



William Buschle Romariz Inacio

**Efeito do reprocessamento nas
propriedades mecânicas em uma blenda
de PEBD/PEAD**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018



William Buschle Romariz Inacio

**Efeito do reprocessamento nas
propriedades mecânicas em uma blenda
de PEBD/PEAD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Aprovada pela comissão examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia Química e
de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marcos Henrique de Pinho

Maurício

Departamento de Engenharia Química e
de Materiais – PUC-Rio

Prof. Veronica Maria de Araujo Calado

Escola de Química – UFRJ

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico
Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 7 de fevereiro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

William Buschle Romariz Inacio

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2015. Cursou Metodologia Seis Sigma – Formação Green Belt no IMECC (Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica) / Unicamp em 2016. Formou-se Gestor de Risco no Bureau Veritas em 2017. Atua como Gestor de Processos e seus respectivos Riscos na Companhia de Canetas Compactor.

Ficha Catalográfica

Inacio, William Buschle Romariz

Efeito do reprocessamento nas propriedades mecânicas em uma blenda de PEBD/PEAD / William Buschle Romariz Inacio ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2018.

104 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Termoplásticos. 4. Reciclagem. 5. Reprocessamento. 6. Injeção. 7. Polietileno. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Em memória dos meus avós Liana
Romariz Inacio e Erich Karl Viktor
Buschle que partiram, mas nos
deixaram lembranças maravilhosas.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado saúde para chegar até aqui, por ter me dado força de vontade para buscar meus objetivos e perseverança para nunca desistir.

Aos meus pais, Susanna e Marcus, por todo amor e carinho, por toda alegria nas horas boas e por todo o apoio nas horas mais difíceis. Sem vocês nada disso seria possível.

À Jessica Leão, minha companheira de todas as horas, pelo carinho, compreensão e apoio incondicional.

Ao meu orientador José Roberto Moraes d'Almeida, pela paciência, atenção e orientação durante todo o período do Mestrado.

À Companhia de Canetas Compactor, pela doação dos materiais utilizados nesse estudo.

À toda minha família e amigos, por estarem presentes na minha vida e por todo o apoio que me deram.

Ao Geovane de Almeida Santos da Silva, por toda ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos de trabalho na Compactor, pela convivência, paciência e apoio.

Ao Sr. Patricio Riveros, pelos conselhos, dicas e novas idéias.

À Profª Monica Marques, pela ajuda e ensinamentos.

À PUC-Rio, pela oportunidade.

Resumo

Inacio, William Buschle Romariz; d'Almeida, José Roberto Moraes. **Efeito do reprocessamento nas propriedades mecânicas em uma blenda de PEBD/PEAD.** Rio de Janeiro, 2018. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os termoplásticos representam a grande maioria dos polímeros empregados hoje em dia e a grande vantagem de sua aplicação é que podem ser reaquecidos e moldados repetidamente. Com a crise do petróleo em 1973, os custos para transformar o petróleo em materiais plásticos se tornaram mais atrativos do que transformá-lo em materiais mais tradicionais. Com isso, os investimentos nas indústrias de transformação cresceram, ao mesmo tempo que a preocupação com o meio ambiente. Devido a facilidade de reprocessar esses materiais a temperaturas moderadas, muitas empresas passaram a reutilizar seus resíduos dentro de seus próprios processos. Neste escopo, esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento mecânico do polietileno de baixa densidade (PEBD) e de uma mistura física formada por polietileno de baixa densidade (PEAD) e polietileno de alta densidade, com uma proporção de 80/20, ao serem submetidos a diversos ciclos de processamento. Os materiais estudados foram preparados e doados pela Companhia de Canetas Compactor. Para este estudo, o material sofreu dez etapas de injeção/extrusão. A partir de ensaios de tração foram determinadas as tensões e cargas máximas suportadas, calculando-se em seguida o módulo de elasticidade, alongamento e tenacidade de cada material. A adição do PEAD é responsável por aumentar a resistência e a dureza do material. Do ponto de vista prático, o material reprocessado não apresentou mudanças significativas de performance. Análises por infravermelho mostraram que não há degradação por oxidação ao longo do processo de reciclagem.

Palavras-chave

Termoplásticos; reciclagem; reprocessamento; injeção; polietileno; PEAD; PEBD; ciclos; comportamento mecânico; tenacidade.

Abstract

Inacio, William Buschle Romariz; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor). **Effect of reprocessing on the mechanical properties of a HDPE/LDPE blend.** Rio de Janeiro, 2018. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Thermoplastics are the most used polymers nowadays on account of being easily reprocessable with high temperatures. During the oil crisis in 1973 the costs of transforming oil into plastic materials became more attractive than turning them into more traditional materials. Furthermore, the investments in transformation industries grew alongside the concern for the environment. Due to the ease of reprocessing these materials a lot of companies started recycling them within their process. In this context, the present study aims to analyze the mechanical behavior of a low density polyethylene (LDPE) and high density polyethylene (HDPE) blend and pure LDPE after 10 cycles of reprocessing. The polymers were donated by Companhia de Canetas Compactor. The materials suffered up to 10 cycles of injection moulding/extrusion. Tensile tests were made to determine the maximum yield stress and maximum load allowed. Afterwards, calculations were made to determine elongation, Young modulus and toughness. The HDPE addition was responsible to raise the materials yield stress and hardness. From a practical point of view the reprocessing didn't affect significantly the materials performance. FTIR analyses didn't detect oxidation through the process.

Keywords

Thermoplastics; recycle; reprocessing; injection moulding; polyethylene; HDPE; LDPE; cycles; mechanical behavior; toughness.

Sumário

1 Introdução	16
2 Revisão bibliográfica	21
3 Procedimento experimental	37
3.1. Materiais	37
3.2. Fabricação das amostras	37
3.3. Fabricação dos corpos de prova	39
3.4. Ensaio de tração	41
3.5. Infravermelho	41
4 Resultados e Discussão	42
4.1. Tensão e Carga máximas	42
4.2. Alongamento	55
4.3. Módulo de Young	61
4.4. Tenacidade	73
4.5. Infravermelho	79
5 Conclusão	84
5.1. Propostas	84
6 Referências bibliográficas	85
Apêndice A – Resultados do ensaio de tração para blenda PEBD/PEAD	87
Apêndice B – Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro	95
Apêndice C – Resultados do Infravermelho para blenda PEBD/PEAD	100

Lista de figuras

Figura 1 - Ciclo de vida dos plásticos	18
Figura 2 - Símbolos de identificação empregados nos artefatos fabricados com os polímeros mais empregados	19
Figura 3 - Taticidade de um polímero	25
Figura 4 - Monômero do polietileno.	27
Figura 5 - Máquina injetora e seus principais componentes.	30
Figura 6 - Máquina extrusora e seus principais componentes.	32
Figura 7 - Mecanismo mecânico-oxidativo do PEAD com possíveis rotas de recombinação.....	34
Figura 8 - Corpo de prova antes do ensaio de tração.....	34
Figura 9 - Corpo de prova após fratura.....	35
Figura 10 - Comportamento mecânico para diferentes classes de polímeros.....	35
Figura 11 - Espectro IR típico do PEAD.....	36
Figura 12 - Espectro IR típico do PEBD.	36
Figura 13 - Rosca de injeção.	38
Figura 14 - Método de preparo das amostras.	39
Figura 15 - Formato padronizado dos corpos de prova, segundo ASTM D638 Tipo V	40
Figura 16 - Corpos de prova injetados.....	40
Figura 17 - Representação gráfica do resultado do ensaio de tração pelo software <i>Dynaview</i>	42
Figura 18 – Representação dos resultados do ensaio de tração pelo software <i>Dynaview</i>	42
Figura 19 - Boxplot "Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos"	44
Figura 20 - Boxplot "Tensão Máxima x N° Ciclos" – descontando os <i>outliers</i>	45
Figura 21 - Boxplot "Carga Máxima x N° Ciclos" – descontando os <i>outliers</i>	45
Figura 22 - Teste de normalidade para tensão máxima	46
Figura 23 - Boxplot "Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos" para o PEBD puro	48
Figura 24 - Boxplot "Carga Máxima (N) x N° Ciclos" para o PEBD puro	48

