



FEUP Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Reprocessamento do PEBD por extrusão



I3V, Lda

Trabalho realizado por: *Graciete Vasconcelos*
Orientador: *Prof. Dr. Carlos Fonseca*
Outubro de 2008

CANDIDATO				Código
TÍTULO				
DATA	___ de _____ de _____			
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala _____ - _____ : _____ h			
JÚRI	Presidente	Professor Doutor	_____	DEMM/FEUP
	Arguente	Professor Doutor	_____	
	Orientador	Professor Doutor	_____	DEMM/FEUP

“Não é o desafio que define quem somos nem o que somos capazes de fazer. O que nos define é o modo como enfrentamos esse desafio...”

Agradecimentos

No final desta etapa que agora termina, quero agradecer a todos aqueles que sempre estiveram ao meu lado, me ouviram e deram o seu melhor, na expectativa de me levarem a ultrapassar as barreiras com as quais deparei ao longo deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Fonseca, pela orientação e persistência transmitida durante todo o trabalho.

Ao pessoal do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo apoio e ajuda na preparação de amostras.

Ao departamento de Engenharia de Polímeros e Ciências da Universidade do Minho pela disponibilidade de equipamentos de ensaios. Em especial ao Prof. Dr. José Filipe Vaz, pela sua ajuda e compreensão na análise e interpretação dos resultados raios -x.

Ao Centro de Engenharia Molecular da Universidade do Porto, pela colaboração na obtenção das micrografias SEM.

Ao Instituto Nacional de Engenharia Biomédica, pela facilidade concedida na utilização do equipamento de ensaios ATR.

Aos meus colegas de trabalho pela disponibilidade e amizade. Pelo entusiasmo que sempre me transmitiram.

À minha família por me compreenderem e apoiarem na elaboração desta tese.

E por último mas não menos reconhecido, agradeço à empresa I3V, Lda, sem a qual este trabalho não teria fundamento, pela possibilidade de contribuir para o seu desenvolvimento e enriquecimento no conhecimento dos polímeros.

A todos um bem-haja.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo o estudo da influência do reprocessamento por extrusão do polietileno de baixa densidade nas suas propriedades, com base em diferentes técnicas experimentais.

Trata-se de um trabalho direccionado para uma empresa de reciclagem de plástico a I3V, Lda, daí a importância em compreender e caracterizar todo o processo envolvente, para que haja a aplicação do termo “melhoria contínua” no processo produtivo.

O polietileno de baixa densidade foi sujeito a 5 ciclos de processamento por extrusão. Posteriormente o material daí resultante foi sujeito a um leque variado de ensaios que permitiram avaliar a influência do reprocessamento nas propriedades química, reológicas e mecânicas.

Através dos ensaios efectuados, foi possível comprovar a existência de mecanismos de degradação, resultantes das reacções termo-oxidativas impostas pelo reprocessamento. A degradação do material foi evidenciada pelo decréscimo do índice de fluidez, perda de propriedades mecânicas, aumento do índice de carbonilo e diminuição da cristalinidade.

O trabalho permitiu ainda concluir que, o material está apto a ser usado no sector industrial da injeção de materiais cujas propriedades exigidas não são elevadas.

Abstract

The purpose of this work was studying the influence of a multiple extrusion process to a common low density polyethylene, using a wide range of characterization techniques.

This study was carried out having in mind the application on its results to a polyethylene recycling in I3V, Lda, a young company that wishes to use this know how for improving the productive process.

The low density polyethylene was submitted to five extrusion processes, and the materials resulting from each process assessed by using different techniques.

The presence of degradation mechanisms resulting from thermo oxidative reactions due to the multiple processing was clearly demonstrated. This degradation was associated to the decrease of the melt index; loosening of the mechanical properties, increase of carbonyl index and a decrease of cristallinity degree.

This study allowed to conclude that this low density polyethylene can be used in the injection industry, where the properties of the final product are not very high.

Índice

1. Introdução	
1.1 Os materiais na história do homem	1
1.2 Evolução dos plásticos	1
1.3 Polímeros	3
1.4 Polietileno	4
1.4.1 Preparação do monómero	4
1.4.2 Processo de polimerização	5
1.4.3 Estrutura	5
1.4.4 Propriedades gerais	6
1.4.4.1 Propriedades mecânicas	6
1.4.4.2 Propriedades térmicas	7
1.4.4.3 Propriedades químicas	7
1.4.4.4 Propriedades eléctricas	8
1.4.5 Aditivos	8
1.4.6 Aplicações	9
1.5. Processamento de materiais poliméricos	10
1.6. Extrusão	11
1.7. Reciclagem e Ambiente	12
1.8. Tipos de reciclagem	12
1.9. Degradação do Polietileno	15
1.10. Objectivos do trabalho	15
2. Materiais e métodos	16
2.1. Materiais	16
2.2. Preparação das amostras	16
2.3. Métodos	17
2.3.1 Índice de Fluidez	17
2.3.2. Ensaio de tracção	18
2.3.3. Ensaio de impacto	19
2.3.4. Microscopia electrónica de varrimento - SEM	20
2.3.5. FTIR, no modo de reflexão total atenuada (ATR)	20
2.3.6 Difracção de Raios- X	21

3. Resultados e sua discussão	22
3.1. Índice de fluidez	22
3.2. Ensaio de tracção	23
3.3. Ensaio de impacto	25
3.4. Microscopia electrónica de varrimento	26
3.5. Reflexão total atenuada	29
3.6. Difraccção de Raios- X	32
4. Conclusões	36
4.1. Conclusões do trabalho	36
4.2. Propostas para trabalhos futuros	37
Referências bibliográficas	38
Anexos	
A - Método de realização Experimental	41
B - Resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez	42
C - Resultados obtidos nos ensaios de tracção	42
D - Dados obtidos nos ensaios de impacto	43
E - Resultados obtidos no calculo do índice de carbonilo	44
F - Resultados obtidos da análise através do software Winfit	44

Índice de figuras

1. Introdução

Figura 1 - Estrutura química do polietileno

Figura 2 - Esquema de uma extrusora

2. Materiais e Métodos

Figura 3 - Máquina de extrusão Prealpina 105

Figura 4 - Exemplo de um gráfico força vs deformação

Figura 5 - Corpo de prova tipo I (dimensões em milímetros)

Figura 6 - Representação esquemática do ensaio de impacto

3. Análise de resultados

Figura 7 - Espectro de infravermelho em modo de transmitância típico para polietileno

Figura 8 - Variação do Índice de Fluidez em função dos números de processamentos

Figura 9 - Variação da tensão máxima com o número de reprocessamentos

Figura 10 - Variação da extensão à rotura com o número de reprocessamentos

Figura 11 - Variação do módulo de elasticidade com o número de reprocessamentos

Figura 12 - Variação da energia de impacto com o número de reprocessamentos

Figura 13 - Micrografias do material virgem

Figura 14 - Micrografias do material resultante da 1^a extrusão

Figura 15 - Micrografias do material resultante da 2^a extrusão

Figura 16 - Micrografias do material resultante da 3^a extrusão

Figura 17 - Micrografias do material resultante da 4^a extrusão

Figura 18 - Micrografias do material resultante da 5^a extrusão

Figura 19 - Espectro de infra vermelho para o material virgem e material resultante das extrusões

Figura 20 - Espectro de infravermelho para o material virgem e material reprocessado na faixa de comprimento de onda de 1710 a 1730 cm^{-1}

Figura 21 - Variação do índice de carbonilo com o número de reprocessamentos

Figura 22 - Variação do índice de reticulação com o número de reprocessamentos

Figura 23 - Difractograma de raios - x para material virgem e material resultante das extrusões

Figura 24 - Difractograma de raios - x para material virgem e material resultante das extrusões na faixa de 19.01° e 24.01°

Figura 25 - Difractograma obtido após a desconvulsão com o programa Winfit, para o material virgem

Figura 26 - Variação da largura a meia altura (FWHM) ao longo dos ciclos de reprocessamento para os picos a 23° e 21°

Figura 27 - Variação do tamanho de grão no pico a 23° ao longo dos ciclos de reprocessamento obtido a partir do Winfit para o Integral Breath e a média de Fourier Analysis.

Índice de tabelas

1. Introdução

Tabela 1 - Características e limitações do PEBD

Anexos

B. Resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez

Tabela 2 - Valores de índice de fluidez

C. Resultados obtidos nos ensaios de tracção

Tabela 3 - Valores de tensão máxima e extensão à ruptura

Tabela 4 - Valores do módulo de elasticidade

Tabela 5 - Valores de tensão de cedência e extensão de cedência

D. Dados obtidos nos ensaios de impacto

Tabela 6 - Valores de energia de impacto

E. Resultados obtidos no cálculo do índice de carbonilo

Tabela 7 - Valores de índice de reticulação e índice de carbonilo

F. Resultados obtidos da análise através do software Winfit

Tabela 8 - Resultados obtidos no software Winfit

Lista de símbolos e abreviaturas

ASTM - American Society for Testing and Material

C=O - grupo carbonilo

ϵ_{rot} -deformação à rotura (%)

$\epsilon_{máx}$ -deformação de cedência (%)

E - modulo de elasticidade

FITR - espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

$F_{máx}$ - Força máxima (N)

MFI - Índice de Fluidez (g/10 min)

Icarb - Índice de Carbonilo

Iret - Índice de reticulação

ISO - International Organization for Standardization

m- massa (g)

PE - Polietileno

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PP - Polipropileno

RSU - resíduos sólidos urbanos

t -tempo (s)

σ_{ced} -tensão de cedência (MPa)

$\sigma_{máx}$ -tensão máxima (MPa)

λ -comprimento de onda (cm-1)

1. Introdução

1.1. Os materiais na história do homem

A história do Homem está intimamente ligada aos materiais que dispõe e utiliza.

Os historiadores classificaram, desde os primórdios, as épocas passadas de acordo com os materiais que eram usados pelo homem para fazer os seus acessórios e outras actividades mais básicas. As épocas mais conhecidas são a Idade da Pedra, Idade do Ferro e a Idade do Bronze. Este sistema de classificação não poderia ser usado para classificar os períodos subsequentes, nos quais, com o passar do tempo o homem aprendeu a usar outros materiais. Mesmo nas antigas civilizações do Egipto e Babilónia, já se usava uma variada gama de metais, pedras, madeiras, cerâmica, vidro, peles, cornos e fibras.

Até ao século XIX, as poses inanimadas do homem, a sua casa, ferramentas, mobílias, eram feitas de variedades destas oito classes de materiais.

Durante o último século e meio, duas novas classes de materiais poliméricos foram introduzidas, e para além de desafiar os materiais mais antigos nas suas utilizações comuns tornaram também possível o fabrico de novos produtos que ajudaram a aumentar o leque de actividades do ser humano. Sem as borrachas e os plásticos, é difícil imaginar como seria a vida moderna e alguns dos seus elementos como o motor do automóvel, o telefone, a televisão se estes materiais não tivessem sido desenvolvidos.

Este «regresso às origens», é importante, de forma a verificarmos que o material analisado neste trabalho faz parte de uma família de materiais cuja evolução acompanha também o evoluir do próprio ser humano e das suas necessidades.

1.2. Evolução dos plásticos

Actualmente, a indústria de plásticos está intimamente ligada à indústria petrolífera. Na realidade, há quem pense que se não houvesse petróleo, seria impossível produzir plástico. No entanto, antes da Segunda Guerra Mundial, a classe mais importante de termoplásticos eram os plásticos celulósicos, produzidos a partir fontes vegetais.

A vida quotidiana sem estes materiais começou a ser impensável. No período de 1945 a 1973, houve um crescimento acentuado da utilização dos plásticos, e a razão para esse crescimento foi uma interacção entre três importantes factores:

- Um melhor entendimento das características e capacidades dos plásticos.

- Uma melhoria no desempenho dos plásticos devido ao aparecimento de novos materiais com certas propriedades melhoradas e equipamentos de processamento mais eficientes.
- Redução do custo das matérias-primas plásticas relativamente aos materiais tradicionais como o papel, peles, metais e cerâmicos.

Hoje em dia, os plásticos que são comercializados, são investigados por tecnologias e métodos sofisticados, dependendo da forma como vão ser processados e respectivas utilizações:

- As propriedades reológicas são estudadas matematicamente, bem como a transferência de calor envolvida.
- A nível de engenharia, foram desenvolvidas máquinas mais sofisticadas, sugeridas novas aplicações que foram seguidas pelas empresas que comercializam estes materiais, juntamente com *designers* que tratam cuidadosamente da estética das peças.

Relativamente ao melhor conhecimento das propriedades dos plásticos, podemos referir algumas que fazem deles materiais tão utilizados:

- Podem ser transformados a temperaturas relativamente baixas (p.ex. 200°C), logo os consumos energéticos são relativamente baixos. Como a sua densidade é baixa, os custos de transporte e manuseamento também são reduzidos.
- Com o desenvolvimento de certas técnicas como moldação por injeção, é possível produzir peças complexas numa única operação sem necessitar de montagem e sem gerar desperdícios para além de uma pequena porção de material (gito).
- A coloração não é restrita apenas à superfície, mas é possível de abranger toda a peça, logo, se ocorrerem riscos na superfície, não há tantos problemas como em materiais cobertos por pintura ou outro tratamento de coloração.
- É possível obter um vasto leque de aparências superficiais, que podem até imitar outros materiais não plásticos.
- Os plásticos são bons isoladores térmicos, especialmente os expandidos (p.ex. esferovite)
- Muitos são isoladores eléctricos soberbos, inclusive a voltagens elevadas.
- Os plásticos podem existir numa gama enorme de flexibilidade, resistência mecânica, térmica, etc... Alguns tipos de plásticos são reforçados com fibra de vidro e podem ter a mesma resistência mecânica que alguns metais.
- Alguns plásticos têm boa resistência a produtos químicos e solventes.

