

UMA REVISÃO PARA O ENSINO DA EXTRUSÃO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Bruno Leonardy S. Lopes

Mestre em Engenharia de Materiais Docente Pesquisador Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA). São Luís-Ma. Correio electrónico: bruno.leonardy@ifma.edu.br, Programa de Pós-Graduação da Rede BIONORTE

Recibido: Mayo de 2018; Aceptado: Junio de 2018

RESUMO

O processo de extrusão possui excelente produtividade para a fabricação de poliméricos, isso se deve a sua eficiência na fusão desse tipo de material sendo largamente utilizado para o processamento de termoplásticos entre eles se destaca o polietileno de alta densidade (PEAD) que é possui boa cristalinidade e baixos índices de ramificações essas características influem diretamente de maneira positiva no empacotamento de suas cadeias elevando sua densidade e consequentemente a sua resistência mecânica referenciando assim seu uso para fabricação de produtos acabados através do processo de extrusão.

Palavras-chave: Processo de extrusão, polímeros, polietileno de alta densidade.

ABSTRACT

The extrusion process has excellent productivity for the manufacture of polymers, this is due to its efficiency in the fusion of this type of material being widely used for the processing of thermoplastics among them is high density polyethylene (HDPE) which has good crystallinity and low branching index, these characteristics directly influence the packaging of their chains, increasing their density and consequently their mechanical resistance, thus referencing their use for the manufacture of finished products through the extrusion process.

Palavras-chave: Extrusion process, Polymers, High density polyethylene.

INTRODUÇÃO

As características do polietileno de alta densidade (PEAD) são devido as suas propriedades morfológicas e responsáveis pela larga aplicação deste material ao redor do mundo, porém o polímero deve ser transformado adequadamente para que estas propriedades sejam úteis. As propriedades reológicas do polímero em questão determinam fortemente tipo de método de fabricação de um dado componente ou elemento de utilidade prática. Outras coisas a se considerar na seleção de um método de fabricação são a estabilidade, temperatura de amolecimento, bem como a forma e o tamanho do produto final.

O processo de extrusão de plásticos consiste essencialmente em passar um material granulado de forma forçada mas controlada por dentro de um cilindro aquecido, isso ocorre por meio de uma ou duas rosas “sem fim”, que conduzem, misturam, compactam permitindo a liberação dos gases formado no processo.. O material é então comprimido na saída do cilindro, contra uma matriz do formato esperado, o que dará a forma ao produto, que após o processo será, calibrado, resfriado, cortado ou enrolado [1].

O polietileno produzido através do processo de moldagem por extrusão dará origem componentes que serão usados em várias aplicações, entre elas podemos citar: filmes, chapas, tubos, fios e cabos, etc. Entre todos os polietilenos, o PEAD se destaca como o de maior produção ao redor do mundo. Em 2008 a produção de PEAD no Brasil, ficou em torno de aproximadamente 925 mil toneladas, isso representa aproximadamente 43% dos polietilenos [2]. Sendo a fabricação de filmes a sua principal utilização, correspondendo a aproximadamente 40% de seu volume [3].

MOLDAGEM POR EXTRUSÃO DE POLÍMERO

O processo de extrusão consiste no mais importante método para transformar o plástico. Extrudar significa “empurrar” ou “forçar a sair”. Alguns materiais transformados por este processo são: metais, argila, alimentos, plásticos entre outros [1].

A extrusão também é utilizada na obtenção e uso de matérias-primas e sua modificação contínua em produto. Também é usado em polímeros termoplásticos e elastômeros termoplásticos [4].

O inicio do processo de extrusão de plástico (Figura 1) se dá com os materiais designados de resinas termoplásticas, que consiste em um plástico que pode ser fundido mais de uma vez para ser utilizados várias vezes.. Essas resinas são comumente achadas na forma de grânulos que permite serem usadas nas máquinas de extrusão de plástico [5].

A segunda etapa do processo incide na alimentação do funil da extrusora com o material granulado ou moído, o qual cairá por meio da gravidade sobre uma rosca e será transportado para dentro de um cilindro aquecido por resistências elétricas, o atrito do material com as paredes do cilindro é responsável por prover parte deste calor. Nesta parte do processo, o material passa por três etapas: zona de alimentação, zona de compressão e zona de dosagem [5].