Figura 25 - Boxplot "Tensão Máxima x N° Ciclos" para o PEBD – descontando os “outliers”	49
Figura 26 - Boxplot "Carga Máxima x N° Ciclos" para o PEBD – descontando os “outliers”	49
Figura 27 - Teste de normalidade para tensão máxima do PEBD puro	50
Figura 28 – Comparação entre blenda e PEBD puro com relação a tensão máxima suportada.	51
Figura 29 - Resultados de resistência a tração (Manuro & Akcelrud, 2008)	52
Figura 30 - Tensão Máximo suportada (MPa) em blendas de PEBD com PEAD irradiado - (Navratil, Manas, Bednarik, Stanek, & Danek, 2015)	55
Figura 31 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos"	56
Figura 32 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos" sem "outliers"	56
Figura 33 - Teste de normalidade para o alongamento	57
Figura 34 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos" descontando os outliers para o PEBD	59
Figura 35 - Teste de normalidade para o alongamento do PEBD puro	60
Figura 36 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao alongamento do material	61
Figura 37 - Curva Tensão x Deformação	62
Figura 38 - Boxplot “Módulo de Young x N° Ciclos”	63
Figura 39 - Boxplot "Módulo de Young x N° Ciclos" sem outliers	64
Figura 40 - Teste de normalidade para o módulo de Young	64
Figura 41 - Boxplot "Módulo de Young x N° Ciclos" sem “outliers” para o PEBD puro.....	67
Figura 42 - Teste de normalidade para o Módulo de Young para o PEBD puro.....	67
Figura 43 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao Módulo de Young do material	69
Figura 44 - Resultados do trabalho de (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017) para o Módulo de Young.....	70
Figura 45 - Módulo de Young x N° Ciclos - (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011)	71
Figura 46 - Módulo de Elasticidade do PEAD x N° de ciclos - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015)	72

Figura 47 - Cristalinidade - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015).....	72
Figura 48 - Dureza - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015).....	73
Figura 49 - Regra do trapézio	73
Figura 50 - Boxplot "Tenacidade x N° Ciclos"	75
Figura 51 - Boxplot "Tenacidade x N° Ciclos" sem outliers	75
Figura 52 - Teste de normalidade para a tenacidade	76
Figura 53 - Boxplot "Tenacidade x N° Ciclos" sem outliers para o PEBD puro.....	77
Figura 54 - Teste de normalidade para a tenacidade do PEBD puro.....	78
Figura 55 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao Tenacidade do material	79
Figura 56 - Espectro Infravermelho do material virgem	80
Figura 57 - Região de valência do espectro de infravermelho do material virgem.....	80
Figura 58 - Região de pêndulo do espectro de infravermelho do material virgem.....	81
Figura 59 - Região de torção do espectro de infravermelho do material virgem.....	81
Figura 60 - Configurações da ligação C-H no polietileno.....	82
Figura 61 - Regiões com interferência por umidade e oxidação	82
Figura 62 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR	83
Figura C1 - Espectro infravermelho após 1 ciclo de processamento	100
Figura C2 - Espectro infravermelho após 2 ciclos de processamento	100
Figura C3 - Espectro infravermelho após 3 ciclos de processamento	101
Figura C4 - Espectro infravermelho após 4 ciclos de processamento	101
Figura C5 - Espectro infravermelho após 5 ciclos de processamento	102
Figura C6 - Espectro infravermelho após 6 ciclos de processamento	102
Figura C7 - Espectro infravermelho após 7 ciclos de processamento	103
Figura C8 - Espectro infravermelho após 8 ciclos de processamento	103
Figura C9 - Espectro infravermelho após 9 ciclos de processamento	104
Figura C10 - Espectro infravermelho após 10 ciclos de processamento	104

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades gerais do polietileno de alta e baixa densidade.	28
Tabela 2 - Propriedades mecânicas à tração do PEBD e PEAD.	29
Tabela 3 - Características dos polímeros estudados	37
Tabela 4 - Condições de temperatura no processo de injeção	37
Tabela 5 - Condições de tempo no processo de injeção	38
Tabela 6 - Condições de pressão no processo de injeção	38
Tabela 7 - Dimensões recomendadas dos corpos de prova, recomendadas pela ASTM 638 tipo V	40
Tabela 8 - Valores médios da tensão e carga máxima para a blenda PEBD/PEAD	43
Tabela 9 - Resultados do teste t-student para Tensão Máxima	46
Tabela 10 - Valores médios da tensão e carga máxima para o PEBD puro	47
Tabela 11 - Resultados do teste t-student para Tensão Máxima do PEBD	50
Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração para PEAD - (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011)	53
Tabela 13 - Resultados do ensaio de tração de uma blenda PP/PBAT - (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017).....	53
Tabela 14 - Valores médios do alongamento para a blenda PEBD/PEAD (mm)	57
Tabela 15 - Resultados do teste <i>t-student</i> para o alongamento.....	58
Tabela 16 - Valores médios do alongamento para o PEBD puro	59
Tabela 17 - Resultados do teste t-student para o alongamento do PEBD puro.....	60
Tabela 18 - Valores médios do Módulo de Young.....	63
Tabela 19 - Resultados do teste "t student" para Módulo de Young	65
Tabela 20 - Valores médios do módulo de Young para o PEBD puro.....	66
Tabela 21 - Resultados do teste "t student" para Módulo de Young para o PEBD puro.....	68
Tabela 22 - Valores médios para Tenacidade por N° ciclos para a blenda PEBD/PEAD	74

Tabela 23 - Resultados do teste "t student" para Tenacidade.....	76
Tabela 24 - Valores médios para Tenacidade (MJ/m ³) - PEBD puro.....	77
Tabela 25 - Resultados do teste "t student" para Tenacidade para o PEBD puro.....	78
Tabela A1 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD virgem.....	87
Tabela A2 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 1 ciclo de processamento.....	87
Tabela A3 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 2 ciclos de processamento.....	88
Tabela A4 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 3 ciclos de processamento.....	88
Tabela A5 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 4 ciclos de processamento.....	89
Tabela A6 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 5 ciclos de processamento.....	89
Tabela A7 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 6 ciclos de processamento.....	90
Tabela A8 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 7 ciclos de processamento.....	90
Tabela A9 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 8 ciclos de processamento.....	91
Tabela A10 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 9 ciclos de processamento.....	91
Tabela A11 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 10 ciclos de processamento.....	92
Tabela A12 - Resultados do alongamento para a blenda PEBD/PEAD.....	92
Tabela A13 – Resultados do módulo de Young (MPa) para a blenda PEBD/PEAD (a).....	93
Tabela A14 - Resultados do módulo de Young (MPa) para a blenda PEBD/PEAD (MPa) (b)	93
Tabela A15 – Resultados da tenacidade (MJ/m ³) para a blenda PEBD/PEAD (a).....	94