Quanto à diminuição dos custos dos plásticos nesta época, este facto prende-se com:

- O aumento da indústria petroquímica em todo o Mundo, que permitiu que os plásticos fossem produzidos a custos mais baixos.
- A poupança permitida pelas produções em larga escala, comparativamente às anteriores, baseadas em pequenas quantidades.
- A concorrência em todo o Mundo das grandes companhias petroquímicas, que se tornaram produtores de plástico, e seguidamente o envolvimento de alguns países não industrializados.

Em Portugal, a Indústria de Plásticos encontra-se em constante evolução. Há um aumento da diversidade de plásticos processados e as empresas vocacionadas para este sector têm evoluído com o passar dos anos, acompanhando a tendência evolutiva da maquinaria e das próprias matérias-primas em si, para além dos variados processos de transformação.

1.3. Polímeros

Os polímeros são substâncias compostas por macromoléculas caracterizadas por massas moleculares relativamente elevadas, cujas estruturas consistem basicamente na repetição de unidades derivadas, na realidade, ou conceptualmente, de moléculas com massas moleculares relativamente pequenas.

O primeiro plástico comercial foi produzido por John Wesley Hyatt em 1868. Na década seguinte, Frederich Kekulé sugeriu que os polímeros naturais são compostos por longas cadeias, das quais derivam as suas propriedades especiais. Poucos anos depois, esta estrutura era confirmada e os químicos passaram a tentar produzir polímeros a partir de moléculas mais pequenas. No início do século seguinte, Leo Bakeland produziu um polímero pela adição de fenol e formaldeído (bakelite). Alguns outros polímeros foram preparados a partir da mistura de gases em condições extremas de temperatura e pressão (preparação de polietileno a partir de etileno gasoso). Apesar dos trabalhos iniciais de Kekulé e Fischer, na maioria dos casos, a natureza polimérica das várias substâncias, não era bem entendida. Muitos cientistas acreditavam que os produtos preparados a partir de pequenas moléculas eram simplesmente agregados moleculares que resultavam unicamente de interações físicas entre as moléculas, minimizando a importância das ligações químicas primárias.

A moderna estrutura dos polímeros sintéticos, moléculas lineares constituídas por pequenas unidades agregadas por ligações químicas, foi proposta por Herman Staudinger

em 1924. Avanços nesta área fizeram despertar a atenção das grandes companhias químicas, que investiram na criação de novas substâncias. Em 27 de Outubro de 1938, a DuPont anuncia o desenvolvimento de um novo grupo de polímeros sintéticos - o *nylon* - obtido por reacção entre aminas e ácidos carboxílicos com a formação de amidas. Por detrás desta inovação estava o trabalho de Wallace Carothers que tinha acreditado num conceito novo para a produção de moléculas gigantes, através de uma técnica que envolve uma série de reacções de condensação.

A combinação de um conhecimento mais profundo da estrutura dos polímeros com vários métodos de polimerização, permitiu um vertiginoso aumento na elaboração de novos polímeros e novas aplicações foram surgindo. Existe hoje em dia uma grande variedade de materiais poliméricos, aditivos, formas de processamento, fabricantes e aplicações, o que faz com que estes materiais estejam espalhados pelas mais diversas indústrias, pelas nossas casas e nos acompanhem nos gestos mais triviais.

1.4. Polietileno

O polietileno tem a estrutura básica mais simples de todos os polímeros, é aquele cuja produção, em tonelagem, é maior, e sobre o qual mais foi escrito. As características mais importantes, para além do preço baixo, são o excelente isolamento eléctrico numa vasta gama de voltagens ou tensões, boa resistência química, facilidade de processamento, resistência mecânica, flexibilidade e, em certos filmes finos, transparência.

A produção mundial de polietileno nos anos 80 era da ordem das 27×10^6 ton/ano, muito acima de qualquer outro material plástico.

1.4.1. Preparação do monómero

Em tempos, o etileno para a polimerização era obtido a partir de um produto resultante da indústria do açúcar. A partir desse produto pode-se obter álcool etílico, que sendo desidratado dá origem ao etileno. Actualmente é obtido a partir de fontes petrolíferas. Quando existem fontes de gás natural ou derivado do petróleo, o monómero é produzido por reacção a elevada temperatura de etano e propano.

O etileno tem um elevado calor de polimerização (3350-4185J/g). Nas reacções de polimerização, o calor de polimerização deve ser controlado pois as reacções de decomposição que ocorrem a temperaturas elevadas são exotérmicas e pode ocorrer explosão.

As impurezas podem afectar a reacção de polimerização bem como as propriedades do produto final (especialmente as propriedades de isolamento eléctrico e resistência ao envelhecimento), por essa razão devem ser completamente eliminadas. Em particular, monóxido de carbono, acetileno, oxigénio e humidade, devem estar presentes em concentrações de níveis muito baixos. Geralmente o monóxido de carbono deve ter concentração inferior a 0,02%.

1.4.2. Processo de polimerização

Existem quatro formas distintas para preparar polímeros de etileno:

- Alta pressão
- Processo *Ziegler*
- Processo *Phillips*
- Processo *Standard Oil*

O polietileno é produzido a partir de etileno. Até final dos anos 50, o polietileno era fabricado por processos de alta pressão, cujo produto final apresentava uma massa molecular média de cerca de 50000. Em 1954 foram desenvolvidas duas outras técnicas, uma baseada na catálise de óxidos metálicos (processo Phillips) e a outra em alquil alumínio ou materiais similares (processo Ziegler). Através destas técnicas, podia-se preparar o polímero a temperatura e pressão mais baixas com estrutura modificada. Devido a estas modificações estes polímeros têm maior densidade, são mais resistentes e têm maior temperatura de amolecimento [1 - 2].

1.4.3. Estrutura

O polímero (polietileno), cuja estrutura se encontra esquematizada na Figura 1, é essencialmente uma longa cadeia de um hidrocarboneto alifático do tipo:

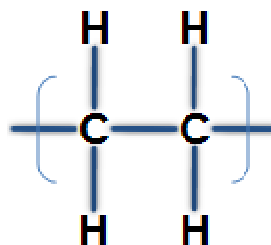


Figura 1 - Estrutura química do polietileno.

e é considerado um termoplástico. A flexibilidade das ligações C-C leva -nos a prever uma baixa temperatura de transição vítrea.

Na ausência de impurezas, é esperado que seja um bom isolante eléctrico devido à sua natureza apolar.

Actualmente, há inúmeros tipos diferentes de polietileno que diferem entre si em algumas propriedades. Tais diferenças devem-se às seguintes variáveis:

- Variação no grau de ramificações nas cadeias pequenas do polímero.
- Variação no grau de ramificações na cadeia mais longa.
- Variação do peso molecular médio.
- Variação na distribuição do peso molecular (que também pode estar dependente da ramificação da cadeia longa).
- Presença de impurezas ou resíduos da polimerização, alguns dos quais poderão estar combinados com o polímero.

Podem-se ainda obter outras variações por composição (adição de carga mineral, fibra de vidro ou outros aditivos) ou por reticulação.

1.4.4. Propriedades gerais

O polietileno é um termoplástico cuja temperatura de fusão é cerca 80-130°C e com densidade inferior à da água. É resistente mecanicamente, é um excelente isolante eléctrico e tem boa resistência química. Na massa é translúcido ou opaco mas em filmes de baixa espessura pode ser transparente à radiação visível.

1.4.4.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas variam fortemente com o peso molecular e do grau de ramificação do polímero. Como com outros polímeros, estas propriedades dependem da temperatura à qual os testes são realizados, velocidade a que o teste é feito, método de preparação do provete, tamanho e forma do mesmo, e para o polietileno, em particular, do grau de humidade do mesmo antes de ser testado [3].

O *alongamento à ruptura* do polietileno é extremamente dependente da densidade, quanto maior for a cristalinidade e a densidade dos materiais menos dúcteis são. Esse facto leva a que os polímeros mais densos tenham tendência a ser «duros» e quebradiços, especialmente se tiverem baixos pesos moleculares.

Sob carga, ocorre deformação contínua ao longo do tempo (fluência). O conhecimento desta propriedade é extremamente importante para certas aplicações, em

especial aquelas em que há cargas elevadas aplicadas. Geralmente, um aumento da carga a que a peça está submetida, o aumento da temperatura ou a diminuição da densidade levam ao aumento do creeping.

1.4.4.2. Propriedades térmicas

Os dados bibliográficos sobre a Temperatura de transição vítrea - T_g do polietileno são divergentes. Alguns autores consideram que esta é a -20°C, enquanto outros admitem ser a -120°C [4 - 5]. Resistentes à temperatura ambiente, os polímeros tornam-se frágeis quando são arrefecidos, mas para alguns, esse facto não se verifica senão quando a temperatura atinge os -70°C. Contudo, este dado é pouco relevante para as aplicações comuns, sendo a temperatura de fusão mais importante. A temperatura de fusão varia com a densidade do material, mas o intervalo mais provável é de 110 a 130°C [6].

O calor específico do polietileno é superior ao da maioria dos termoplásticos e depende fortemente da temperatura. O polietileno de baixa densidade tem um valor de cerca de 2,3 J/g à temperatura ambiente e 2,9 J/g entre 120-140°C [7].

Relativamente às propriedades reológicas, estas estão intimamente ligadas ao peso molecular. Comparando dois materiais com o mesmo índice de fluidez, sendo um deles linear e o outro ramificado, o linear tem tendência a ser mais viscoso a maiores velocidades de corte como são aquelas que frequentemente ocorrem durante o processamento. O aumento de temperatura diminui a viscosidade, como norma e a temperatura de processamento ronda os 150-210°C [3]

1.4.4.3. Propriedades químicas

A resistência química do polietileno é, em certa medida, a que se espera de uma parafina. Não é atacado quimicamente por ácidos não oxidáveis, bases e muitas soluções aquosas. O ácido nítrico oxida o polímero, deteriorando as suas propriedades mecânicas. Não há solventes que o solubilizem à temperatura ambiente. Polímeros de baixa densidade são dissolvidos por benzeno a 60°C, mas os polímeros de densidade mais elevada e mais cristalinos, só dissolvem a temperaturas 20-30°C superiores.

O polietileno de baixa densidade tem uma permeabilidade aos gases na gama esperada para as borrachas. Isto acontece porque existem zonas amorfas de volume livre e movimentos que facilitam a passagem de moléculas pequenas.

Quando o polietileno está sujeito a radiação de elevada energia, há um aumento da insaturação e ocorrem ligações cruzadas pela formação de ligações C - C entre as

moléculas. A formação de pontos de ligações cruzadas interfere com a cristalização e a radiação progressiva pode levar a que o polímero seja amorfo mas com ligações cruzadas. A exposição extensiva pode originar amarelecimento do polímero e quando o ar está em contacto com a superfície ocorre oxidação.

1.4.4.4. Propriedades eléctricas

O polietileno tem boas propriedades isolantes quando comparado com outros materiais dieléctricos. Como se trata de um material apolar, propriedades como a constante dieléctrica são quase independentes da temperatura e da frequência. A constante dieléctrica é linearmente dependente da densidade, através do aquecimento a densidade diminui o que leva a uma ligeira redução da constante dieléctrica [3].

1.4.5. Aditivos

Apesar de em muitas aplicações o polietileno poder ser usado sem aditivos, algumas requerem que sejam adicionadas certas substâncias ao polímero por várias razões. Estes aditivos podem ser classificados da seguinte forma: [6] [8]

- Cargas
- Pigmentos
- Retardadores de Chama
- Lubrificantes
- Agentes expansores
- Borrachas
- Outros

As *cargas*, ao contrário da maior parte dos termoplásticos, não são usadas frequentemente no polietileno pois interferem com a cristalinidade do polímero, originando produtos mais frágeis. O negro de fumo é um aditivo apenas usado em polímeros de ligações cruzadas. Os silanos conferem ao polietileno alguma rigidez e resistência à tracção, porque em condições de pressão e temperatura e na presença de catalizadores promovem a reticulação.

Os principais requisitos para os *pigmentos*, para além de conferirem à peça a cor desejada são a resistência às condições de processamento e de serviço. Em especial no polietileno, os pigmentos não devem conter cobalto, cádmio ou manganês.

Devido à elevada facilidade de combustão do polietileno, é necessário adicionar retardadores de chama como o trióxido de antimónio ou materiais halogenados.

Nos filmes de polietileno de baixa densidade são usados muitas vezes *agentes lubrificantes* para diminuir o atrito, estes podem ser amidas de ácidos gordos como a oleamida e a eurecamida.

Os *agentes* expansores mais comuns como o *4.4'-oxibibenzenosulfonohidrazina* e *azocarbonamida*, são incorporados no polímero dando origem ao «polietileno celular» que é um dieléctrico usual em cabos de telecomunicações.

Apesar de a maioria das borrachas mostrarem compatibilidade variável com o polietileno, os únicos materiais elastoméricos usados comercialmente como aditivos são o poliisobutileno e borracha butilica.

