas sim a condições que normalmente não podem ser controladas, como variações de ambiente ou até mesmo uma mínima desatenção do analista no momento da análise. Para esse caso, pode ser inferido que ao ter um número maior de amostras, o erro aleatório seja diluído pelo volume de amostras.

Por outro lado, os erros sistemáticos, aqueles que podem ser rastreados e controlados, podem ser mitigados com calibrações de aparelhos e pela definição de critérios e métodos mais rígidos para as análises, de forma que todos os analistas sigam criteriosamente o método definido.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados mostrados, conclui-se que a equação de Lorentz – Lorenz, por meio da relação entre densidade e índice de refração, tem grande potencial para aplicabilidade de maneira a reduzir drasticamente o tempo para uma medida de densidade de PEAD. No entanto, para a correta aplicação desse método, análises iniciais de aferição de densidade devem ser conduzidas de maneira rígida, assim como as medidas de IR, e também um número maior de dados devem ser analisados, a fim de minimizar o erro que irá reverberar na equação de Lorentz – Lorenz posteriormente.

Os dados de índice de refração e densidade coletados indicaram uma correlação verdadeira entre essas duas propriedades, ambas relacionadas a cristalinidade, que é o conceito base para uma compreensão mais profunda deste trabalho.

A variação dos dados de entrada se mostrou bastante sensível, o que interferiu negativamente no cálculo de densidades via índice de refração por Lorentz – Lorenz, afastando as densidades calculadas dos valores reais.

Assim, a equação de Lorentz – Lorenz, já bastante difundida, se mostrou uma ferramenta útil para essa tarefa de cálculo de densidade, e com potencial para trazer dados confiáveis, mas para isso, os dados para a geração dos parâmetros dessa equação devem ser igualmente confiáveis, isto é, as aferições de densidade iniciais e as medidas de IR devem ser feitas de maneira a garantir um resultado fidedigno.

E por fim, a linguagem Python se mostrou uma ferramenta bastante versátil na análise e manipulação de dados, fazendo que essa tarefa seja menos trabalhosa do que seria em softwares mais conhecidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho pode ser refinado e aprofundado com as seguintes sugestões:

- Execução de análises de estudo de superfície (como perfilometria) nas amostras de refratometria a fim de avaliar a influência da superfície nos resultados de refratometria.
- Controle rigoroso na aferição de densidade experimental, o que pode contemplar (mas não somente) a padronização geométrica de corpos de prova para o ensaio, padronizar repouso de amostras para o ensaio, controle preciso do ambiente de execução do ensaio e reduzir ao máximo a influência humana no ensaio.
- Utilização de um grupo maior de amostragem, visando reduzir o erro aleatório e dessa forma alcançando melhores resultados.
- Aplicação de aprendizado de máquina e/ou redes neurais para a previsão da densidade a partir do índice de refração das amostras e demais análises, o que iria requerer um banco de dados razoavelmente grande.

REFERÊNCIAS

1. Ohshima, M.; Tanigaki, M. *Quality Control of Polymer Production Processes*. *Journal of Process Control*, **2010**, 10, 135-148
2. ASTM. *Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique*; **2018**.
3. ASTM. *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*; **2020**.
4. Hammonds, R.L.; Stephens, C.P.; Wills, A.; Hallman, R.L.; Benson, R.S. Behavior of Polyethylene in a Variable Temperature Density Gradient Column. *Polym Test*, **2013**, 32, 1209–1219.
5. Krishnaswamy, R.K.; Janzen, J. Exploiting Refractometry to Estimate the Density of Polyethylene: The Lorentz-Lorenz Approach Re-Visited. *Polym Test*, **2005**, 24, 762–765.
6. Posch, D.W. Polyolefins. *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition*, **2017**, 27–53.
7. Cañete Vela, I.; Maric, J.; González-Arias, J.; Seemann, M. Feedstock Recycling of Cable Plastic Residue via Steam Cracking on an Industrial-Scale Fluidized Bed. *Fuel*, **2024**, 355, 129518.
8. Mohanty, A.D.; Bae, C. Transition Metal-Catalyzed Functionalization of Polyolefins Containing CC, CC, and CH Bonds, **2015**, 1–39.
9. Ortega García, F. de J.; Mar Juárez, E. Polyethylene Waste Co-Processing in Fluid Catalytic Cracking Plants. *Clean Eng Technol*, **2024**, 19, 100734.
10. Gall, M.; Freudenthaler, P.J.; Fischer, J.; Lang, R.W. Characterization of Composition and Structure–Property Relationships of Commercial Post-Consumer Polyethylene and Polypropylene Recyclates. *Polymers (Basel)*, **2021**, 13, 1574.
11. Panin, S.V.; Buslovich, D.G.; Dontsov, Yu.V.; Kornienko, L.A.; Alexenko, V.O.; Bochkareva, S.A.; Shilko, S.V. Two-Component Feedstock Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene for Additive Manufacturing of Medical Products. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **2021**, 4, 235–250.
12. Clokey, J.E.; Hawker, D.W.; Verhagen, R.; Ghorbani Gorji, S.; Knight, E.R.; Thomas, K. V.; Kaserzon, S.L. Calibration of a Microporous Polyethylene Tube Passive Sampler for Polar Organic Compounds in