Tabela A16 - Resultados da tenacidade (MJ/m^3) para a blenda PEBD/PEAD (b)	94
Tabela B1 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (a)	95
Tabela B2 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (b)	95
Tabela B3 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (c)	96
Tabela B4 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (d)	96
Tabela B5 - Resultados do alongamento para o PEBD puro (a)	97
Tabela B6 - Resultados do alongamento para o PEBD puro (b)	97
Tabela B7 - Módulo de Young (MPa) para o PEBD puro (a)	98
Tabela B8 - Módulo de Young (MPa) para o PEBD puro (b)	98
Tabela B9 - Tenacidade (MJ/m^3) para o PEBD puro (a)	99
Tabela B10 - Tenacidade (MJ/m^3) para o PEBD puro (b)	99

*“Hardships often prepare
ordinary people for an
extraordinary destiny.”*

C.S.Lewis

1

Introdução

Os plásticos são polímeros sintéticos originados do petróleo, semelhantes às resinas naturais encontradas em árvores e plantas, como a celulose. Seu nome vem do grego “*plastikos*”, que significa capaz de ser moldado. Os termoplásticos, foco deste estudo, representam a grande maioria dos plásticos empregados. A grande vantagem de sua aplicação é que podem ser reaquecidos e moldados novamente, facilitando seu processamento e reprocessamento, a partir de técnicas de extrusão, injeção e sopro, maximizando as aplicações possíveis. Tal característica não é válida para os termorrígidos, outra classe de polímeros, pois o reaquecimento pode resultar na decomposição do material e redução das propriedades mecânicas (Brydson, 1999).

1.1. Contexto histórico

1.1.1. 1930-1940

Entre as décadas de 30 e 40, iniciou-se a produção industrial de alguns dos termoplásticos de maior emprego hoje: poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), poliolefinas e polimetilmetacrilato (PMMA). O processo de industrialização ocorreu devido a uma demanda crescente por tais materiais no período, principalmente o PVC, que hoje é o segundo polímero mais utilizado pelas indústrias, atrás apenas do polietileno (PE) (Brydson, 1999).

O PE também foi descoberto, acidentalmente, no mesmo período, mais precisamente em 1931, por dois cientistas, Reginald Gibson e Eric William Fawcett nos laboratórios da Industrial Chemical Industries. Eles estavam reagindo etileno com benzaldeído em altas pressões, quando uma borracha branca se formou. A partir de uma análise, foi identificada como um polímero de etileno (Brydson, 1999).

Ocorreram muitas tentativas para se reproduzir o processo produtivo, até que se descobriu que era necessária a presença de oxigênio para a formação do polietileno. Com a alta demanda comercial do material, em 1939 foi inaugurada a primeira fábrica para produção de polietileno (Brydson, 1999).

1.1.2. 1945-1973

Durante esse período, a descoberta de novos plásticos e a industrialização dos mesmos tiveram um enorme crescimento. Isso ocorreu devido ao entendimento e melhoria contínua de suas características e capacidades, a partir da utilização de novos equipamentos e técnicas mais precisas, e também, da redução no preço das matérias primas necessárias à produção (Brydson, 1999).

Essa redução de custos ocorreu devido ao crescimento mundial das indústrias petroquímicas, o que favoreceu a produção de plásticos. O aumento na capacidade de produção dos reatores industriais permitiu que os plásticos fossem produzidos em larga escala. Além disso, aumentou a competitividade no mercado, entre as grandes empresas de plásticos, para venderem seus produtos com maior qualidade e menor preço (Brydson, 1999).

1.1.3. Crise do petróleo

Em 1973, com a crise do petróleo e, consequentemente, o aumento do preço do barril, começou-se a especular sobre o futuro dos plásticos. Considerando que o custo para converter petróleo em materiais plásticos, incluindo processamento e transporte, ainda seria menor do que para outros materiais mais tradicionais, entendeu-se que os materiais plásticos ganhariam ainda mais importância (Brydson, 1999).

No mesmo período, iniciou-se uma preocupação com o meio ambiente em relação aos impactos da poluição e conservação dos recursos naturais. Por mais que os plásticos não sejam poluidores diretos, seu acúmulo gera muito lixo devido à sua longevidade (Brydson, 1999).

1.1.4. Materiais do século XXI

Os plásticos são definitivamente os materiais do século XXI, mas com as novas tendências de proteção ao meio ambiente, as indústrias vêm se preocupando cada vez mais em como destinar seus resíduos plásticos. A deposição irregular dos mesmos pode gerar danos indiretos como, por exemplo, o entupimento de canais de água. Como os termoplásticos são facilmente moldáveis a temperaturas moderadas, muitas empresas passaram a reutilizar seus resíduos termoplásticos dentro de seus próprios processos, a partir do reprocessamento desse material (Brydson, 1999).

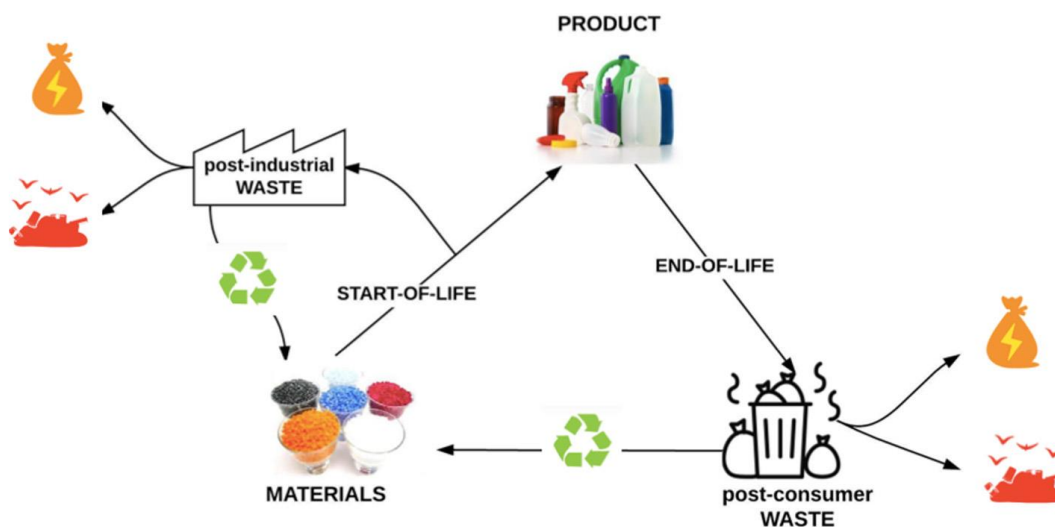


Figura 1 - Ciclo de vida dos plásticos

A iniciativa de reprocessar seus resíduos foi uma maneira encontrada pelas indústrias para reduzir os custos com a compra de matéria prima virgem no processo, tornando o mesmo mais rentável, pois a alimentação dos processos seria baseada em uma relação proporcional entre a matéria virgem e o material reciclado e, também, para criar uma conscientização com o meio ambiente, a fim de reduzir os males da poluição (Brydson, 1999).

Dentre os sete principais causadores de poluição estão o polietileno de alta densidade (HDPE – *High Density Polyethylene*), polietileno de baixa densidade (LDPE – *Low Density Polyethylene*), polipropileno (PP - *Polypropylene*) e poliestireno (PS - *Polystyrene*) (Lower, 2009). A Figura 2 mostra os símbolos usados para auxiliar na identificação e na posterior reciclagem dos principais polímeros empregados.