Outros aditivos podem ser incorporados como estabilizantes, protegendo os plásticos de degradação química que pode ser causada por vários factores ambientais. Essa protecção ocorre durante o processamento bem como durante o tempo de serviço. Devem ser estáveis termicamente, compatíveis com a matriz do polímero, transparentes e não se degradarem com os raios UV. Há inúmeros tipos de estabilizantes, nomeadamente: anti-oxidantes, anti-ozonantes, agentes de transferência de energia, absorvedores de radiação UV, etc [6] [8].

1.4.6. Aplicações

Uma das aplicações iniciais do polietileno foi o revestimento de cabos eléctricos devido às suas propriedades de isolante eléctrico. Com o aumento da capacidade produtiva, começou a ser aplicado em condutas de água. Com a 2ª Guerra Mundial houve uma expansão contínua da produção de polietileno e a competitividade entre os diferentes produtores, resultou que estivessem disponíveis diferentes tipos. Hoje em dia, o polietileno é um termoplástico de uso geral, devido ao baixo preço e fácil processamento.

Na Tabela abaixo podemos visualizar de uma forma rápida e expedita as características que levaram ao sucesso do PEBD e as suas limitações.

Tabela 1 - Características e limitações do PEBD [8]

Características PEBD	Limitações do PEBD
Preço baixo; Suficientemente baixa permeabilidade a vapor de água que lhe permite ser usado em embalagens; Facilmente reprocessável; Excelente resistência química; Livre de cheiros e toxicidade; Resistência e flexibilidade mesmo a baixas temperaturas; Excelentes propriedades de isolamento eléctrico;	Baixa temperatura de amolecimento; Susceptibilidade dos tipos de baixo peso molecular a fissurar e fragilizar-se devido às interacções com o ambiente; Susceptibilidade a oxidar; Opacidade do material na massa; Aspecto parecido com cera; Baixa resistência ao risco; Falta de rigidez; Baixa resistência à tracção; Elevada permeabilidade aos gases; Facilmente combustível;

1.5. Processamento dos materiais poliméricos

O polietileno pode ser processado de várias formas:

- Moldação por Compressão, é pouco usada no polietileno. O material é aquecido num molde previamente aquecido a 150°C, comprimido até à forma desejada e arrefecido. O processo é lento porque o molde tem que ser aquecido e arrefecido em cada ciclo. Só é usado para fazer chapas ou blocos.
- Moldação por Injecção, é um processo muito utilizado. Neste processo, o polímero é fundido e injectado para o interior da cavidade de um molde que se encontra a uma temperatura inferior à temperatura de solidificação, para que tome forma, solidifique, de modo a que a peça possa ser extraída.
- Extrusão, cerca de três quartos do polietileno produzido são processados desta forma. O processo de extrusão difere entre si dependendo do produto final pretendido. Filmes, chapas, tubos, cabos, etc...
- Termoformação, é muito usada na produção de chapas de PVC, não são muito usadas para o polietileno pois não é possível obter uma superfície perfeitamente lisa. É dada a conformação desejada ao filme, por aquecimento/arrefecimento de uma superfície onde o filme é colocado.
- Roto-moldagem, este é um processo de grande importância. O molde é cheio com polietileno em pó, fecha-se o molde e introduz-se num forno a rodar. O polímero

adere às paredes, ficando distribuído quase uniformemente por todas elas. De seguida arrefece-se o molde para proceder à extracção da peça.

1.6. Extrusão

Uma vez que o método de reprocessamento escolhido para o PEBD neste trabalho foi a extrusão, ir-se-á de seguida apresentar de forma mais detalhada este processo de moldação.

A extrusão de um material consiste no seu escoamento sob pressão através de um canal (chamado fieira). Produz-se assim um extrudido, que tem uma forma similar à dos lábios da fieira. Vários materiais são extrudidos na indústria, tais como alimentos (massas), cerâmicos, metais e plásticos, produzindo-se secções transversais muito variadas (tubos, perfis, varões, filamentos, etc.)

O processo de extrusão desenvolve a pressão necessária para que o material passe através da fieira ao débito requerido. Esta pressão depende da geometria do fuso, da relação L/D (comprimento/diâmetro da câmara), da geometria da fieira, das propriedades de fluxo do material e das condições operatórias.

A máquina é geralmente alimentada com material em grânulos que é fundido, pressurizado e bombeado para a fieira. Quando o plástico é constituído por um ou mais polímeros base e uma série de aditivos (pigmentos, reforços, estabilizadores, etc.), a extrusora deve também providenciar boa mistura e homogeneidade ao extrudido.

Desta forma, uma extrusora para a indústria de plásticos deve assegurar três funções básicas:

- Fundir o material.
- Misturar e homogeneizar os componentes da matéria-prima.
- Bombear o extrudido através da fieira.

Na Figura 2, podemos observar uma representação esquemática de uma extrusora:

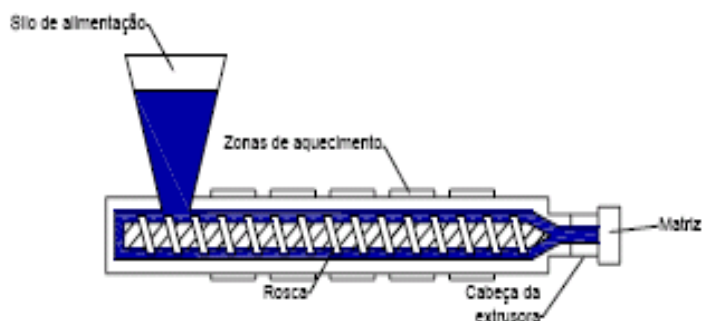


Figura 2 - Esquema de uma extrusora

1.7. Reciclagem e Ambiente

Na década de 70, com o aumento do consumo de materiais plásticos o problema de acumulação de resíduos plásticos tornou-se um problema a nível mundial, essencialmente devido à degradação lenta característica da maioria dos plásticos.

No conceito de engenharia actual, a solução para aproveitamento de resíduos, deverá conduzir idealmente a materiais com propriedades semelhantes às das matérias-primas que os originaram [9]. Deste modo, será possível a sua utilização em produtos iguais ou semelhantes àqueles que estiveram na sua origem. Este tipo de soluções permitiria o desenvolvimento de um ciclo virtuoso de utilização/recuperação de materiais. Contudo, diversos mecanismos associados ao ciclo de vida de um produto contribuem para a degradação e contaminação dos materiais que o constituem, comprometendo a aplicação generalizada do conceito expresso acima. Por isso, é necessário utilizar vários processos alternativos para reciclar/aproveitar o valor dos plásticos, consoante as características do produto e dos respectivos resíduos.

1.8. Tipos de Reciclagem

A reciclagem pode ser classificada actualmente em 4 tipos:

a) *Reciclagem primária* (também designada por reprocessamento); é um processo em que se convertem resíduos termoplásticos, dentro da indústria transformadora, em produtos com características de desempenho muito semelhantes às dos produtos fabricados a partir das resinas virgens correspondentes [10]. Aplica-se aos materiais resultantes do próprio processo de transformação (peças defeituosas, rebarbas, gitos etc.) cujo grau de contaminação e de degradação é normalmente baixo, e justifica-se essencialmente pelas vantagens económicas, para além dos evidentes benefícios ambientais.

b) *Reciclagem secundária* (também designada por reciclagem mecânica ou material); é um método de aproveitamento de diferentes materiais como papel, cartão, vidro, metais e variados tipos de plástico, a partir de resíduos urbanos, agrícolas, ou industriais, pós-utilização, para produzir novos produtos. Este método, a que a opinião pública associa o termo reciclagem, exige sempre um passo de separação e de limpeza. Apesar disto, os materiais recuperados têm normalmente um certo grau de contaminação, mistura e alguma degradação. Por isso, as peças com eles produzidas têm especificações diferentes e, em princípio, inferiores às daquelas que deram origem aos resíduos. A reciclagem secundária goza de boa imagem junto do público e pode contribuir para o desenvolvimento de espírito cívico das populações através de campanhas de recolha selectiva voluntarista, para além de ser apoiada por via legislativa (impositiva).

c) *Reciclagem terciária* (reciclagem térmica, química ou biológica); é um método de tratamento dos constituintes orgânicos dos lixos, essencialmente resíduos sólidos urbanos, por processos termoquímicos como a pirólise, ou por conversão química ou biológica obtendo-se novas substâncias químicas, bem como gases e óleos combustíveis. No caso dos plásticos, podem também obter-se monómeros (despolimerização) e usá-los na produção de novos polímeros. Uma das formas mais interessantes de reciclagem terciária é a compostagem. Contrariamente à generalidade da reciclagem terciária, que não tem tido uma importância significativa nos países da União Europeia e nos Estados Unidos, a compostagem tem alguma expressão nos sistemas de tratamento de resíduos sólidos orgânicos desses países. Sendo um processo de decomposição em condições aeróbicas devidamente controladas, permite atingir temperaturas óptimas para o desenvolvimento de microrganismos, que vão ser os agentes responsáveis pela conversão destes materiais

d) *Reciclagem quaternária ou incineração*; consiste na queima dos resíduos plásticos inseridos no lixo, essencialmente RSU, em condições bem controladas e em instalações adequadas de modo a reduzir o seu volume em mais de 90%, recuperar energia e garantir que os gases resultantes dessa queima são essencialmente anidrido carbónico e vapor de água.

Pode assim concluir-se que a reciclagem de materiais poliméricos, à excepção da primária, é, no essencial, uma parte do problema mais global do tratamento do lixo. Nos países da União Europeia e nos Estados Unidos, o lixo recolhido é predominantemente depositado em aterros sanitários. As outras formas de tratamento têm ainda uma posição secundária, embora a incineração seja já a opção principal em alguns países. No Japão, por exemplo, 70% do lixo é já incinerado. É nesta óptica, portanto, que tem de ser considerado o tratamento dos materiais plásticos após a sua utilização normal. Os plásticos, cuja combustão pode libertar 20 a 45 MJ/kg, aumentam a capacidade calorífica

do lixo e maximizam a produção de energia [11]. Em síntese, como o resto do lixo, os resíduos destes materiais são, no essencial, ou enterrados ou incinerados.

Hoje é consensual que o tratamento do lixo e dos resíduos sólidos plásticos, terá sempre de passar por um balanço ponderado das diversas tecnologias disponíveis, com uma hierarquia que começa na reutilização e redução, passando pela reciclagem material e só depois considerando a reciclagem química e a incineração. A deposição em aterro surge sempre como a última opção.

Em suma só a reciclagem primária tem uma real justificação económica, independentemente de razões ambientais. É também aquela que tem sido objecto de uma abordagem científica mais profunda, quer ao nível da compreensão dos fenómenos degradativos que a condicionam, quer ao nível da modelação matemática, que permite prever as propriedades de peças feitas com misturas de polímeros virgens e reciclados [12 - 13]. Por outro lado, de entre todas as aplicações de materiais plásticos, a embalagem é, como se referiu, aquela que tem maior potencial para causar impactos ambientais negativos. Nesta aplicação, o polímero predominante é, sem dúvida, o polietileno (PE). O PE é, porventura, o polímero cujos processos degradativos foram mais e melhor estudados [14]. Identicamente, existem diversos estudos sistemáticos sobre o reprocessamento de polímeros. A maioria destes estudos relaciona o reprocessamento com a variação das propriedades mecânicas e reológicas do polímero, e retira daí conclusões sobre alterações da cadeia macromolecular que a possam ter causado. Contudo, apesar da degradação ser a causa principal de perda de propriedades do polietileno reciclado e da influência determinante que a estrutura molecular nela pode ter, nenhum trabalho cruzou estes temas sistematicamente. Em particular, nenhum estudou os efeitos da estereoquímica dos polímeros, designadamente da arquitectura dos diferentes tipos de polietileno no processo degradativo em condições normais de reciclagem industrial.

O reprocessamento pode induzir reticulações entre as moléculas do polietileno, o que, por sua vez, poderá ser afectado pela densidade e extensão das ramificações [12] [15]. Assim, o estudo da interacção da degradação macromolecular e as propriedades do polietileno durante um determinado número de reprocessamentos é seguramente um passo importante na compreensão dos mecanismos da reciclagem primária.

1.9. Degradação do Polietileno

O PE, tal como os restantes termoplásticos, é constituído por estruturas macromoleculares que podem sofrer reacções de degradação em maior ou menor extensão, resultantes de processos mecânicos, térmicos, radioactivos, eléctricos ou da combinação deles [12] [15 - 17].

Estes processos podem vir a afectar as propriedades físicas, químicas, reológicas, mecânicas e térmicas do material bem como a sua aparência exterior.

O PE sofre reacções de oxidação térmica durante o processamento que têm lugar em maior ou menor número, dependendo da quantidade de estabilizadores adicionados durante a polimerização e aditivização. Estas reacções provocam fenómenos de cisão e de reticulação de cadeias, que vão alterar o comportamento reológico e as propriedades finais do polímero [18].

A degradação do polímero deve-se à quebra de cadeias, originando a formação de substâncias com grupo carbonilo e carboxilo e libertando substâncias voláteis e água.

Na reciclagem primária a degradação é essencialmente de natureza termo - oxidativa, que aumenta com a temperatura e a velocidade do processo, podendo conduzir a alterações substanciais na estrutura molecular [18].

1.10. Objectivos e enquadramento do trabalho

Neste contexto, no presente trabalho estudam-se experimentalmente as alterações de propriedades que ocorrem durante o reprocessamento de PEBD por extrusão em ambiente industrial.