Na Zona de Alimentação a rosca tem sulcos profundos, pois o objetivo é somente provocar o aquecimento do, chegando próximo ao seu ponto de fusão, e então levá-lo a próxima zona. Na Zona de Compreensão ocorre uma redução progressiva dos sulcos de rosca, nesta etapa o material é comprimido contra parede do cilindro o que promoverá a sua plastificação. Finalmente na Zona de dosagem, os sulcos da rosca são continuamente rasos, isso faz com que o material seja misturado de maneira eficiente também e a manutenção da vazão através da pressão gerada [5].

Na parte final do cilindro este material é compelido através das telas de aço que seguram as impurezas tais como metal e borracha, passando então através da matriz onde adotará a forma de produto final. A partir dessa etapa o processo segue um caminho diferente, que dependerá do produto que se deseja fabricar, podendo ser designado para a fabricação de filmes, frascos soprados, perfis, tarugos, revestimento de fios elétricos etc. [5].

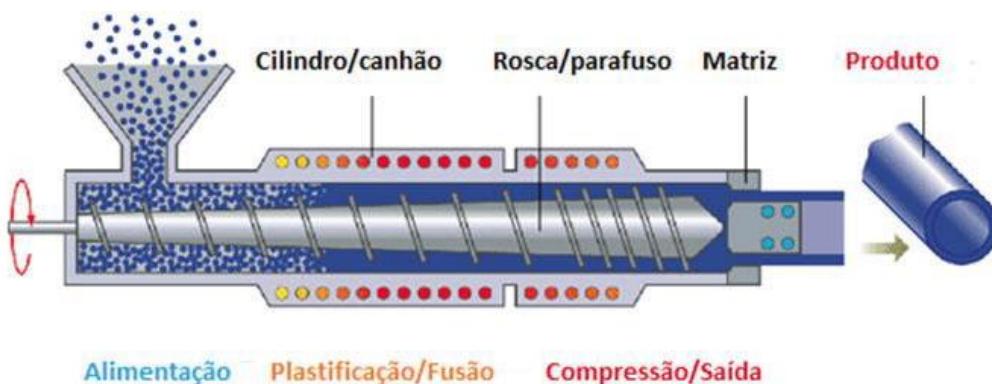


Figura 1. Esquema do processo de transformação por extrusão. Fonte: ABIPLAST.

Princípio da extrusão. O processo consiste em uma rosca colocada dentro de um canhão de forma cilíndrica, que é aquecido (com espaço suficiente apenas para que o mesmo possa girar) que transportará,

através deste, o material peletizado ou em pó, para ser compactado e fundido, ocorrendo então a formação de uma carga de polímero bastante viscoso que será forçada por alta pressão através de uma matriz aberta que moldando o em sua forma final. O material formado é então esfriado para aquisição do produto final [4].

A classificação das extrusoras geralmente se dá de acordo com o diâmetro da rosca, que pode variar entre 25 a 250 mm. Outra forma de expressar o tamanho das extrusoras pode ser com relação ao seu comprimento de cilindro (ou barril) em função do diâmetro da rosca, conhecida como razão L/D; seus valores típicos variam de 20 a 30 [1].

Características de uma Extrusora. A extrusora é constituída pelos seguintes componentes: motor elétrico (para o acionamento), conjunto de engrenagens redutoras (que faz a transferência de torque do motor para a rosca), cilindro, rosca, matriz, carcaça, painel de comando, ventiladores de resfriamento resistências de aquecimento, e bomba de vácuo [1].

Componentes:

- ✓ Funil de alimentação: responsável por adicionar o polímero, aditivos e cargas;
- ✓ Rosca ou Parafuso: Irá impulsionar o polímero – esta é a etapa mais importante do processo;
- ✓ Canhão cilíndrico;
- ✓ Resistências elétricas: fará aquecimento diferenciado das zonas;
- ✓ Tela: onde ocorra a purificação do fundido através de filtragem para remoção de resíduos sólidos;
- ✓ Matriz (corpo da matriz/flange de fixação/macho da matriz): molda o polímero dando ao mesmo a sua forma sólida;. Resfriamento: onde o polímero obtém sua forma sólida;
- ✓ Corte: definição do tamanho da peça ou peletização do polímero.

Mecanismos de fluxo.