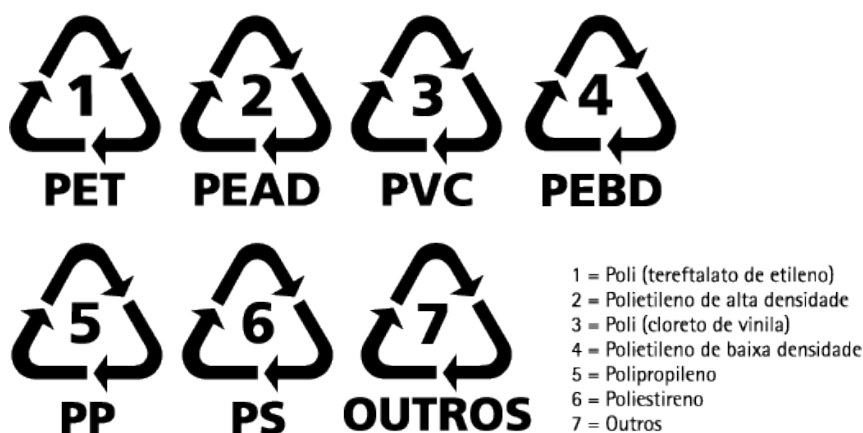


Figura 2 - Símbolos de identificação empregados nos artefatos fabricados com os polímeros mais empregados

1.2. Reciclagem

A reciclagem é o processo mais rentável e ecologicamente correto encontrado pelas empresas para cortar gastos e lidar com seus resíduos de produção. Porém é necessário garantir que o polímero termoplástico não perca suas propriedades ao longo de diversas etapas de reprocessamento.

A cada etapa de processamento, o termoplástico passa por tratamentos térmicos que rompem, primeiramente, as ligações secundárias, pois são mais fracas, logo, mais fáceis de serem rompidas. Mas é possível que, depois de uma série de reprocessamentos, algumas ligações primárias sejam rompidas e novas ligações primárias sejam formadas após a etapa de resfriamento. Com isso, ligações cruzadas e/ou ligações duplas podem se formar dentro na estrutura do polímero alterando suas propriedades mecânicas (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011).

1.3. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o comportamento mecânico de um copolímero formado por polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade, com uma proporção de 80/20, respectivamente, após ser submetido a diversos ciclos de reprocessamento.

1.3.1. Objetivos secundários

- Estudar o comportamento mecânico do polietileno de baixa densidade puro;
- Comparar os resultados com os resultados da blenda para determinar a influência do PEAD;
- Analisar por infravermelho a presença de degradação por oxidação ao longo do processo.

2

Revisão bibliográfica

2.1.

Aspectos gerais

2.1.1.

Termoplásticos

Os termoplásticos são polímeros moldáveis, pois quando expostos a altas temperaturas, o calor faz com que os movimentos moleculares sejam mais intensos, rompendo as ligações secundárias entre as cadeias do material, que pode então ser reprocessado em novas formas. Esse processo é reversível, a menos que o material seja exposto a temperaturas excessivas capazes de romper suas ligações covalentes, o que resulta na degradação do material (William D. Callister, 2007).

2.1.2.

Polimerização

A polimerização dos polímeros ocorre, na maioria das vezes, por adição, ou como também é chamada, reação em cadeia. Os monômeros são adicionados, um de cada vez, ao final da cadeia, a fim de se formar uma macromolécula linear, cuja composição é exatamente igual ao número de monômeros presentes. A reação de adição envolve três etapas: iniciação, propagação e terminação (William D. Callister, 2007).

Na iniciação, um catalisador reage com o monômero formando um centro ativo.

Na propagação, a cadeia começa a se formar a partir da adição sequencial de monômeros à molécula ativa. O sítio ativo, por sua vez, passa para o monômero ao final da cadeia.

Na terminação, as extremidades ativas podem reagir entre si e resultar em moléculas “mortas” (William D. Callister, 2007).

2.1.2.1.

Polimerização de coordenação

Em 1953, a partir de descobertas de Carlos Ziegler e Júlio Natta, os processos de polimerização passaram a ocorrer de maneira iônica, e não mais a partir do radical. A polimerização iônica, principalmente da forma de coordenação, rendeu aos dois cientistas o prêmio Nobel em 1963 pelo trabalho realizado (Brydson, 1999).

O mecanismo de Ziegler-Natta utiliza catalisadores com um metal de transição, normalmente cloreto de titânio e um alquil-metal. A reação entre eles gera um complexo de titânio capaz de complexar grupos etila. O etileno, por exemplo, chega seguidamente e liga-se ao titânio a partir de uma ligação π . Dessa forma, ocorre o processo repetitivo, onde a cada molécula de etileno que chega, a mesma se liga entre o titânio e o grupo etila já presente. A cada ciclo o grupo cresce em dois carbonos e pode ser terminado a partir da inserção de uma molécula de hidrogênio para que a longa cadeia se separe do titânio, obtendo-se então uma molécula de polietileno (Morrison, 1983).

Esse processo de coordenação é mais vantajoso na produção de polímeros lineares do que a produção por polimerização de radicais. Além de produzir moléculas lineares, ele permite um controle estereoquímico da reação. A linearidade da molécula gera muitas vantagens em relação a cristalinidade, densidade, ponto de fusão e taticidade, além de se obter polímeros mecanicamente mais resistentes (Morrison, 1983).

Já a polimerização por radicais gera cadeias muito ramificadas, pois os mesmos reagem não só com as ligações duplas, mas também com os hidrogênios presentes nas cadeias poliméricas, formando as ramificações. Essas moléculas possuem baixa cristalinidade e são mecanicamente menos resistentes (Morrison, 1983).

2.1.3.

Estrutura macromolecular

A modernização dos processos de polimerização permitiu um maior controle sobre a estrutura macromolecular de um polímero, que pode ser influenciada por

diversos fatores, dentre eles o tipo de monômero presente, o tipo de cadeia e a cristalinidade (William D. Callister, 2007).

2.1.4. Tipos de monômeros

Os polímeros que apresentam um único monômero repetido ao longo de toda cadeia são chamados homopolímeros, como é o caso do polietileno. Já os polímeros que apresentem dois ou mais monômeros repetidos ao longo da cadeia são chamados de copolímeros (William D. Callister, 2007).

Os copolímeros se dividem em quatro subgrupos: aleatórios, alternados, em bloco e enxertados. Nos aleatórios os monômeros estão dispersos ao longo da cadeia, sem um padrão de posição. Nos alternados, monômeros individuais se alternam ao longo de toda cadeia com um certo padrão. A mesma coisa ocorre com os copolímeros em bloco, mas com blocos de monômeros iguais se alternando ao longo da cadeia. Os copolímeros enxertados são cadeias de homopolímeros que possuem ramificações de outros homopolímeros, ou seja, com um monômero diferente (William D. Callister, 2007).

2.1.5. Tipos de cadeias

Os polímeros podem se organizar em três tipos diferentes de cadeias sendo elas lineares, ramificadas ou cruzadas (Morrison, 1983).

2.1.5.1. Lineares

Os polímeros lineares são formados por um encadeamento linear de monômeros. Eles dão origem aos termoplásticos e possuem cadeias flexíveis com uma grande quantidade de ligações secundárias, como pontes de hidrogênio e ligações de van der Waals, entre as cadeias. Os mais comuns são polietileno de alta densidade, poliestireno e PVC (Morrison, 1983).

2.1.5.2. Ramificadas

As cadeias de polímeros que apresentam ramificações laterais são chamadas de ramificadas. São formadas a partir de reações paralelas durante a produção do polímero. A massa específica desse tipo de cadeia é inferior a massa de cadeias lineares pois a compactação da cadeia é limitada devido a presença de ramificações. Polímeros lineares, como o polietileno de baixa densidade, também podem apresentar pequenas ramificações (William D. Callister, 2007).