- Wastewater Effluent. *Science of The Total Environment*, **2023**, 874, 162497.
13. Mileva, D.; Tranchida, D.; Gahleitner, M. Designing Polymer Crystallinity: An Industrial Perspective. *POLYMER CRYSTALLIZATION*, **2018**, 1, 10009.
 14. Fairbrother, A.; Hsueh, H.-C.; Kim, J.H.; Jacobs, D.; Perry, L.; Goodwin, D.; White, C.; Watson, S.; Sung, L.-P. Temperature and Light Intensity Effects on Photodegradation of High-Density Polyethylene. *Polym Degrad Stab*, **2019**, 165, 153–160.
 15. Patel, R.M. Polyethylene. In: *Multilayer Flexible Packaging*; Elsevier, **2016**, 17–34.
 16. Mortimer, G.A.; Hamner, W.F. Density of Polyethylene. *J Polym Sci A*, **1964**, 2, 1301–1309.
 17. Hammonds, R.L.; Stephens, C.P.; Wills, A.; Hallman, R.L.; Benson, R.S. Behavior of Polyethylene in a Variable Temperature Density Gradient Column. *Polym Test*, **2013**, 32, 1209–1219.
 18. Canevarolo, S. V. *Ciência Dos Polímeros*; 2nd ed.; **2010**.
 19. Gao, R.; He, X.; Shao, Y.; Hu, Y.; Zhang, H.; Liu, Z.; Liu, B. Effects of Branch Content and Branch Length on Polyethylene Crystallization: Molecular Dynamics Simulation. *Macromol Theory Simul*, **2016**, 25, 303–311.
 20. McDaniel, M.P.; DesLauriers, P.J. Ethylene Polymers, HDPE . In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley, **2015**, 1–40.
 21. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L.C. de. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros*, **2003**, 13, 01–13.
 22. Mainka, C.P. *Influência Dos Parâmetros Moleculares Nas Propriedades Do Polietileno de Alta Densidade*, Dissertação de Mestrado pela UFRGS. Porto Alegre, **2018**.
 23. Staub, S. da S. *Modificação de Polietilenos de Alta Densidade Provenientes de Diferentes Sistemas Catalíticos Através Da Inserção de Ramificações*, Dissertação de Mestrado pela UFRGS. Porto Alegre, **2020**.

24. Kanesugi, H.; Ohyama, K.; Fujiwara, H.; Nishimura, S. High-Pressure Hydrogen Permeability Model for Crystalline Polymers. *Int J Hydrogen Energy*, **2023**, *48*, 723–739.
25. Kalay, G.; Sousa, R.A.; Reis, R.L.; Cunha, A.M.; Bevis, M.J. The Enhancement of the Mechanical Properties of a High-Density Polyethylene. *J Appl Polym Sci*, **1999**, *73*, 2473–2483.
26. Li, D.; Zhou, L.; Wang, X.; He, L.; Yang, X. Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials*, **2019**, *12*, 1746.
27. Shim, H.; Monticone, F.; Miller, O.D. Fundamental Limits to the Refractive Index of Transparent Optical Materials. *Advanced Materials*, **2021**, *33*, 2103946.
28. Antony, A.; Mitra, J. Refractive Index-Assisted UV/Vis Spectrophotometry to Overcome Spectral Interference by Impurities. *Anal Chim Acta*, **2021**, *1149*, 238186.
29. Patel, S.; Tutchenko, L. The Refractive Index of the Human Cornea: A Review. *Contact Lens and Anterior Eye*, **2019**, *42*, 575–580.
30. Rabizadeh, S.; Esmaili, A. Hydro-Optic Interaction Study on Submerged Unmanned Underwater Vehicles Regarding to Snell's Window. *Ocean Engineering*, **2023**, *267*, 113224.
31. Mischler, G.; Raghavan, V.; Keshishian, M.; Mesgarani, N. Naplib-Python: Neural Acoustic Data Processing and Analysis Tools in Python. *Software Impacts*, **2023**, *17*, 100541.
32. Renner, G.; Schmidt, T.C.; Schram, J. Automated Rapid & Intelligent Microplastics Mapping by FTIR Microscopy: A Python-Based Workflow. *MethodsX*, **2020**, *7*, 100742.
33. Chaudhary, G.; Johra, H.; Georges, L.; Austbø, B. Pymodconn: A Python Package for Developing Modular Sequence-to-Sequence Control-Oriented Deep Neural Networks. *SoftwareX*, **2023**, *24*, 101599.
34. Harris, C.R.; Millman, K.J.; van der Walt, S.J.; Gommers, R.; Virtanen, P.; Cournapeau, D.; Wieser, E.; Taylor, J.; Berg, S.; Smith, N.J.; Kern, R.; Picus, M.; Hoyer, S.; van Kerkwijk, M.H.; Brett, M.; Haldane, A.; del Río, J.F.; Wiebe, M.; Peterson, P.; Gérard-Marchant, P.; Sheppard, K.; Reddy, T.; Weckesser, W.; Abbasi, H.; Gohlke, C.; Oliphant, T.E. Array Programming with NumPy. *Nature*, **2020**, *585*, 357–362.

35. McKinney, W. *Data Structures for Statistical Computing in Python in: Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, **2010**, 56–61.
36. Virtanen, P.; et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nat Methods*, **2020**, *17*, 261–272.
37. Hunter, J.D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Comput Sci Eng*, **2007**, *9*, 90–95.
38. Mokarizadeh Haghghi Shirazi, M.; Khajouei-Nezhad, M.; Zebarjad, S.M.; Ebrahimi, R. Evolution of the Crystalline and Amorphous Phases of High-Density Polyethylene Subjected to Equal-Channel Angular Pressing. *Polymer Bulletin*, **2020**, *77*, 1681–1694.