O PEBD é o principal produto de venda da I3V, Lda. Através dos resultados obtidos a empresa pretende determinar como pode a reciclagem afectar as propriedades do PEBD e a sua influência na utilidade do produto final, nos artigos de baixa gama.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O material escolhido para o presente estudo foi o PEBD OGMI 11 proveniente da Poliversal.

É um material com um índice de fluidez de 11g/10min e uma densidade de 0,919 g/cm³.

A escolha deste material teve como base a sua aplicação. Normalmente ele é usado na injeção de artigos de baixa gama que facilmente se tornam matéria-prima para as empresas que se dedicam à reciclagem.

2.2. Preparação das amostras

A extrusão do material foi efectuada numa máquina de extrusão Prealpina 105, com capacidade de produção 250 Kg/ hora.



Figura 3 - Imagem da máquina Prealpina 105

Depois de optimizadas as condições de processamento - temperatura de 200°C-240°C, e uma velocidade de 1500rpm do motor que controla o fuso - procedeu-se ao reprocessamento do PEBD até cinco vezes, retirando-se em cada ciclo amostras para análise das suas propriedades segundo a seguinte nomenclatura:

- a₀ - material virgem
- a₁ - material sujeito à primeira extrusão
- a₂ - material sujeito à segunda extrusão
- a₃ - material sujeito à terceira extrusão
- a₄ - material sujeito à quarta extrusão
- a₅ - material sujeito à quinta extrusão

2.3. Métodos

2.3.1. Índice de Fluidez

A medição do índice de fluidez permitiu efectuar a análise comparativa dos comportamentos reológicos das várias amostras.

O índice de fluidez foi determinado segundo a norma ISO 1133-2007, à temperatura de 190°C e uma carga de 2,16Kg, utilizando a expressão:

$$MFI = \frac{600}{t} m \quad (2.3.1)$$

em que:

m - a massa média dos extrudidos cortados, em grama;

t - o intervalo de tempo, entre dois cortes dum extrudido, em segundo;

600 - o factor utilizado para converter os grama por segundo em grama por 10 min (600s)

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados no Departamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia da Universidade do Minho, no equipamento DAVENTEST, Modelo 3.

2.3.2 Ensaios de tracção

Os ensaios de tracção, permitem-nos retirar várias informações acerca do comportamento mecânico de um determinado material, através do gráfico força vs deformação obtido nos ensaios.

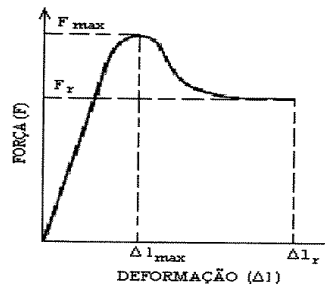
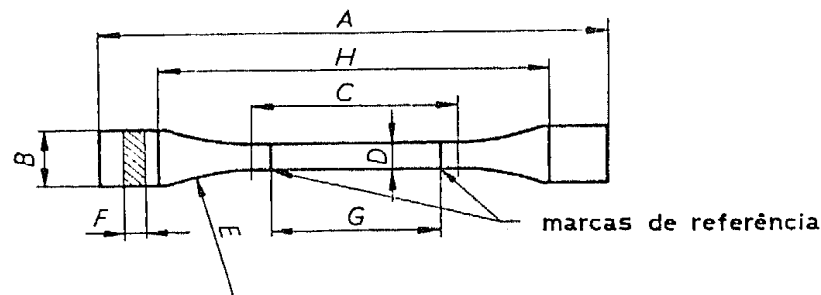


Figura 4 - Exemplo de um gráfico força vs deformação [19]

Para este estudo, foram realizados 5 ensaios para cada tipo de amostra e velocidades de ensaio. Os testes foram realizados numa máquina None Lloyd Instruments LR 30 K, segundo a norma NP-1198 à temperatura ambiente.

A velocidade de ensaio usada foi de 100 mm/min, e de 1mm/min, para o cálculo do módulo de elasticidade, para cada amostra.

Os provetes usados continham as dimensões apresentadas na Figura 5.



Sendo que:

- | | |
|---|--|
| A - Comprimento total mínimo - 150 | E - Raio mínimo - 60 |
| B - Largura das extremidades - $20 \pm 0,5$ | F - espessura |
| C - Comprimento da parte calibrada - $60 \pm 0,5$ | G - Distância entre as marcas de referência - $50 \pm 0,5$ |
| D - Largura da parte calibrada - $10 \pm 0,5$ | H - Distância inicial entre maxilas - 150 ± 5 |

Figura 5 - Corpo - de - prova tipo I (dimensões em milímetros) [19]

Depois de obtidos os gráficos de tensão -deformação, as propriedades analisadas foram, a tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), tensão de cedência (σ_{ced}), a extensão à ruptura (ϵ_{rot}), a extensão de cedência (ϵ_{ced}) e o módulo de elasticidade (E).

2.3.3. Ensaios de impacto

Uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico dos polímeros é a resistência ao impacto, pois alguns plásticos são muito frágeis, quando comparados com outros materiais. A resistência ao impacto é a medida de energia absorvida durante a fractura de um corpo-de-prova de dimensões e geometria padronizadas quando submetido a uma carga num curto espaço de tempo (impacto).

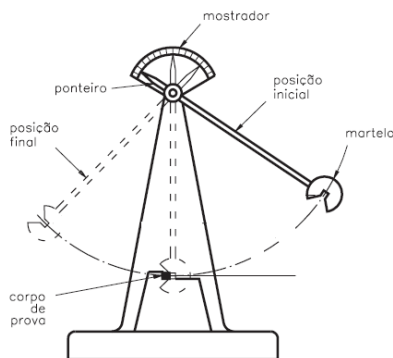


Figura 6 - Representação esquemática do ensaio de impacto [20]

O impacto Charpy é a energia cinética necessária para iniciar a fractura e continuar a mesma até que ocorra a ruptura do corpo-de-prova. Os corpos-de-prova são entalhados para prevenir a deformação deste sob o efeito do impacto. A resistência ao impacto Charpy pode ser usada como uma comparação entre materiais em relação à resistência em geral ou como controle de especificação de um material. Nos polímeros a energia de ruptura ao impacto é quantificada em termos de joule por metro (J/m) e/ou kilojoule por metro quadrado (kJ/m^2).

Foram realizados 7 ensaios para cada tipo de amostra no equipamento Hounsfield - Plastics impact testing machine, gentilmente cedido pelo departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com uma carga de 1/2lb (0,2268Kg).

2.3.4. Microscopia electrónica de varrimento - SEM

As alterações das propriedades de um dado material estão também dependentes da evolução morfológica do mesmo [21]. Neste estudo analisou-se o efeito do sucessivo reprocessamento na morfologia dos polímeros, para tal usou-se a técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM).

As superfícies de rotura dos provetes fracturados resultantes dos ensaios de tracção foram analisadas em SEM, devidamente preparadas para o efeito, tendo sido cobertas com uma fina camada de ouro - para evitar a formação de cargas na superfície não condutora do polímero provocadas pelo bombardeamento electrónico - e observadas num equipamento SEM/EDS: Fei Quanta 400 FEG, existente no CEMUP. As ampliações escolhidas foram a de 80x e 150x.

2.3.5 FTIR no modo de reflexão total atenuada (ATR)

A composição química dos materiais e a sua configuração molecular influenciam directamente as propriedades do mesmo. As alterações que podem ocorrer quando o material é sujeito a sucessivos ciclos de processamento são a cisão de cadeias, a possíveis oxidações e à formação de reticulações nas mesmas. Torna-se assim importante caracterizar esta evolução, através da evolução da transmitância relativa de determinados grupos.

Para isso utilizou-se a técnica de ATR - *Attenuated Total Reflection*, uma variante da espectroscopia de infravermelhos. Usou-se o equipamento de Perkin Elmer System 2000, com uma faixa de comprimento de onda de 370 a 7000 cm^{-1} . Contudo, para o presente estudo foi escolhida uma escala de 370 a 4000 cm^{-1} , acumulando-se 100 varrimentos no total para cada análise, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A principal diferença do ATR em relação ao método da transmitância (Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier - FTIR) é que o feixe não atravessa directamente a amostra a analisar, mas apenas uma espessura micrométrica à superfície, sendo depois reflectido para o detector. Esta técnica é essencialmente usada na análise de superfícies de materiais opacos que não podem ser analisados por outros métodos, como é o caso de pastilhas ou filmes espessos [3].

Na Figura 7, podemos ver um exemplo do espectro obtido para um polietileno.

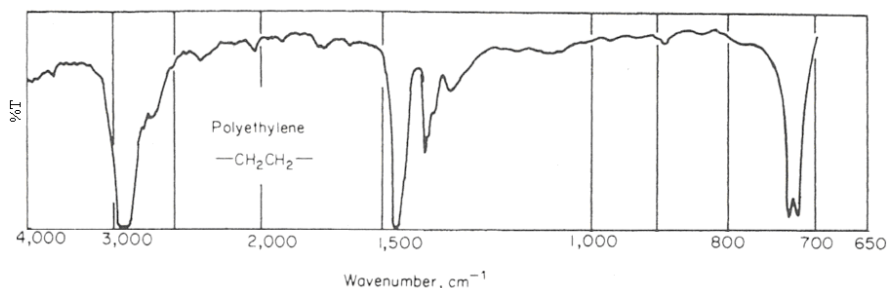


Figura 7 - Espectro de infravermelho em modo de transmitância típico para polietileno [43]

De forma a quantificar as alterações ocorridas no reprocessamento, usou-se a razão das percentagens de transmitâncias (T %) e a percentagem de transmitância de referência, nos comprimentos de onda seguintes:

$\approx 720\text{cm}^{-1}$ - zona onde se observam cadeias de $-\text{CH}_2$ correspondentes a reticulação das cadeias carbonadas [22]

$\approx 1720\text{cm}^{-1}$ - zona onde observam cadeias com oxigénio, grupos carbonilo ou grupos carboxilo [22 - 23]

A taxa usada como referência foi a $\approx 2638\text{cm}^{-1}$ - zona onde são visíveis grupos $-\text{CH}_2$, constante durante os vários reprocessamentos [24]. A quantificação das alterações foi calculada através das seguintes relações:

$$\text{Índice de reticulação} \quad I_{\text{ret}} = \frac{\%T_{720}}{\%T_{2638}} \quad (2.3.6.1)$$

$$\text{Índice de carbonilo} \quad I_{\text{carb}} = \frac{\%T_{1720}}{\%T_{2638}} \quad (2.3.6.2)$$

2.3.7 Difraccção de raios - X

A técnica de difracção de raios - X permite-nos conhecer o grau de cristalinidade de um polímero, através da determinação das quantidades relativas das fase cristalina e amorfa. O grau de cristalinidade afecta as propriedades mecânicas dos polímeros, uma vez que está relacionado com a extensão das ligações intermoleculares, que existem em grande numero em regiões cristalinas, nas quais as cadeias moleculares se encontram compactadas e com um arranjo ordenado [3].

Para analisar a evolução do grau de cristalinidade do PEBD em estudo utilizou-se um difractómetro Philips Analytical X-Ray PW-1710, com ânodo em $\text{Cu K}\alpha$. Os ensaios de raios - X foram realizados na Escola de Ciências da Universidade do Minho.

3. Análise de resultados

3.1. Índice de Fluidez

Na indústria de transformação de plástico, o índice de fluidez é um importante parâmetro amplamente usado para caracterizar a propriedade de escoamento dos polímeros devido à sua fácil medição.

Para o PEDB em estudo, foram realizados 8 ensaios por cada tipo de amostra. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2 do anexo B. Foi ainda efectuada uma análise de dados através do Ttest, um suplemento existente no Excel. Esta análise permite identificar se realmente os valores médios são estatisticamente diferentes entre si. Para os valores obtidos neste ensaio, todos os valores revelaram ser diferentes.

A Figura 8 demonstra o comportamento do índice de fluidez do PE estudado.

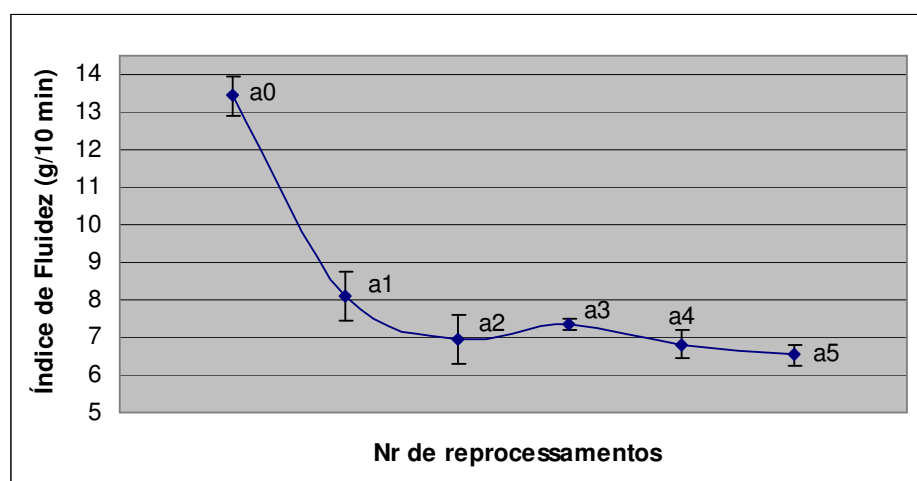


Figura 8 - Variação do índice de fluidez em função do número de processamentos

O PEDB apresenta um decréscimo significativo da fluidez nos ciclos iniciais.