2.1.5.3. Cruzadas

Os polímeros com ligações cruzadas possuem ligações covalentes unindo cadeias lineares paralelas. A presença dessas ligações aumenta a estabilidade térmica do polímero. Devido à presença de ligações covalentes, o deslizamento da cadeia torna-se inviável e os polímeros com ligações cruzadas tornam-se mais rígidos. A grande maioria das borrachas apresenta esse tipo de ligação que são formadas por um processo chamado vulcanização (Brydson, 1999).

2.1.6. Cristalinidade

A cristalinidade para polímeros é definida pelo empacotamento das moléculas em uma cadeia polimérica, a fim de formar um arranjo atômico organizado (William D. Callister, 2007).

Os polímeros lineares apresentam uma cristalinidade que pode chegar até 95%. Com a presença de estruturas mais regulares, devido à grande quantidade de cadeias lineares, os polímeros com estrutura cristalina são capazes de formar mais ligações secundárias, pois a distância intermolecular é menor, facilitando assim o enovelamento da cadeia (Brydson, 1999).

2.1.6.1. Grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade pode ser definido a partir da massa específica, medida experimentalmente, do polímero, de acordo com a equação a seguir:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\rho_c * (\rho_e - \rho_a)}{\rho_e * (\rho_c - \rho_a)} * 100$$

onde ρ_c é a massa específica do polímero completamente cristalino, ρ_e é a massa específica da amostra, que foi determinada experimentalmente, e ρ_a é a massa específica do polímero amorfo (William D. Callister, 2007).

2.1.7. Controle estereoquímico

A segunda vantagem das reações de polimerização de coordenação, além de formar cadeias mais lineares, diz respeito a taticidade do polímero, isto é, ao posicionamento relativo de radicais específicos dentro da cadeia. O polipropileno, por exemplo, pode ser polimerizado com três configurações diferentes: isotático, sindiotático, atático (Morrison, 1983). Uma representação esquemática do efeito dessas configurações sobre o grau de empacotamento das cadeias está mostrada na Figura 3.

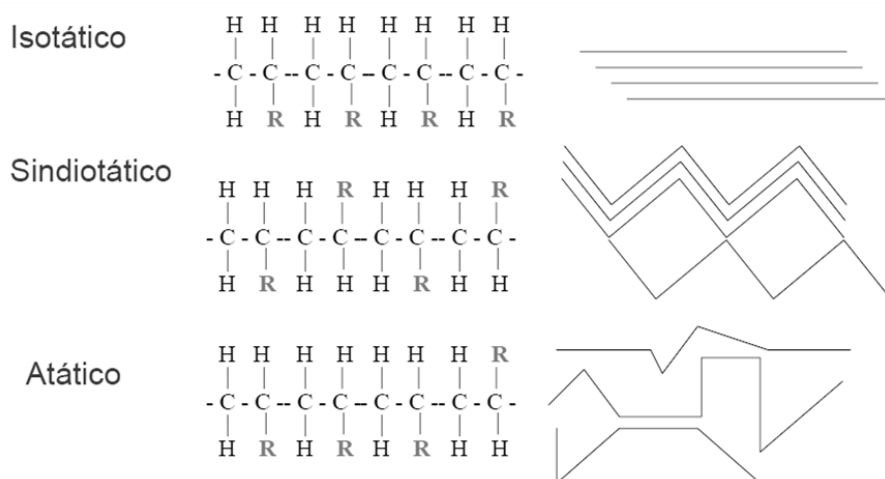


Figura 3 - Taticidade de um polímero

As cadeias isotáticas possuem todos os grupos metila seguindo a mesma orientação relativa, resultando em um alto grau de cristalinidade. Já nos sindiotáticos, os grupos são orientados alternadamente em um plano. Nas cadeias atáticas, os grupos metila se orientam de maneira aleatória, sem qualquer padrão de posicionamento, o que dificulta a cristalização (Morrison, 1983).

2.1.8. Massa molar

A massa molar de um polímero é uma medida média entre as massas de todas as cadeias presentes após o processo de polimerização. Isso ocorre pois nem todas as cadeias crescem até o mesmo tamanho, o que leva a diferenças significativas entre as massas molares das diferentes cadeias. Por isso foram definidas diversas maneiras de calcular a massa molar média da cadeia (William D. Callister, 2007).

2.1.8.1. Massa molar numérica média

A massa molar numérica média é calculada dividindo-se as cadeias em faixas de tamanho e calculando a fração em número de moléculas de cada faixa de cadeia, de acordo com a equação abaixo:

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^k x_i * M_i$$

em que M_i é a massa molar média das moléculas da faixa i e x_i é a fração do número total de moléculas que a faixa i representa (William D. Callister, 2007).

2.1.8.2. Massa molar ponderal média

A massa molar ponderal média é calculada a partir da fração em peso das moléculas de cada faixa de tamanho, de acordo com a equação abaixo:

$$\bar{M}_p = \sum_{i=1}^k w_i * M_i$$

em que M_i é a massa molar média das moléculas da faixa i e w_i é a fração molar das moléculas da mesma faixa (William D. Callister, 2007).

2.1.8.3. Grau de polimerização

Uma outra forma comum de se expressar a massa molar média é a partir do grau de polimerização. Ele representa o número médio de moléculas repetidas em

uma cadeia. A equação que descreve o grau de polimerização está relacionada à massa molar numérica média como pode ser observado abaixo:

$$GP = \frac{\bar{M}_n}{m}$$

em que m é a massa molar do monômero (William D. Callister, 2007).

2.2. Polietileno

O polietileno (PE) tem a estrutura mais básica entre todos os polímeros e os diversos tipos de polietileno formam o grupo de polímeros termoplásticos mais utilizados hoje em dia. O PE apresenta baixo custo comercial e é altamente processável. Existem muitas rotas de produção do polietileno, sendo a polimerização de Ziegler-Natta a mais utilizada. Devido à grande variedade de métodos de polimerização, onde são variadas temperatura e pressão, é possível produzir o mesmo polímero com densidades diferentes, sendo o polietileno de alta densidade ($0,95 \text{ g/cm}^3$) e o de baixa densidade ($0,92 \text{ g/cm}^3$) os mais comuns (Morrison, 1983). A Figura 4 mostra a fórmula química do monômero do polietileno.

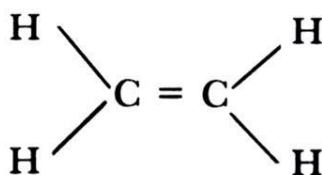


Figura 4 - Monômero do polietileno.

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do polietileno (Brydson, 1999).

Tabela 1 - Propriedades gerais do polietileno de alta e baixa densidade.

Propriedade	PEBD	PEAD
Tipo de polimerização	Radicais livres	Coordenação
Pressão de polimerização (atm)	1000 - 3000	1 – 30
Temperatura reacional (°C)	100-300	50-100
Tipo de cadeia	Ramificada	Linear
Densidade à 25°C (g/cm³)	0,91 – 0,94	0,94 – 0,97
Cristalinidade (%)	50 – 70	Até 95
Temperatura de fusão (°C)	110 – 125	130 - 135

2.2.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do polietileno são influenciadas diretamente pela sua densidade e pelo grau de polimerização da cadeia, além das condições de ensaio (Morrison, 1983).

O PEAD é um material mais cristalino do que o PEBD, com isso, suas cadeias são mais lineares permitindo um arranjo atômico mais organizado, logo, será necessária uma tensão maior para deformá-la (Brydson, 1999).