Fusão. Durante o processamento do polímero ao longo da rosca, um filme fino se funde nas paredes do canhão, provocado pela condução de calor do canhão (e/ou por fricção). Este fundido é arrastado pela rosca pelo movimento de rotação da mesma. O fundido então se movimenta para baixo na face frontal interna em meio aos filetes (a fenda) e novamente se movimenta para cima, isso estabelece um movimento rotacional na extremidade de avanço. Outros grânulos sólidos se juntam (são arrastados) ao fundido em um processo progressivo até que o processo de fundição do polímero seja concluído. [4].

Arraste. Na prática, ocorre fricção entre as paredes do canhão a rosca, e isto levam ao mecanismo de transporte principal, o arraste viscoso ou o Fluxo de Arraste, ou seja, o arraste de fundido pela rosca resultante das forças de fricção (equivalente ao arraste viscoso entre uma placa estacionária e outra em movimento separado por um meio viscoso), que será responsável pela produção da extrusora – o *output*.

O gradiente de pressão ao longo da rosca (pressão elevado no final (saída) e baixa pressão no inicio (entrada)) contrapõe este arraste/fluxo, o que gera uma oposição denominada Fluxo de Pressão. Por fim, pode haver fluxo de material que escapa (e retorna) pelo espaço finito entre os filetes e o canhão, o Fluxo de Perda. Este também está em oposição ao fluxo de arraste e é governado pelo gradiente de pressão [4].

Assim, o Fluxo Total será:

$$\text{Fluxo Total} = \text{Fluxo de Arraste} - \text{Fluxo de Pressão} - \text{Fluxo de Perda}$$

Aquecimento/Resfriamento. A energia para a fusão do material é gerado pelo cisalhamento do filme fundido, para velocidades da rosca desde moderadas a altas. o calor gerado via cisalhamento será tanto maior quanto maior a viscosidade do material fundido:

- Materiais rígidos geram muito mais calor no filme fundido. Por exemplo, na extrusão de PEAD, a velocidade da rosca aumentando de moderada para alta reflete na temperatura do fundido [4].

Desta forma, máquinas operando a alta velocidade, o calor praticamente provém do cisalhamento do fundido viscoso, entretanto existe a combinação entre este calor e o proveniente do aquecimento do canhão (67 e 33%, respectivamente) [4].

De qualquer maneira o sistema como um todo é controlado termostaticamente para gerar as condições de processamento necessárias. No comprimento da máquina, pode-se usar de 3 a 4 zonas diferentes para fazer o controle da temperatura com o objetivo de alcançar processamento otimizado.

A condição real de operação se situa entre a adiabática (calor proveniente somente da dissipação viscosa) e isotérmica (com mesma temperatura em todos os pontos e calor fornecido por aquecimento/resfriamento externo) [4].

Extrusoras de dupla rosca. As extrusoras de rosca dupla se classificam em co-rotatórias e contra-rotatórias, dependendo da direção em que as roscas giram, em uma mesma direção ou em direções opostas respectivamente. Outra classificação é se as roscas estão engrenadas ou não-engrenadas, sendo este último simplesmente duas roscas em paralelo. Em relação ao tipo de engrenagem, pode-se ter engrenagens conjugadas e não-conjugadas, isso dependerá se os filetes preenchem integralmente ou não os canais entre os mesmos. [4].

No transporte do fundido, a ação de uma rosca simples é mais efetiva que a de duas roscas. Extrusoras de dupla rosca atuam como bombas de deslocamento positivo tendo pouca dependência da fricção – por este motivo são utilizadas para polímeros com maior sensibilidade ao calor [4].

Desta forma, a razão L/D não é tão importante para a propulsão e não havendo zona de dosagem – o comprimento deve então ser suficiente para que ocorra a fundição do polímero. Devido à ação de bombeamento positivo, a taxa de alimentação não é crítica para a manutenção da pressão de saída. O transporte não é por fluxo de arraste, o que permite um bom controle da taxa de cisalhamento e também da temperatura [4].

Roscas contra-rotatórias conjugadas podem não possuir passagem alguma para que o polímero se move ao redor da mesma, fazendo assim com que ele se move axialmente em direção à matriz. Quando as roscas giram, pontos próximos em cada rosca continuam assim através da região de mistura. O plano de movimento é inclinado com relação à rosca por um determinado ângulo, mas cada ponto da rosca se move em um plano com a mesma inclinação, de maneira que não haja interferência. Desta maneira, qualquer forma de filete pode ser usada [4].