Este decréscimo está certamente associado ao desenvolvimento de reticulações entre as cadeias poliméricas que vão restringir a fluidez do material. As diferenças de comportamento observadas podem resultar de um balanço entre este fenómeno e a quebra de ligações [25].

Brunner e Poltersdorf, estudaram o comportamento do PEBD sujeito a múltiplo reprocessamento (35 vezes) após exposição e ataque termomecânico oxidativo. Obtiveram primeiro um decréscimo do índice de fluidez seguido de um ligeiro aumento do mesmo [26]. Como se pode verificar na Figura 7, este comportamento repete-se, para os dois

primeiros ciclos de processamento, seguido de um ligeiro aumento e finalmente um contínuo decréscimo.

Os resultados obtidos neste ensaio podem ser devido às diferenças de processamento e a um maior ou menor contacto com o oxigénio. Normalmente um maior contacto com o oxigénio leva a uma maior intensidade de degradação, aumentando o índice de fluidez, e um menor contacto com o oxigénio, leva a uma maior predominância das ligações cruzadas, diminuindo o índice de fluidez.

3.2. Ensaio de tracção

Depois de analisados os resultados obtidos nos ensaios de tracção - 5 ensaios para cada tipo de material - na Tabela 3, 4 e 5 no anexo B deste trabalho podemos observar a evolução das propriedades mecânicas ao longo de vários ciclos de processamento.

Em maior detalhe podemos analisar a evolução das propriedades medidas nos gráficos apresentados nas Figuras 9 a 11.

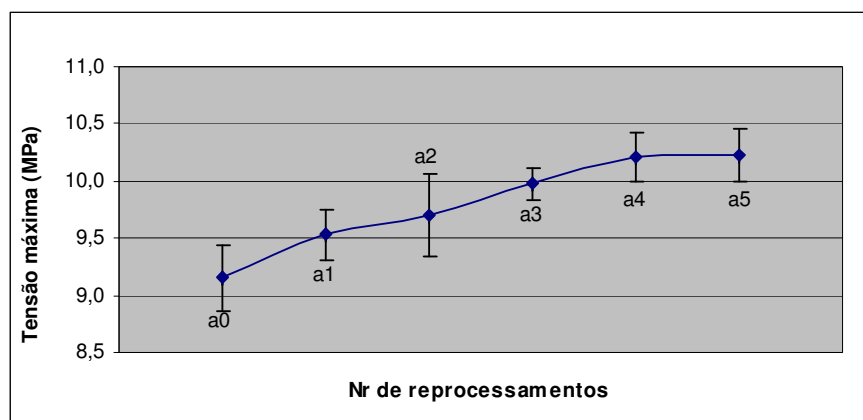


Figura 9 - Variação da tensão máxima com o número de processamentos

Apesar da pouca variação na tensão máxima ao longo dos sucessivos ciclos de processamento, observa-se um ligeiro crescimento com o aumento do número de reprocessamentos. Este é um resultado que está em concordância com a diminuição do índice de fluidez ao longo do reprocessamento, apontando também para uma reticulação do polímero.

Na Figura 10 observa-se a variação da extensão à ruptura ao longo dos ciclos de reprocessamento.

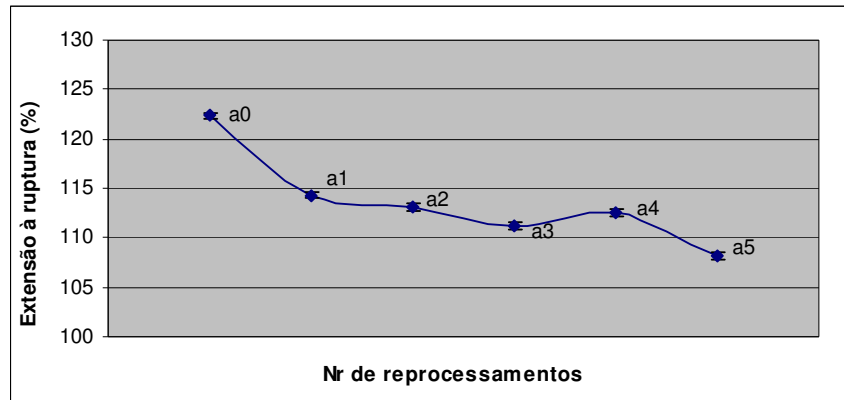


Figura 10 - Variação da extensão à ruptura com o número de processamentos

A extensão à ruptura, por sua vez, diminui com o aumento do número de processamentos, deixando perceber que existe uma perda de ductilidade do material. Este resultado é corroborado pelo aumento da tensão máxima dos materiais à medida que aumenta o número de processamentos.

Abaixo na Figura 11, pode-se observar a evolução do módulo de elasticidade ao longo dos vários processamentos.

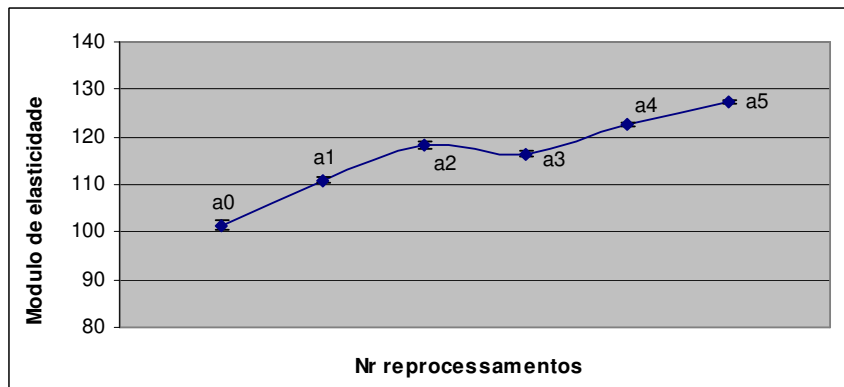


Figura 11 - Variação do módulo de elasticidade com o número de processamentos

Dzskrewicz [27] apontou como causa do decréscimo das propriedades mecânicas em materiais reprocessados, a degradação do material.

No presente estudo, esta degradação é comprovada pela perda de ductilidade ao longo dos vários ciclos de extrusão, entrando em concordância com o presumível aumento de reticulação inferido a partir da variação do índice de fluidez com o reprocessamento (ver ponto 3.1). No entanto, no polietileno os fenômenos termo-oxidativos podem dar origem a outro tipo de estruturas, com ligações duplas ou a quebra de cadeias com formação de grupos carbonilo e carboxilo, que contribuem de igual forma para a redução da ductilidade do material [3].

3.3. Ensaios de Impacto

Nos ensaios de impacto, tal como era de prever, os corpos de ensaio não sofreram ruptura [7].

Apesar disto, foram registados os valores lidos no mostrador, observando-se alguma variação na energia absorvida, pelos diferentes corpos ensaiados.

No gráfico abaixo podemos visualizar com maior pormenor a variação da energia absorvida impacto com o número de processamentos.

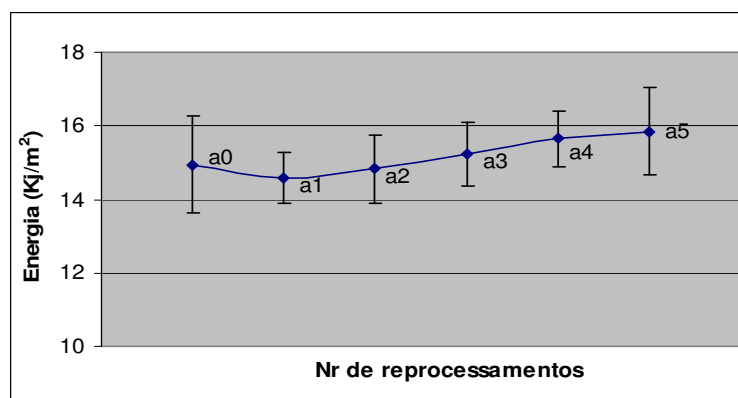


Figura 12 - Variação da energia de impacto com o número de reprocessamentos

Observa-se então, que não existe qualquer variação significativa da energia de impacto ao longo dos reprocessamentos. Na Tabela 6 do anexo C podem-se observar os resultados obtidos. Foi também aplicada a ferramenta de Excel de análise de dados, que nos permitiu concluir que na verdade não existe nenhuma diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos para as várias amostras, pois o módulo $|T_{sat}|$ é inferior ao valor de $T_{crit2 tail}$.

3.4. Microscopia electrónica de varrimento

Da análise de superfície da fractura após ensaios de tracção efectuada por microscopia electrónica de varrimento, resultaram as micrografias das Figuras 13 a 18 apresentadas a seguir para ampliações de 80x e 150x