Outro parâmetro importante na análise do comportamento mecânico do polietileno é o alongamento e a consequente deformação percentual. O alongamento ($\Delta L = L - L_0$) representa o aumento percentual do comprimento de um corpo de prova sob uma tensão e a deformação percentual pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

em que, ε é a deformação em porcentagem (%), L é o comprimento do corpo de prova ao final de um ensaio de tração e L_0 é o comprimento do corpo antes do início do teste (William D. Callister, 2007).

O alongamento depende diretamente da densidade do polímero e quanto mais denso e mais cristalino ele for, menos dúctil ele será, portanto será mais frágil (Brydson, 1999). A Tabela 2 mostra as principais propriedades mecânicas à tração dos 2 tipos de PE mais empregados comercialmente (Brydson, 1999).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas à tração do PEBD e PEAD.

Propriedade	PEBD	PEAD
Tensão de escoamento (MPa)	8,9 – 15,3	22 - 23
Alongamento na ruptura (%)	300 – 620	20 - 1000

2.2.2. Propriedades térmicas

A temperatura de transição vítrea (*glass transition temperature*), ou, T_g , é uma transição de 2ª ordem relacionada com a fase amorfa, que afeta propriedades termodinâmicas, como calor específico, e propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade. Abaixo da T_g o polímero não possui energia interna o suficiente para realizar movimentos coordenados de vibração entre os diversos segmentos das cadeias poliméricas, tornando o material mais rígido e quebradiço (Brydson, 1999).

A transição vítrea do PEAD é mais alta do que o PEBD (-80°C vs. -120°C). Isso ocorre, principalmente, pela diferença no grau de cristalinidade, pois polímeros mais cristalinos tendem a ter uma temperatura de transição mais elevada (Brydson, 1999).

Em relação ao ponto de fusão (PF), o PEBD tem um ponto de fusão um pouco mais baixo do que o PEAD, também devido as ramificações presentes, pois elas atrapalham na formação de ligações secundárias. Com isso será necessária menos energia térmica para romper tais ligações (William D. Callister, 2007).

2.3. Métodos de processamento

2.3.1. Injeção (“injection moulding”)

O polietileno pode ser processado a partir de diversas técnicas que se baseiam no processamento pelo ponto de fusão. Seu ponto de fusão é mais baixo do que a maioria dos termoplásticos conhecidos, mas apresenta um calor específico alto. Por esse motivo, é necessário dar mais calor ao sistema para que o polímero seja processado da maneira adequada, além de ser preciso um tempo longo de resfriamento para dissipar o calor recebido (Brydson, 1999).

A maior parte dos produtos fabricados em polietileno são produzidos a partir do método de moldagem por injeção, onde o polímero é fundido em um cilindro de metal aquecido, denominado canhão, que acumula o material. Quando cheio, o material é empurrado por uma rosca, passando por um bico, onde é injetado dentro das cavidades do molde, tomando a forma desejada após um período de resfriamento (Brydson, 1999), Figura 5.

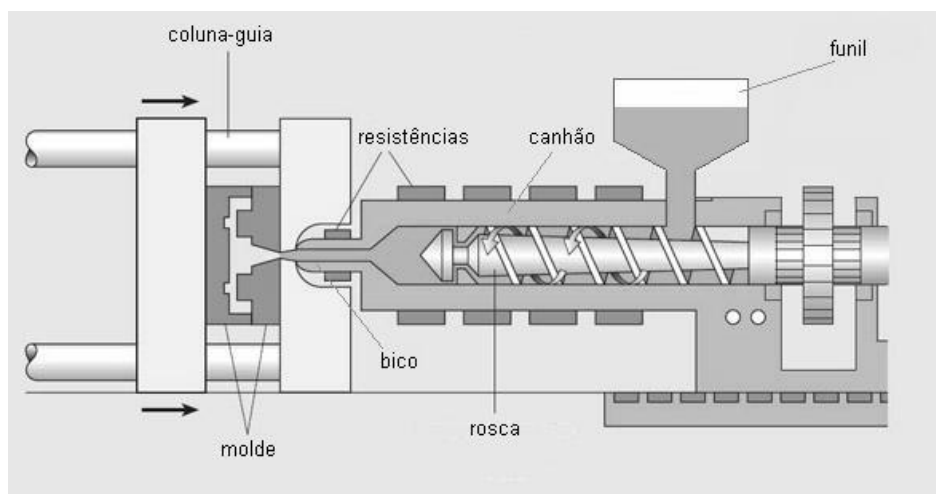


Figura 5 - Máquina injetora e seus principais componentes.

2.3.2. Fatores que afetam a injeção

Devido à grande tendência do polietileno em se cristalizar é possível observar uma taxa elevada de contração do material, variando de 0,15-0,50% para o PEBD e 0,25-0,60% para o PEAD. Essa contração pode ser evitada a partir do pré-aquecimento do molde, até temperaturas de 70-80°C (Brydson, 1999). Além disso,

o processo de pré-aquecimento é importante para reduzir o desgaste excessivo do molde, pois em condições normais de temperatura, o molde aquece de 25°C a 250° em questão de segundos. Isso pode resultar em ranhuras e danos nas cavidades, prejudicando assim o processo de produção.

Outro fator importante é o canal de alimentação para o molde. Quando o molde tem canais de alimentação unilaterais, o produto pode apresentar problemas no seu balanceamento de massa e durante o tempo de resfriamento, após a saída da máquina, pode envergar, dependendo da superfície de armazenamento.

Os periféricos de uma máquina de injeção também devem ser checados periodicamente, principalmente, a bomba e filtro de óleo. Máquinas trabalhando com óleo condensado tendem a sofrer um desgaste maior de suas peças e depreciar mais rápido.

2.3.3. Injeção por sopro (“*blow moulding*”)

A técnica de injeção por sopro é muito utilizada na produção de garrafas e vasilhames. O molde é composto por duas metades que se fecham. O polímero é alimentado na máquina e é transportado por uma rosca dentro de um cilindro rodeado por resistências elétricas para aquecê-lo até tomar uma forma chamada *parison*, ou tubo extrusado. O *parison* é colocado no molde e soprado por ar comprimido para dentro do molde, forçando a conformação do produto. Para melhorar a qualidade do produto, a temperatura e a viscosidade do material devem ser bem controladas (William D. Callister, 2007).

Assim como no processo por injeção, polímeros de alta e baixa densidade podem ser utilizados, dependendo apenas da flexibilidade requerida para o produto final. A grande desvantagem do processo é controlar a espessura do material que está sendo moldado, sendo necessário a utilização de polímeros com baixa fluidez, facilitando a formação de um “balão” mais uniforme dentro do molde (Brydson, 1999).

As máquinas para injeção a sopro são relativamente baratas, quando comparadas à de injeção e extrusão. Além disso, os moldes são mais simples e necessitam de menos detalhes para os cálculos.

2.3.4. Extrusão

O processo de extrusão é muito utilizado pela indústria dos plásticos devido à sua grande aplicabilidade na produção de peças contínuas como perfis, tubos e filamentos. Além da capacidade de produzir material granulado novo e reciclado (Brydson, 1999).

O material alimentado no funil cai em uma rosca e é transportado por um cilindro aquecido com resistências elétricas e passará, normalmente, por três zonas. Na zona de alimentação o material é apenas aquecido até seu ponto de fusão e direcionado para a próxima zona. Na zona de compressão, a distância entre as lâminas da rosca e a parede do cilindro diminui, comprimindo o material, promovendo sua plastificação. Na zona de extrusão o material é comprimido ainda mais, passando por telas de aço que seguram impurezas presentes até chegar na matriz onde ganham a forma desejada (Brydson, 1999), Figura 6.