Roscas co-rotatórias não permitem passagem de material ao redor do parafuso tendo apenas um pequeno e sinuoso caminho em torno de ambas, e um fluxo axial positivo. A ação co-rotatória é

diferente da contra-rotatória. Neste caso dois pontos adjacentes no início, tendem a se separar com o movimento giratório do parafuso, pois um filete avança e o outro retrocede. Os filetes mais simples são o triangular e o trapezoidal. Filetes retangulares são impossíveis de serem usados [4].

Tipos de moldagem por extrusão. Perfis. O material granulado passa de forma forçada mas controlada para dentro de um cilindro aquecido através de uma ou duas rosas “sem fim”, as quais são responsáveis por transportar, misturar e compactar, além de permitir a saída de gases liberados durante o processo. Na saída do cilindro (Figura 2), o material é comprimido através de uma matriz que tem o formato (desenho) desejado, que dará forma ao produto, em seguida, este é calibrado (com o objetivo de manter suas dimensões), resfriado, cortado (para perfis rígidos) ou enrolado (para perfis rígidos) [1].



Figura 2. Máquina Extrusora para perfis.
Fonte: ABIPLAST.

Sopro. Este procedimento (processo) é utilizado para a produção de peças ocas (Figura 3). Consiste na fabricação de um parison (pré-forma) que é introduzido em um modelo, então, gás é injetado dentro deste parison forçando-o em direção às paredes do molde. Com a solidificação da peça, o molde é aberto e a peça é removida [1].

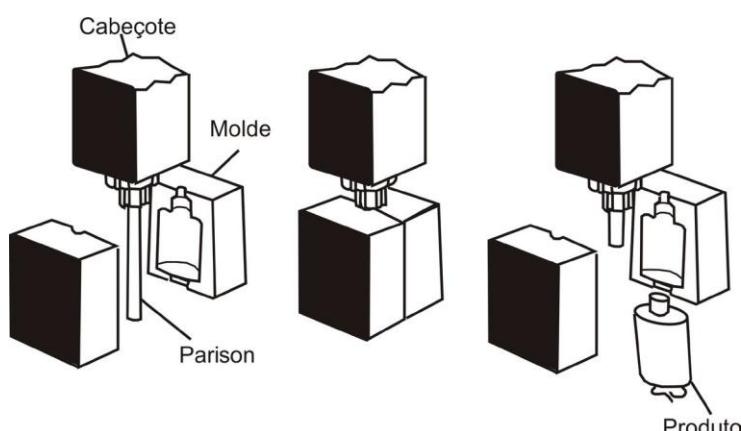


Figura 3. Esquema de produção de peças por extrusão sopro.
Fonte: ABIPLAST.

Filmes. O filme é um processo utilizado para a produção de peças com espessuras muito finas que serão posteriormente usadas na produção de sacos plásticos, sacolas, embalagens flexíveis

(Figura 4) [1].



Figura 4. Máquina Extrusora para filme tubular.
Fonte: ABIPLAST.

Chapas. A produção de chapas pelo processo de extrusão pode ser simples, onde é obtida com um único material, ou multicamadas (co-extrusão) obtida pelo uso de material novo em suas partes externas e material reciclado nas partes internas da chapa, isso reduz o custo sem que seja perdida qualidade de acabamento [6]. O produto final consiste de laminados ou chapas [1]. A produção de chapas pode ser alcançada através de 3 técnicas:

- 1- Extrusão através de uma matriz plana em rolos polidos;
- 2- Extrusão através de uma matriz anelar em um mandril, onde o extrudado sai na forma de tubo e depois é achatado por rolos;
- 3- Calandragem.

Polietileno de alta densidade (PEAD). O polietileno de alta densidade (ou linear) é altamente cristalino (acima de 90%), devido ao seu baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, tem temperatura de fusão cristalina de cerca de 132°C e densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³. O peso molecular numérico médio fica em torno de 50.000 a 250.000 g·mol⁻¹ [7].

O PEAD começou a ser produzido comercialmente nos anos de 1950, e hoje é o quarto termoplástico, e segunda resina mais vendido e reciclada no mundo, respectivamente. Essa resina possui alta resistência ao impacto, inclusive às baixas temperaturas, e também ótima resistência contra agentes químicos. É utilizada nos mais diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, compreendendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e também moldagem por injeção [8].