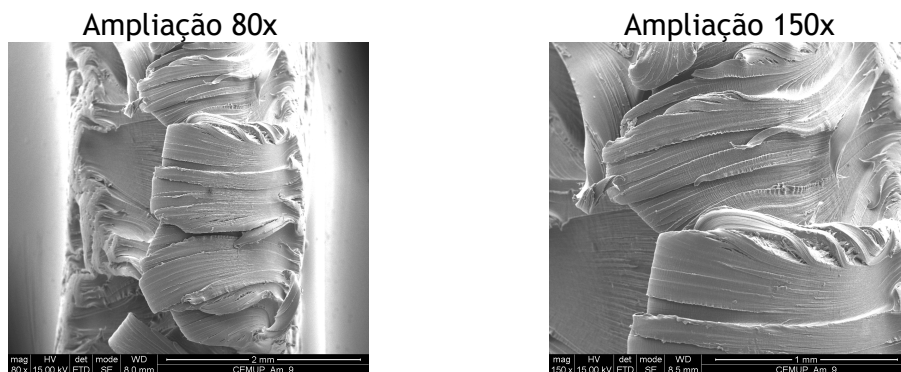


Figura 13 - Micrografias do material virgem

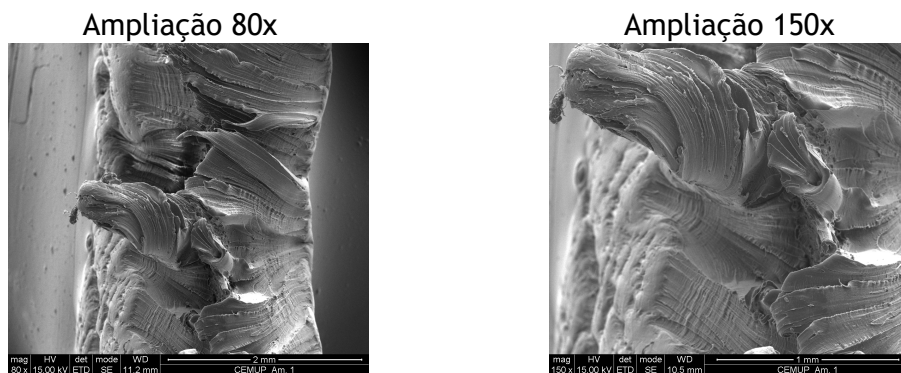


Figura 14 - Micrografias do material resultante da 1ª extrusão

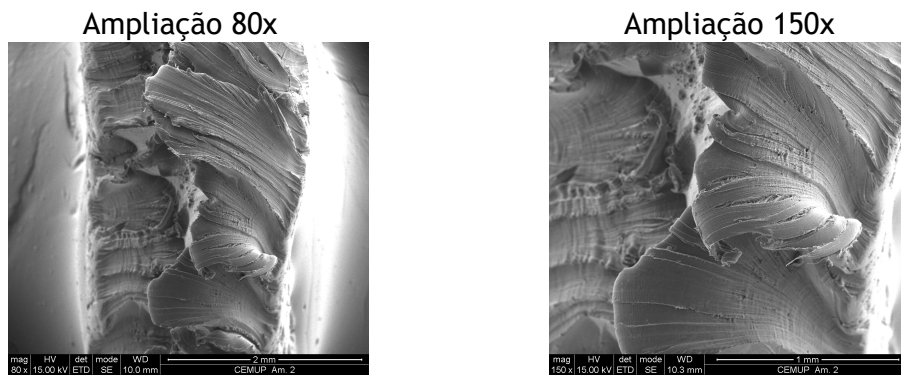


Figura 15 - Micrografias do material resultante da 2ª extrusão

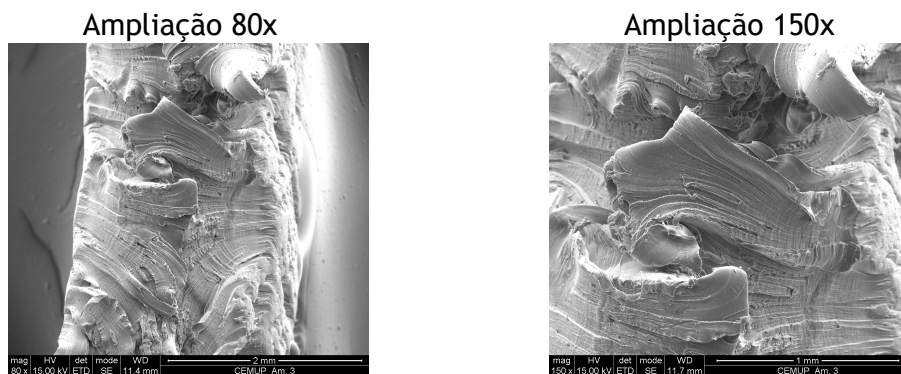


Figura 16 - Micrografias do material resultante da 3ª extrusão

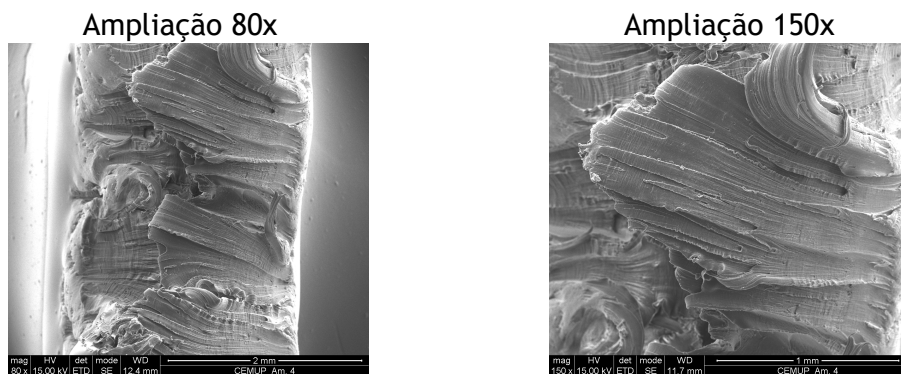


Figura 17 - Micrografias do material resultante da 4ª extrusão

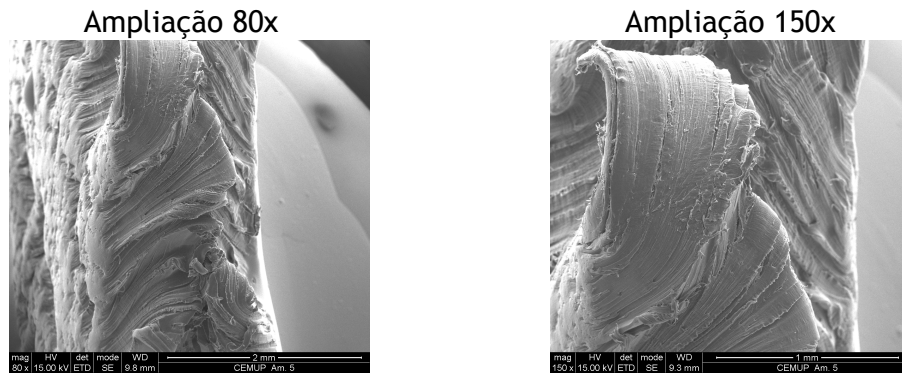


Figura 18 - Micrografias do material resultante da 5ª extrusão

Através da observação das micrografias, verifica-se que as superfícies de fractura apresentam pouca variação ao longo dos vários ciclos de processamento. Observa-se igualmente que todas as amostras sofreram deformação plástica antes da ruptura, comportamento típico dos termoplásticos [6].

Este resultado está em concordância com os obtidos para a extensão após ruptura, que apresenta uma pequena variação ao longo dos vários ciclos de processamento.

3.5. ATR

A Figura 19 apresenta o espectro de infravermelho para o material virgem e materiais resultantes dos vários ciclos de reprocessamento.

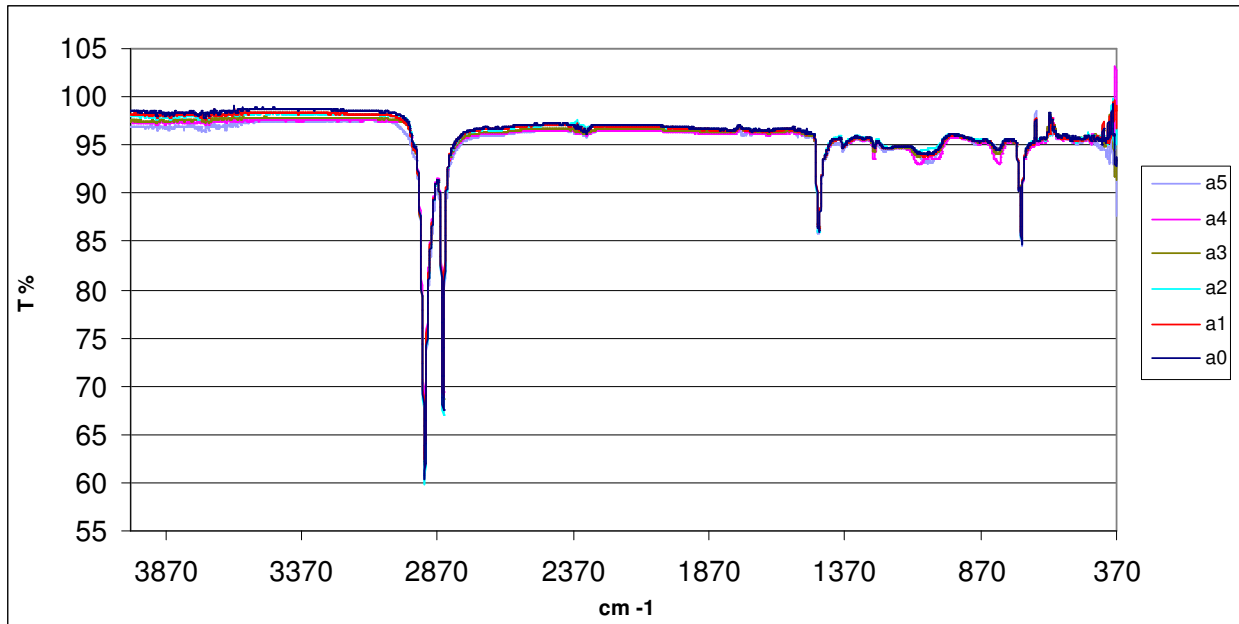


Figura 19 - Espectro de infra vermelho para o material virgem e material resultante das extrusões.

Fazendo-se uma ampliação da região atribuída a grupos carbonilo (absorção $\approx 1720\text{cm}^{-1}$) resultantes da oxidação do polietileno [3] [22 - 23], podemos observar através da Figura 19 uma alteração nos picos da curva correspondente à amostra a5.

Esta alteração pode indicar uma possível degradação do material polimérico, entrando em concordância com que o já havíamos verificado no decréscimo do índice de fluidez e o decréscimo das propriedades mecânicas.

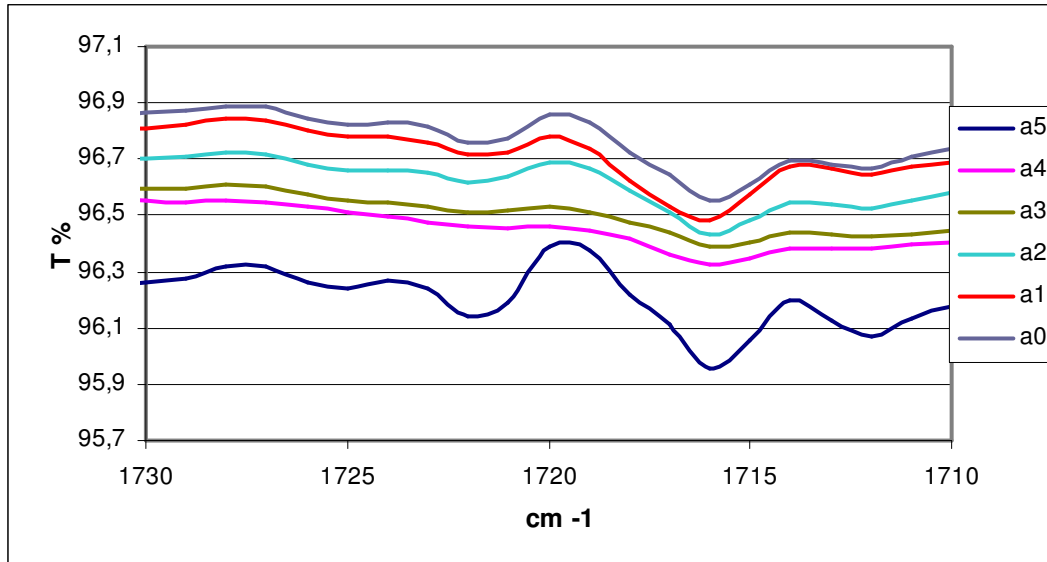


Figura 20 - Espectro de infravermelho para o material virgem e material reprocessado na faixa de comprimento de onda de 1710 a 1730 cm^{-1}

Tal como já mencionado na secção 2.5 deste trabalho, as propriedades de um polímero são consequência da sua estrutura química e molecular.

Quando um polímero é sujeito a sucessivos ciclos de processamento a cisão de cadeias, acompanhada de possíveis oxidações e formação de reticulações são as alterações químicas que podem ocorrer [18]. Quando se submete o polímero a solicitações de elevada energia térmica, moléculas de hidrogénio e de alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular podem libertar-se levando a um aumento de insaturações, como resultado deste aumento, existe o aparecimento de reticulações resultantes de ligações C-C entre as diferentes moléculas. Alternativamente, algumas destas cadeias podem ligar-se a átomos de oxigénio dando origem a cadeias com grupos carbonilo.

O índice de carbonilo torna-se assim num factor de análise importante para avaliar a evolução da estrutura molecular do PEBD em estudo.

Na Tabela 7 do anexo D estão reportados os valores de índice de carbonilo encontrados para as várias amostras analisadas.

Na Figura 21 e 22 abaixo podemos observar em detalhe a evolução dos índices de reticulação e de carbonilo.



Figura 21 - Variação do índice de carbonilo com o número de reprocessamentos

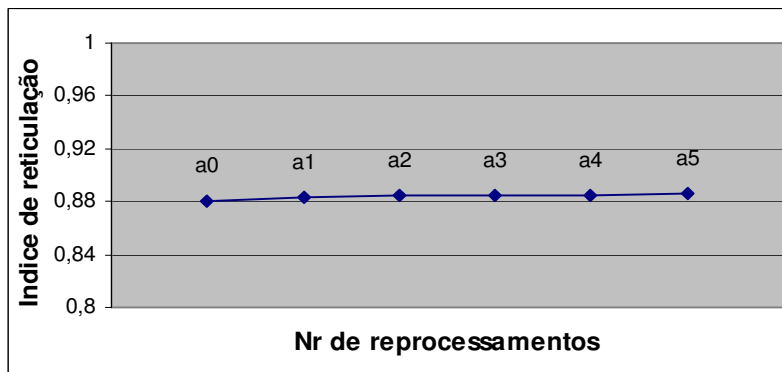


Figura 22 - Variação do índice de reticulação com o número de reprocessamentos

O índice de carbonilo permite-nos identificar o grau de degradação de um material, quando sujeito a comparações. Normalmente a degradação é maior nos materiais que apresentam índices de carbonilo superiores. Neste estudo podemos observar que este índice tem uma ligeira tendência de aumento, sugerindo que o material sofre degradação.

O índice de reticulação apresenta ligeiro aumento, observando-se um maior crescimento deste índice nos ciclos iniciais (até a2) seguido de uma tendência de estabilização, permitindo especular que a degradação apresentada por este material fica a dever-se a mecanismos de reticulação molecular.

Para o PEBD em estudo, o índice de carbonilo e de reticulação demonstram que o material sofreu degradação com o aumento do número de ciclos de reprocessamento corroborando os resultados obtidos no índice de fluidez e ensaios mecânicos [22].

3.6. Raios X

A cristalinidade de um polímero pode ser afectada pelas condições de trabalho ou processos mecânicos a que um material é sujeito [28].

A análise dos difratogramas de raios - x, permite-nos medir a evolução do grau de cristalinidade percentual do PEBD ao longo dos vários ciclos de processamento. Na Figura 23, estão apresentados os vários difractogramas para o material virgem e o material resultante dos vários processamentos.

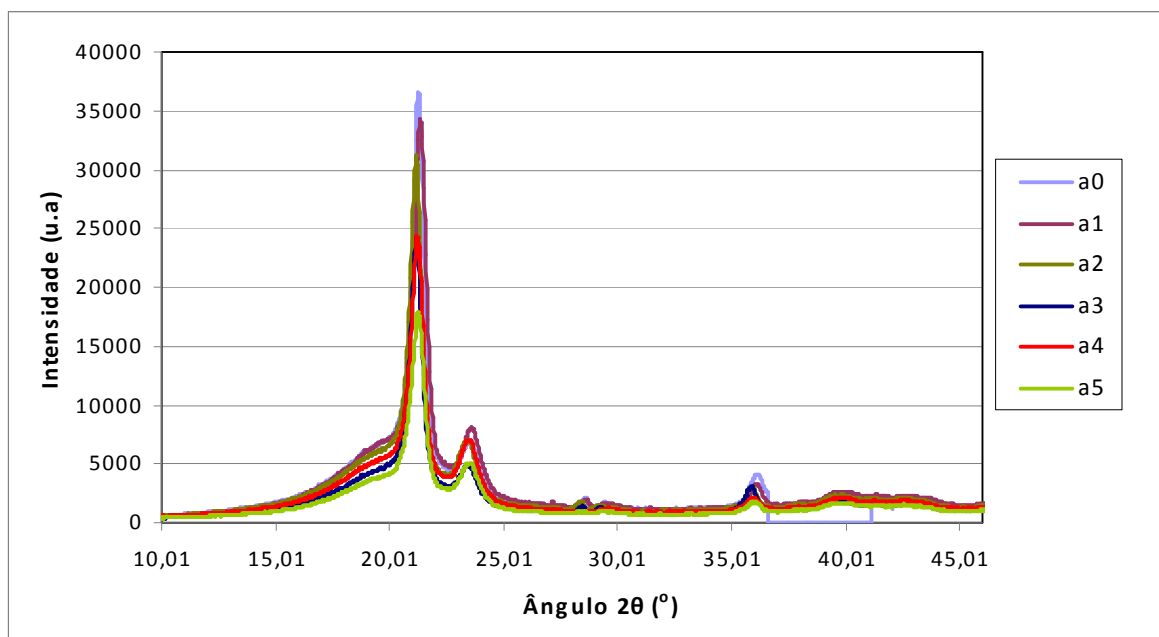


Figura 23 - Difractograma de raios - x para material virgem e material resultante das extrusões.