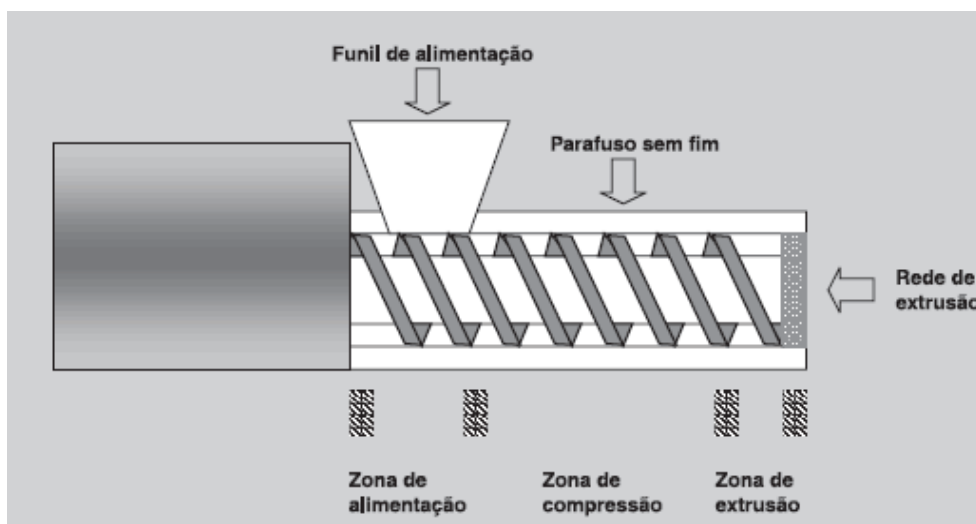


Figura 6 - Máquina extrusora e seus principais componentes.

A diferença entre os processos de extrusão e injeção é que na extrusão a máquina gera produtos contínuos, pois a rosca gira e o material passa o tempo todo para a matriz. O resfriamento é feito em uma banheira de água, enquanto na injeção ocorre dentro do molde.

2.3.5. Fatores que afetam a extrusão

O principal problema enfrentado nos processos de extrusão é o grande desgaste da matriz devido às altas temperaturas do processo, podendo acarretar em um produto com defeitos no acabamento. Além disso, no resfriamento, o fio extrusado na banheira pode sofrer deformações não uniformes.

Outro problema encontrado é a possível contaminação do produto na banheira de resfriamento, devido à falta de limpezas periódicas.

2.4. Caracterização do material reciclado

O reprocessamento dos plásticos deve ser avaliado com cuidado, pois é necessário garantir que as propriedades da matéria prima não sejam afetadas pelo número de ciclos de reprocessamento. Existem diversas técnicas capazes de analisar o material, dentre elas o ensaio de tração e a espectroscopia.

Durante a reciclagem, o material é submetido a sucessivas etapas de moagem, aquecimento e moldagem. Com isso, fatores inerentes ao processo como pressão e temperatura elevada e tensões mecânicas afetam, irreversivelmente, a estrutura do material, assim como suas propriedades mecânicas (Strömberg & Karlsson, 2008).

Durante o processamento, a degradação do material pode ocorrer por dois mecanismos, mecânico-oxidativo ou termo-oxidativo, que ocorrem simultaneamente, afetando suas propriedades (Strömberg & Karlsson, 2008).

A degradação mecânica ocorre pela ação das tensões cisalhantes durante o processo de moagem e moldagem do material. As cadeias são rompidas quando entram em contato forçado umas com as outras na presença de oxigênio, formando radicais livres. A formação desses radicais abre a possibilidade da cadeia se rearranjar com novas ramificações (*branching*) ou com entrecruzamento (*crosslinking*) das ligações (Figura 7) (Strömberg & Karlsson, 2008).

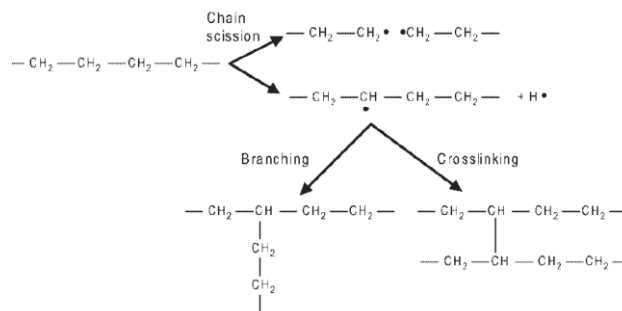


Figura 7 - Mecanismo mecânico-oxidativo do PEAD com possíveis rotas de recombinação.

A degradação térmica ocorre pela ação da temperatura elevada durante o processo de aquecimento (“*melting*”), na presença de oxigênio (Strömberg & Karlsson, 2008).

Os mecanismos de degradação na presença de oxigênio formam radicais livres, devido as reações oxidativas em cadeia, que ao entrarem em reação com o oxigênio molecular, formam hidroperóxidos. Por sua vez, os hidroperóxidos se decompõem formando novos radicais livres.

2.5. Ensaio de tração

O ensaio de tração é uma técnica amplamente utilizada quando se deseja obter informações importantes relacionadas a resistência de algum material. Uma carga uniaxial crescente é aplicada a um corpo de prova e medições do comprimento são feitas ao longo do tempo, até a fratura do material. As dimensões dos corpos de prova e os parâmetros de teste são regulados pela norma ASTM D638-10.

Nas Figuras 8 e 9, observa-se um corpo de prova antes e depois do ensaio. No início, a amostra é corretamente posicionada e fixada com garras.



Figura 8 - Corpo de prova antes do ensaio de tração.



Figura 9 - Corpo de prova após fratura.

Conhecendo a carga e o alongamento é possível construir a curva tensão-deformação, característica do comportamento do material. Para polímeros, na temperatura ambiente, podem ser observados, genericamente, três tipos de comportamento tensão-deformação, como mostrado na Figura 10:

- Na curva A, é observado que o material rompe no trecho elástico, o que caracteriza materiais frágeis;
- Na curva B, é observado que o material apresenta deformação elástica até o limite de escoamento, onde se inicia a deformação plástica;
- Na curva C, característica dos elastômeros, observa-se uma resposta predominantemente elástica não-linear.

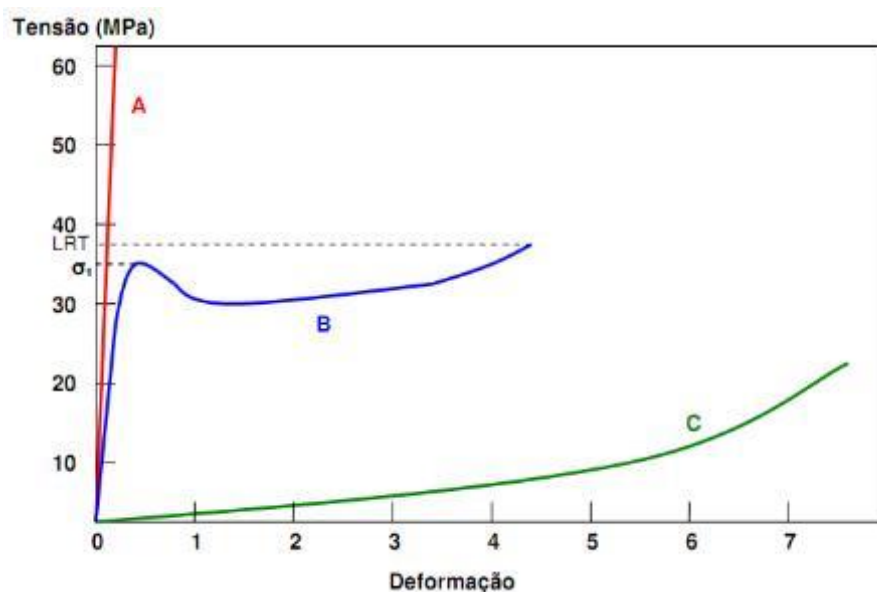


Figura 10 - Comportamento mecânico para diferentes classes de polímeros.