Propriedades do Polietileno de alta densidade. As cadeias lineares e, portanto a maior

densidade do PEAD faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento destas cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (*van der Waals*) possam agir mais intensamente, e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Com maior cristalinidade, a fusão pode ocorrer à temperatura mais alta. A cristalinidade e a diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, faz com que os filmes de PEAD finos tenham propriedades translúcidas, sendo menos transparentes que o PEBD, que é menos cristalino [9].

As características físicas, térmicas, mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas, térmicas, elétricas e mecânicas do PEAD [10].

<i>Propriedades</i>	<i>PEAD Altamente linear</i>	<i>PEAD Baixo grau de ramificação</i>
Densidade, g/cm ³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão (T _m), °C	128 – 135	125 – 132
Temperatura de transição vítreia (T _g), °C	- 140 a -70	- 140 a -70
Condutividade térmica, W/(mK)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistência dielétrica, kV/mm	45 – 55	45 – 55
Ponto de escoamento, MPa	28 – 40	25 – 35
Módulo de tração, MPa	900 – 1.200	800 – 900
Resistência à tração, MPa	25 – 45	20 – 40
Alongamento na ruptura, %	50 – 900	50 – 1.200
Resistência ao impacto, kJ/m ²	9 – 50	20 – 30
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 – 38	20 – 36

A orientação das cadeias poliméricas (grau de cristalinidade) desempenha um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais produzidos com PEAD altamente orientado são cerca de 10 vezes mais resistentes do que os produzidos a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias, aumentando assim a rigidez do polímero [9, 10].

No polímero fundido, as cadeias moleculares adquirem formas irregulares quando se entrelaçam entre si. Quanto maior a massa molar de uma molécula, maior será o número de

moléculas adjacentes com que ela se entrelaça. Desta forma, o aumento do peso molecular (PM) aumenta a viscosidade no estado fundido e a tenacidade no estado sólido, aprimorando as propriedades mecânicas do polímero após processamento [3].

O PM e a DPM (Distribuição de peso molecular) influenciam a quantidade de entrelaçamentos ou emaranhamentos possíveis que as moléculas podem formar. Desta forma, esses parâmetros irão influenciar o desenvolvimento de tensões e das deformações durante o fluxo, modificando o comportamento reológico. A partir disto, verifica-se que no processo de moldagem por extrusão, as taxas de cisalhamento são altas, diminuindo a viscosidade do PEAD durante o processamento. Assim, dependendo da magnitude desta taxa no processo, o polímero poderá ter um comportamento *Newtoniano* ou *não-Newtoniano* [11].

Extrusão do PEAD. O Polietileno de alta densidade (PEAD) é com certeza o mais importante entre as três variações de polietilenos (PE) devido às suas características intrínsecas e ao seu consumo elevado em nível global. Devido a sua longa cadeia linear com poucas ramificações laterais, que conduzem a uma maior densidade, e também a uma estrutura mais cristalina, o PEAD apresenta vantagens significativas, quando comparado com outros polietilenos, permitindo, então, uma ampla gama de utilizações. O PEAD também é mais forte e opaco que o PEBD e pode suportar maiores temperaturas (120°C por curtos períodos e 110°C continuamente) [12].

Uma importante área de utilização para o PEAD está em aplicações para moldagem por sopro, tais como garrafas de leite e outras bebidas não carbonatadas, além de tambores, reservatórios de combustível para automóveis, brinquedos e produtos domésticos, entre outros. Pelo fato do PEAD possuir boa resistência físico-química, ele pode ser igualmente usado na produção de embalagem para diferentes fins, tais como embalagem de produtos químicos, domésticos e industriais, como por exemplo, detergentes, cloro e ácidos [12].

Resistência do PEAD. Tem ótima resistência, não sendo atacado por ácidos diluídos e concentrados, além de alcoóis e bases;

- ✓ Possui boa resistência a aldeídos, ésteres, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas e óleos minerais e vegetais;
- ✓ Cortado facilmente; a superfície cortada é plana;
- ✓ Sua resistência a hidrocarbonetos halogenados e agentes oxidantes é limitada.