A área analisada para cada amostra foi a mesma. Contudo, as amostras usadas nos ensaios tinham uma grande superfície de análise, e todas elas apresentam uma grande bossa na cauda do pico de maior intensidade, este a sensivelmente 21°, que poderemos dizer que corresponde a uma fase cristalina deste polímero.

Analisando a evolução deste pico com algum pormenor, podemos verificar na Figura 24 que existe uma tendência de diminuição da cristalinidade do material ao longo do reprocessamento. Esta tendência é comprovada pela largura dos picos, que tem uma tendência de aumento e pela intensidade do pico que tem tendência a diminuir.

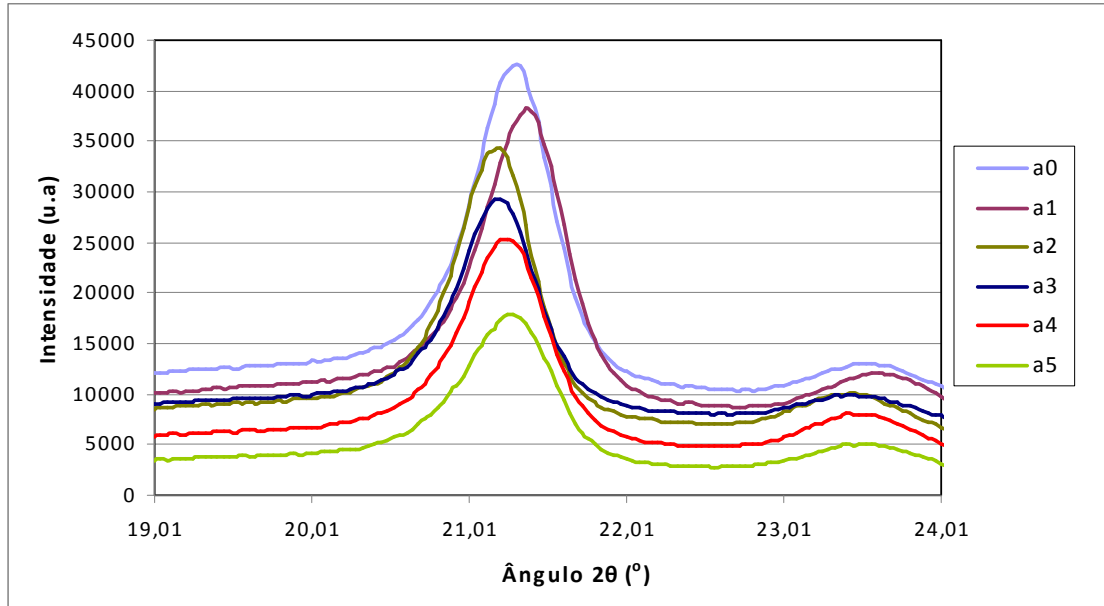


Figura 24 - Diffractograma de raios - x para material virgem e material resultante das extrusões na faixa de 19.01° e 24.01°

Sabe-se que, quanto mais largo for o pico menor será o grau de cristalinidade a ele associado, assim como menor será o tamanho de grão da fase cristalina [22]. A bossa antecedente ao pico tem também uma tendência de diminuição o que permite antever um aumento da fase amorfa do polímero. Esta diminuição da fase cristalina, poderá estar associada à degradação termo oxidativa do material predominada por mecanismos de reticulação.

Varsile e Seymon apontaram como causa do aumento do peso molecular aquando a acção de mecanismos degradativos a predominância do fenómeno de reticulação sobre o de cisão das cadeias poliméricas. Esta predominância permite uma diminuição do grau de cristalinidade pois as ramificações poliméricas aumentam, não permitindo um arranjo tão ordenado das mesmas [6]. Já La Mantia, Martins e De Paoli obtiveram um aumento do grau de cristalinidade com o aumento do número de reprocessamentos possivelmente causado pelo aumento da cisão molecular, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas permitindo assim uma predisposição à cristalização, o que acarretou uma diminuição do peso molecular [29 - 30].

Para analisar com mais algum pormenor os resultados obtidos, usou-se o programa de simulação Winfit Free Wear. A área de análise foi sempre a mesma, de forma a não introduzir mais variações de possíveis erros.

Através deste programa conseguiu -se obter desconvulsões dos picos na zona dos 15°-20°, e através dos resultados obtidos nestas desconvulsões, foi possível analisar a evolução das áreas dos picos principais, e evolução do tamanho de grão.

Na Figura 25 podemos observar a título de exemplo um gráfico obtido para o material virgem (a0) depois de aplicado o software Winfit.

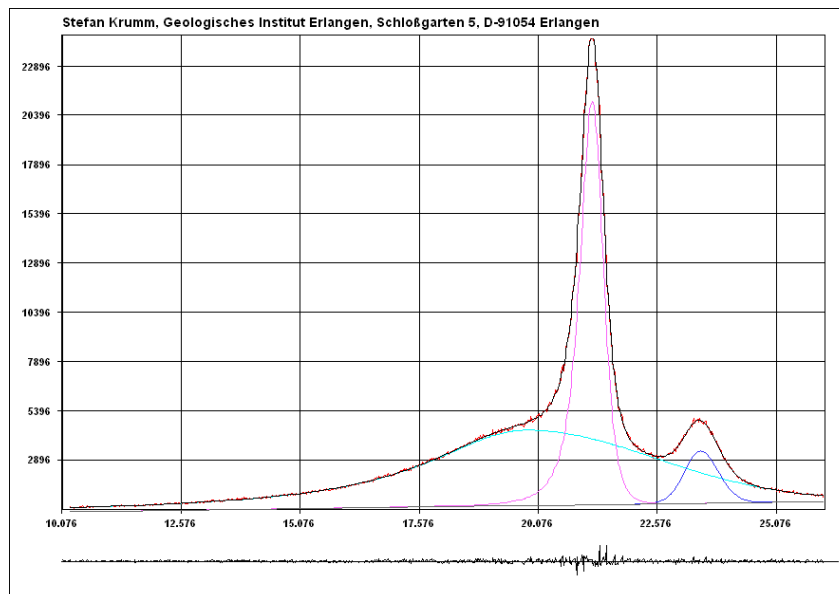


Figura 25 - Diffractograma obtido após a desconvulsão com o programa Winfit, para o material virgem.

Como se pode observar, é visível a existência de 2 picos, que poderão corresponder à fase cristalina, para todas as amostras observaram-se a igual existência de 2 picos.

Assim sendo, e pelos resultados obtidos para a largura a meia altura dos picos ao longo de vários ciclos de processamento, podemos dizer que houve uma diminuição da cristalinidade, pois tal como já referido neste trabalho, sabe-se que quanto maior for a largura a meia altura menor será o valor de cristalinidade e o valor do tamanho de grão.

No anexo E, encontra-se a Tabela 8 com os resultados obtidos através do programa Winfit. Na Figura 26 podemos visualizar esses mesmos resultados, e observar a evolução da largura a meia altura para os picos a 23° e 21°.

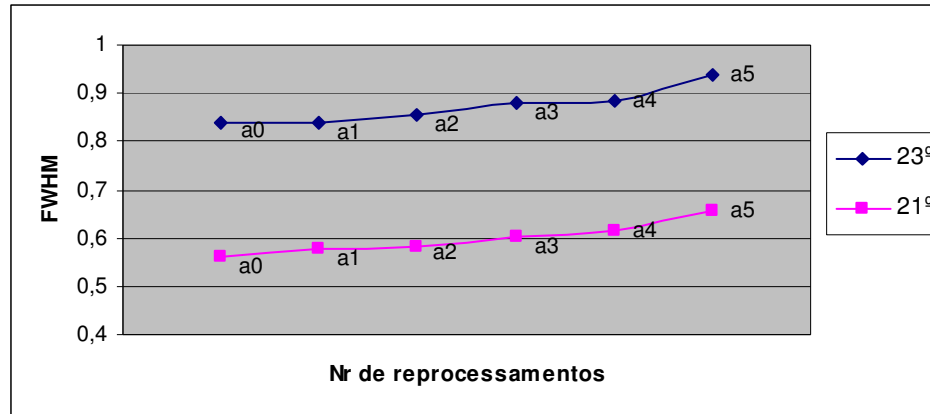


Figura 26 - Variação da largura a meia altura (FWHM) ao longo dos ciclos de reprocessamento para os picos a 23° e 21°

Na Figura 27, podemos observar a evolução do tamanho de grão no pico a 23°, ao longo dos ciclos de reprocessamento, obtido a partir do Winfit para o Integral de Breath e a média de Fourier Analysis.

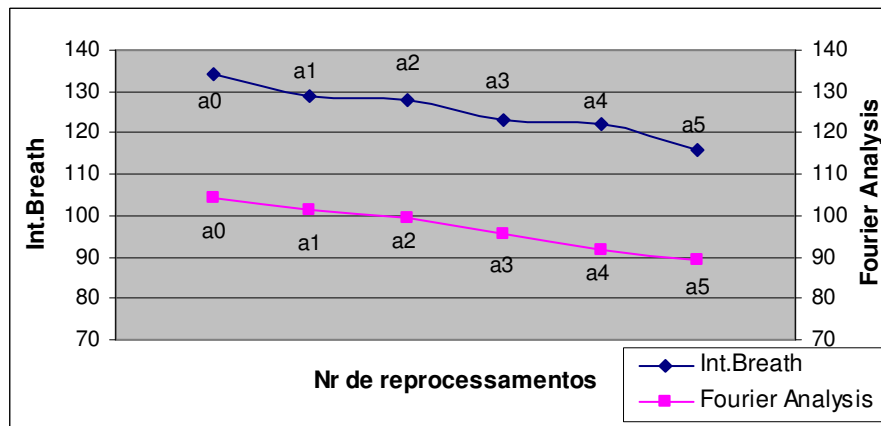


Figura 27 - Variação do tamanho de grão no pico a 23° ao longo dos ciclos de reprocessamento obtido a partir do Winfit para o Integral Breath e a média de Fourier Analysis.

Observa-se uma tendência de diminuição do tamanho de grão obtido pelo Integral de Breath e para a média dos valores de Fourier Analysis. Mediante estes resultados poderemos dizer que a diminuição do tamanho de grão está ligada a uma amorfização do material resultante da degradação do mesmo ao longo dos vários ciclos de reprocessamento, entrando assim em concordância com os demais resultados obtidos nesta secção.

4. Conclusões

4.1. Conclusões do trabalho

Pelos resultados obtidos neste trabalho, podemos confirmar que o polietileno sofreu uma degradação das suas propriedades químicas quando é sujeito a vários ciclos de processamento por extrusão.

Esta degradação deverá ser essencialmente termo-oxidativa, que potencia o desenvolvimento de mecanismos de reticulação, evidenciada pela diminuição do índice de fluidez, e conseqüente aumento da viscosidade típica de um aumento do peso molecular do polímero. Relativamente às propriedades mecânicas, conseguimos verificar um aumento da rigidez, verificada pelo aumento da tensão máxima ao longo dos reprocessamentos, acompanhada por uma diminuição da extensão após ruptura (perda de ductilidade), não sendo por isso possível afirmar que as mesmas se degradaram.

O índice de carbonilo e de reticulação demonstraram uma variação pouco significativa nas condições de reprocessamento testadas, não contribuindo para a afirmação o material sofreu degradação.

Os resultados obtidos da análise da evolução da cristalinidade e do tamanho de grão do material deixam especular que os fenómenos termo-oxidativos predominantes são os mecanismos de reticulação, confirmando que o material sofre um aumento do peso molecular em concordância com a diminuição do índice de fluidez e conseqüente aumento da viscosidade.

Apesar da degradação sofrida e da perda de propriedades a ela inerente, o polietileno de baixa densidade reprocessado pode ser usado na indústria de artefactos de baixa gama (indústria produtora de baldes, cabides...) onde o cumprimento de propriedades exigido ao produto final não é elevado. Não deveremos também esquecer que a utilização de materiais reciclados permite uma efectiva redução de custos, proporcionando também um menor impacto ambiental.