O tubo de ferro, ainda que seja novo possui baixa taxa de fluidez interna devido à superfície interna ser rugosa. Por outro lado, o Polietileno não oxida, não apodrece, ou desgasta por resultado de ação química, eletrolítica ou galvânica. Sua grande capacidade interna de fluxo permite a utilização de diâmetros menores de tubos quando comparados aos construídos de ferro dúctil, determinando assim economia de matéria prima. Quase sempre, estes tubo por apresentarem uma

superfície menos rugosa podem ser cerca de 4 a 15% menor que o tubo de ferro dúctil, mantendo as mesmas taxas de fluidez. A superfície de baixa rugosidade do PEAD também melhora sua resistência ao crescimento de micro-organismos (bactérias, algas, fungos) e ataques biológicos que poderiam impedir a fluidez ou causar odores [12].

O PEAD também pode ser usado em diversas aplicações: produção de embalagens de sabão em pó, embalagem de leite, e inclusive em tanques de combustível para automóveis, tudo devido a sua resistência a vários tipos de solventes. O PEAD pode também ser usado na fabricação de mesas e cadeiras dobráveis, sacos plásticos, embalagens de substâncias químicas e embalagens retornáveis. Do mesmo modo, PEAD está sendo usado como protetor de lençóis freáticos em aterros sanitários, onde grandes peças deste polímero (PEAD) são utilizados para servir de camada protetora, para prevenir a poluição do solo e também que os poluentes atinjam os lençóis freáticos. Uma outra grande utilização do PEAD é a fabricação de componentes plásticos que substituem a madeira em várias aplicações e essa é uma tendência dos polímeros reciclados [12].

Além disso, o PEAD também está sendo usado no mercado de artigos pirotécnicos, onde se prefere morteiros fabricados em PEAD de tubos de PVC ou de aço, por serem mais duráveis e seguros. Se algo de errado acontecer durante a explosão, a base do morteiro irá se abrir ao invés de se quebrar em pequenos fragmentos que podem ferir quem estiver por perto [12].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A extrusora é um equipamento amplamente utilizado na indústria de plásticos, na produção de produtos contínuos tais como filmes, perfis, tubos, chapas e embalagens. O processo de extrusão é contínuo, onde as matérias-primas são transportadas, mudam de estado físico passando do estado sólido para o estado fundido e então forçadas a passar através de uma matriz no qual a matéria prima tomará forma do produto final.

O polietileno é um polímero amplamente usado, em grande parte, devido às suas características estruturais e também a suas propriedades mecânicas. O Polietileno de alta densidade é bastante cristalino e sua cadeia carbônica tem baixo teor de ramificações, o empacotamento das cadeias, aumentando sua densidade e, consequentemente a resistência à tração e resistência ao impacto. Além disso, o PEAD é resistente a baixas temperaturas e possui boa resistência aos agentes químicos, podendo ser utilizado em uma grande variedade de aplicações, principalmente em produtos fabricados a partir do processo de extrusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria Plástica. Processos de Transformação para materiais plásticos. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf>. Acesso em 18/02/2018.

2. Mercado brasileiro de resinas termoplásticas. SIRESP: Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas. Disponível em: <<http://www.siresp.org.br/indicadores/balanco.php>>. Acesso em 18/02/2018.
3. Mesquita FA “Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão”. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – USP, 2010
4. UFRGS-LAPOL (Laboratório de Polímeros). Capítulo IV–Extrusão. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_41.html>. Acesso em: 19/02/2018.
5. Plástico Virtual. *Como funciona uma extrusora para plástico?* Disponível em: <<https://plasticovirtual.com.br/como-funciona-uma-extrusora-para-plastico/>>. Acesso em 20/02/2018.
6. RODA, DTA extrusora e o Processo de Extrusão, 2012. <<http://www.tudosobreplasticos.com/processo/extrusao.asp>>, Acesso em: 20/02/2018.
7. Odian G “*Principles of Polymerization*”, John Wiley Interscience, New York, 1991
8. Miertschin G. The HDPE Business Cycle. CMAI 11th. Annual World Petrochemical Conference, 1996
9. Coutinho FMB, Mello, IL, Santa–Maria LC “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13(1), 1 (2003)
10. Doak KW “*Ethylene Polymers*”. En Mark HM, Bikales NM, Overberg CG, Menges G “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John–Wiley & Sons, New York, volumen 6, 1986
11. Bretas RES, D’Ávila MA “*Reología de Polímeros Fundidos*”. São Carlos: EdUFSCar, 2000
12. TechDuto – inovação em tubos corrugados. PEAD: Usos, Dados e Notícias. Disponível em: <<http://www.techduto.com.br/pead/>>. Acesso em 20/02/2018
13. Torres AAU “Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo”. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Abril de 2007