4.2. Propostas para trabalhos futuros

Entretanto, abaixo apresento algumas sugestões para trabalhos futuros, que poderão complementar este estudo:

- De modo a tornar mais claros os efeitos do reprocessamento por extrusão neste polímero, seria útil calcular o peso molecular médio de cada uma das amostras resultantes do reprocessamento. Tal poderia ser feito, por exemplo por *gel permeation chromatography* (GPC);
- Estudo da evolução das propriedades de um material polimérico, quando sujeito (em ambiente industrial) a sucessivos ciclos de injeção, intercalados com a extrusão do material, podendo-se desta maneira simular com maior rigor o ciclo de vida dos polímeros;
- Análise de misturas de PE e PP, uma vez que numa empresa recicladora, por muito e melhor separação que se faça, existem plásticos que não são puramente PE ou PP;
- Comparação de reprocessamentos múltiplos de um polímero usado na indústria injeção em cadeia aberta e cadeia fechada;
- Estudo da influência do reprocessamento no comportamento à fadiga do polietileno de baixa densidade;

Referências bibliográficas:

- [1] <http://www.ecotool.it>
- [2] <http://gorni.eng.br>
- [3] Billmeyer Jr, F. W. - Textbook of Polymer Science, 3ª ed.; John Wiley & Sons, 2000
- [4] Coutinho, F.M.B; Mello, I.L; de Santa Maria, L.C. - Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003
- [5] Lewis, C.L; Bruser, A.M - Effect of reprocessing pré-consumer polyethylene in an injection molding environment; Pennsylvania College of Technology, 1998
- [6] Smith, W.F - Princípios de ciência e engenharia dos materiais, 3ª ed; Mc-Graw Hill, 1998
- [7] Characterization of Polyethylene with differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA); Netzsch Applications Laboratory Newsletter, 2005
- [8] Plasnec; Resinas termoplásticas, Lda; Divisão de resinas - Manual do plástico
- [9] Hobbs, G.; Halliwell, S. - Recycling of plastics and polymer composites; Polymer Recycling, 2000
- [10] Eguiazábal, J. I.; Nazabal, J. - Reprocessing polycarbonate/ Acrylonitrile- Butadiene-Styrene blends: influence on physical properties. Polymer engineering and science, 1990
- [11] Han, O. S.; Lee, W. D.; Han, H. O. - Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene; Polymer Degradation and Stability, 1999
- [12] Bernardo, C.A; Cunha, A, M; Oliveira, M, J - The recycling of thermoplastics. Prediction of the properties of mixtures of virgin and reprocessed polyolefins; Polymer Engineering and Science, 1996
- [13] Leidner, J. - Plastics waste: recovery of economic value (plastics engineering); New York: Marcel Dekker Inc., 1981.
- [14] Gugumus, F. - Mechanisms of polymer degradation and stabilization; London: G. Scott, ed., Elsevier Applied Science, 1990
- [15] Cohen-Addad, J. P.; Schmit, C. - Polyethylene. Kinetics of crosslink as observed in a semi local space-scale using NMR; Journal of polymer science, Part C, polymer letters, 1987
- [16] Benham, J.V; Pullukat, T.J - Analysis of the types and amounts of carbonyl species present in oxidized polyethylene; Journal of Applied Polymer Science, 1996
- [17] Bueno, A - Manual de espectroscopia vibracional; São Paulo; MacGraw-Hill, 1989
- [18] Dontula, N; Campbell, G.A; Connelly, R. - A study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder; Polymer engineering and science, 1993

- [19] Norma NP-1998 - Ensaios de tracção em Materiais Plásticos, Norma Portuguesa definitiva, 1976
- [20] Davim, J.P; Magalhães, A.G - Ensaios mecânicos e tecnológicos; Estante editora, 1992
- [21] Zahavich, A. T. P. Takcs, E, Vlachopoulos - The effect of multiple extrusion passes during recycling of high density polyethylene; Advances in polymer technology, 1997
- [22] Pavia D.L.; Lampman, G.M; Kriz, G.S. - Introduction to spectroscopy, 3^a ed; Brooks Cole, Thomson learning, 2001
- [23] Rodriguez, F; Cohen, C; Ober, C.K; Arches, L.A - Principles of polymers science, 5^aed; Taylor & Francis, 2003
- [24] Ghaemy, M.; Fruzendeh, S. - Synergistic Effects of Some Phosphites Antioxidants Used in Polypropylene Stabilization; Polymers Journal, 1999
- [25] Grassley, W - Effect of long branches on the temperature dependence of viscoelastic properties in polymers melts; Macromolecules, 1982
- [26] Brunner, D; Poltersdorf, B - Property changes brought about by multiple processing; Kunststoffe plast Europe, Duisburg, 1998
- [27] Dezeskiewicz, A - The effects of generations of regrind on the mechanical and reological properties of some select resins, Annual Technical Conference, 1991
- [28] Camilli, M.C - Princípios de estabilização térmica e à luz de materiais poliméricos; São Paulo, Ciba-Geigy Química, S.A, 1991
- [29] La Mantia, F.P - Mechanical properties of recycled poly-mers; Macromolecular Symposia, 1999
- [30] Matins, M.H; De Paoli M.A. - Polypropylene compounding with post-consumer material:II; Polymer degradation and stability, 2002
- [31] Adams, W.P; Costeous, S. - Thermorheological behaviour of polyethylene; Effects microstructure and long chain branching macromolecules; 2001
- [32] Aurrekoetxea, J; Sarrionandia, M. A; Urrutibeascoa, I; Maspoch, M. LI. - Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isostatic polypropylene; Journal of materials science, 2001
- [33] Braun, D., H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit - Polymer Synthesis: Theory and Practice; 4^a Edição, 2005
- [34] Cornier-Ríos, H; Sundaram, P.A; Celorie, J.T. - Effect of recycling on Material Properties of glass-filled polyethylene terephthalate; J. Polym Environ, 2007
- [35] Costa, T.H.S; Fontana, J.A.C; Kossaka, J; Taraszkiwicz, T - Estudo do comportamento mecânico de alguns termoplásticos; Universidade Federal do Paraná

- [36] Costa, V. G - Avaliação reológica de reprocessibilidade de propileno; Sociedade Brasileira de Química, 2001
- [37] Henninger, F. - Aspects of Greenhouse Film Stabilization, Handbook of Polymer Degradation; Editores S.H. Hamid, M.B. Amin, A.G. Maadlah, Marcel Dekker, Nova Iorque, Estados Unidos da América , 1992
- [38] <http://www.mateweb.com>
- [39] <http://www.planetaplastico.com.br>
- [40] <http://www.polymerchemistryhypertext.com/IntroduçãoAosPolímeros.htm>
- [41] Hoof, A; Jacobsson, S - Thermo-oxidative degradations of low density polyethylene close to industrial processing conditions; Journal of applied polymer science, John Wiley & Sons, 1981
- [42] Ingham, A, M; Henson, R.C. - Interpreting Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of simple organic compounds for beginner; Journal of Chemical Education, 1984
- [43] J. A. Brydson - Plastics Materials, Estados Unidos da América, 1989
- [44] John Scheirs - Compositional and Failure Analysis of Polymers, a practical approach; John Wiley Sons, Ltd, England, 2000
- [45] Milagres, E.G; Vital, B.R; Lúcia, R.M.D; Pimenta A.S. - Compósitos de partículas de Madeira de Eucalyptus grandis, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades; Sociedade de investigações florestais, 2006
- [46] Norma NP EN ISO 1130:2007 - Materiais plásticos, Determinação do índice de fluidez em massa (MFR) e em volume (MVR) dos materiais termoplásticos, Instituto Português da Qualidade, 2007
- [47] Santos, R; Martins, J.G - Materiais para construção - plásticos; Polímeros conceitos gerais, 2004
- [48] Silverstein, P.M.; Bassler, G.C; Morrill T.C - Spectrometric Identification of organic compounds, 5ª ed; John Wiley & Sons, inc, 1991
- [49] Stangenberg, F; Agren, S.; Karlsson, S - Quality of recycled Plastics by Spectroscopy and Chromatography; Vieweng & Sohn Verlagsgesellschaft mbh, 2004
- [50] Strapasson, R; Pereira, M.F.R; Sydenstricker, T.H.D; Amico, S.C - Análise da influência de múltiplas extrusões nas propriedades do polipropileno; II congresso de Termodinâmica Aplicada, 2004
- [51] Vasile, C, Seymon, R.B - Handbook of polyolefins - systems and properties; Marcel Derker, Inc, 1993

Anexos

A. Método de realização experimental

Depois de atingidas as condições ideais para a extrusão - temperatura de 200-240°C, procedeu-se a realização das amostras da seguinte forma:

1. Proceder à extrusão do polietileno de baixa densidade virgem na sua totalidade (75 kg);
2. Verificar que a camisa e o fuso estão sem qualquer tipo de resíduo do processamento anterior;
3. Retirar 2 kg de material extrudido e identificar;
4. Proceder à 2ª extrusão do PEBD na sua totalidade
5. Repetir o ponto 2 e 3;
6. Proceder à 3ª extrusão do PEBD na sua totalidade
7. Repetir o ponto 2 e 3;
8. Proceder à 4ª extrusão do PEBD na sua totalidade
9. Repetir o ponto 2 e 3;
10. Proceder à 5ª extrusão do PEBD na sua totalidade
11. Repetir o ponto 2 e 3;

B. Resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez

Na Tabela 2, encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de índice de fluidez com a respectiva análise de dados.

Tabela 2 - Valores de Índice de Fluidez

	MFI medio	Desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail
a0	13,43	0,54	a0- a1	16,84	2,14
a1	8,09	0,64	a1- a2	3,46	2,13
a2	6,93	0,66	a2- a3	3,30	2,16
a3	7,34	0,16	a3- a4	3,70	2,20
a4	6,81	0,36	a4- a5	3,60	2,14
a5	6,54	0,26			

C. Resultados obtidos nos ensaios de tracção

Nas Tabelas 3, 4 e 5 estão os resultados obtidos nos ensaios de tracção e respectivas análises de dados.

Tabela 3 - Valores de tensão máxima e extensão à ruptura.

	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail	ϵ_{rot} (%)	desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail
a0	9,15	0,28	a0- a1	2,96	2,31	122,33	0,23	a0- a1	5,12	2,31
a1	9,53	0,22	a1- a2	2,76	2,36	114,33	0,36	a1- a2	4,48	2,30
a2	9,70	0,36	a2- a3	2,84	2,57	113,13	0,39	a2- a3	7,31	2,41
a3	9,98	0,14	a3- a4	2,51	2,37	111,21	0,35	a3- a4	5,54	2,53
a4	10,21	0,21	a4- a5	3,61	2,31	112,51	0,34	a4- a5	4,67	2,38
a5	10,23	0,23				108,13	0,36			

Tabela 4 - Valores do módulo de elasticidade

	E (módulo de elasticidade)	desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail
a0	101,51	1,00	a0- a1	16,04	2,36
a1	110,98	0,63	a1- a2	15,41	2,31
a2	118,36	0,72	a2- a3	14,28	2,36
a3	116,48	0,50	a3- a4	17,67	2,31
a4	122,50	0,46	a4- a5	16,22	2,31
a5	127,29	0,37			

Tabela 5 - Valores de tensão de cedência e extensão de cedência

	σ_{ced} (MPa)	desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail	ϵ_{ced} (%)	desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail
a0	8,00	0,22	a0- a1	2,91	2,31	7,89	0,24	a0- a1	5,69	2,31
a1	8,35	0,25	a1- a2	2,84	2,30	8,81	0,22	a1- a2	4,21	2,36
a2	8,76	0,17	a2- a3	2,86	2,26	9,57	0,29	a2- a3	3,46	2,31
a3	8,89	0,18	a3- a4	2,81	2,15	10,27	0,29	a3- a4	3,56	2,31
a4	8,85	0,34	a4- a5	2,89	2,46	10,90	0,36	a4- a5	4,15	2,44
a5	8,93	0,16				10,93	0,18			

D. Dados obtidos nos ensaios de impacto

Na Tabela 6, encontram-se os resultados obtidos para os ensaios de impacto.

Tabela 6 - Valores de energia de impacto

	Kj/m ²	Desvio padrão	Valores comparados	Tsat	T_critical 2 tail
a0	15,86	1,18	a0- a1	0,56	2,45
a1	15,24	0,86	a1- a2	0,45	2,36
a2	14,82	0,94	a2- a3	0,73	2,31
a3	15,15	0,75	a3- a4	0,81	2,31
a4	14,59	0,69	a4- a5	0,33	2,36
a5	14,94	0,93			

E. Resultados obtidos no cálculo do índice de carbonilo

Na Tabela 7, estão discriminados os resultados obtidos para o índice de reticulação e índice de carbonilo.

Tabela 7 - Valores de índice de reticulação e índice de carbonilo

	$\approx 720 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$
a0	0,8799	0,998
a1	0,8848	0,999
a2	0,8808	1,0005
a3	0,8874	1,0014
a4	0,8856	1,0011
a5	0,8836	1,0042

F. Resultados obtidos da análise através do software Winfit

Na Tabela 8 encontram-se os resultados obtidos através da utilização do software Winfit na análise dos difractogramas de raios -x.

Tabela 8 - Resultados obtidos no software Winfit

	Int Breath		Tamanho de grão (Å)				Area		FWHM	
	23°	21°	23°		21°		23°	21°	23°	21°
			<i>Integral Breath</i>	<i>Média Fourier Analysis</i>	<i>Integral Breath</i>	<i>Média Fourier Analysis</i>				
a0	0,88	0,615	134	104,5	14	21,5	6919	22048	0,837	0,563
a1	0,906	0,675	129	101,5	14	20,5	4489	21541	0,840	0,578
a2	0,952	0,703	128	99,5	14	20	4108	17740	0,856	0,584
a3	0,958	0,709	123	95,5	13	19,5	3667	14661	0,880	0,604
a4	1,027	0,742	122	91,5	13	19,5	3277	14338	0,883	0,615
a5	1,256	0,783	116	89,5	13	19,5	2416	11428	0,940	0,655