2.6. Espectroscopia vibracional

Um dos métodos de espectroscopia vibracional mais utilizados para caracterização de polímeros é o infravermelho. É um método capaz de obter

informações importantes e precisas relacionadas à composição, estrutura e interações intermoleculares. Além disso, sua amostragem não requer separação com solventes, nem que o processo ocorra a vácuo. É um método rápido e simples que apresenta bom custo benefício quando utilizado para controle da qualidade de processos (Koenig & Rapra Technology Limited, 2001).

A espectroscopia por infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra em determinadas bandas do espectro eletromagnético. Para o polietileno de alta (Figura 11) ou de baixa (Figura 12) densidade, as principais bandas de absorção ocorrem devido às deformações axiais ($3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$) e angulares (1465 cm^{-1} e $730\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) da ligação C-H₂ (Koenig & Rapra Technology Limited, 2001).

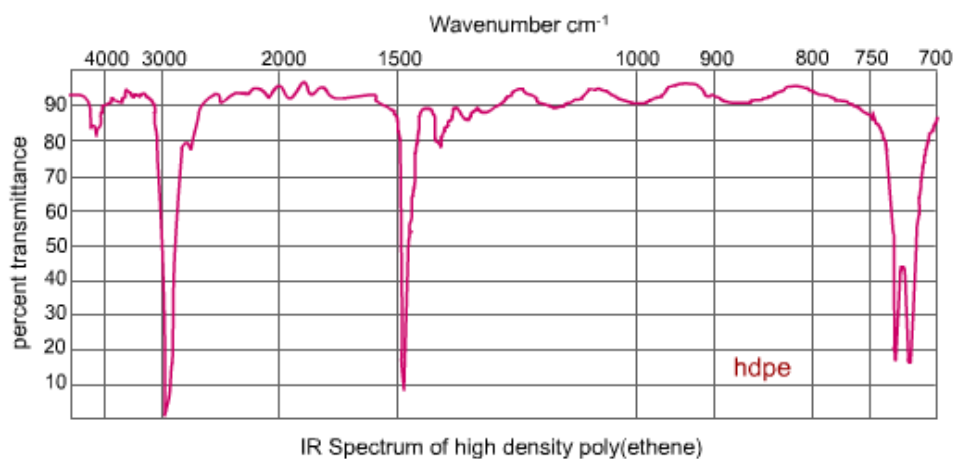


Figura 11 - Espectro IR típico do PEAD.

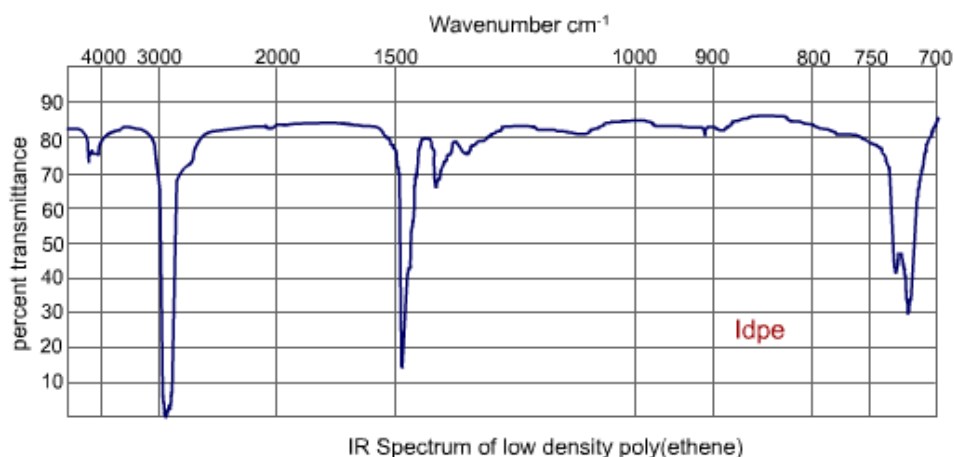


Figura 12 - Espectro IR típico do PEBD.

3 Procedimento experimental

3.1. Materiais

Os polímeros utilizados nos ensaios foram doados pela Companhia de Canetas Compactor. As características dos polímeros virgens utilizados para compor a blenda de PEAD e PEBD foram fornecidas pelo fabricante e estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características dos polímeros estudados

Tipo	Nome Comercial	Densidade Fornecedor (g/cm³)	Índice de fluidez (g/10min)	Processo
PEAD	HC7260LS-L	0,959	7,2	Moldagem por injeção
PEBD	BC818	0,918	8,1	Moldagem por injeção

3.2. Fabricação das amostras

A Compactor se propôs a injetar as amostras para os ensaios. Utilizou-se a máquina injetora Engel ES 330/30 HL, Figura 13 e a máquina extrusora Ciola B50 para o preparo das amostras.

As condições operacionais do processo de injeção podem ser observadas nas Tabelas de 4 a 6.

Tabela 4 - Condições de temperatura no processo de injeção

Zona	Alimentação	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Bico
Temperatura (°C)	60	215	230	235	240

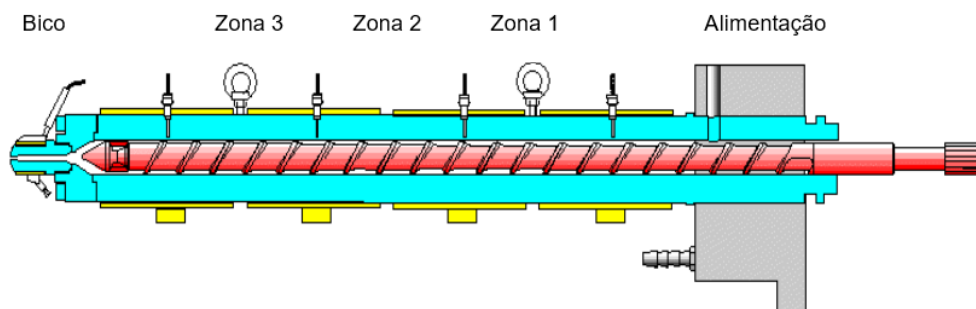


Figura 13 - Rosca de injeção.

Tabela 5 - Condições de tempo no processo de injeção

Parâmetro	Injeção	Resfriamento	Recalque	Ciclo
Tempo (s)	1,65	5	0,5	11,4

Tabela 6 - Condições de pressão no processo de injeção

Parâmetro	Injeção	Recalque
Pressão (bar)	50	20

Para o preparo das amostras separaram-se 25 kg do material (virgem) a ser estudado. Esse material foi dosado de modo a ter uma composição de 80% PEBD-20% PEAD. O material dosado foi, então, submetido ao 1º ciclo de processamento: injeção – moagem – extrusão. Com o produto obtido, separou-se 1 kg e o restante foi reprocessado de modo semelhante ao 1º ciclo. Esse procedimento foi repetido 10 vezes, de acordo com a Figura 14.

O mesmo procedimento foi adotado para as amostras do PEBD puro.

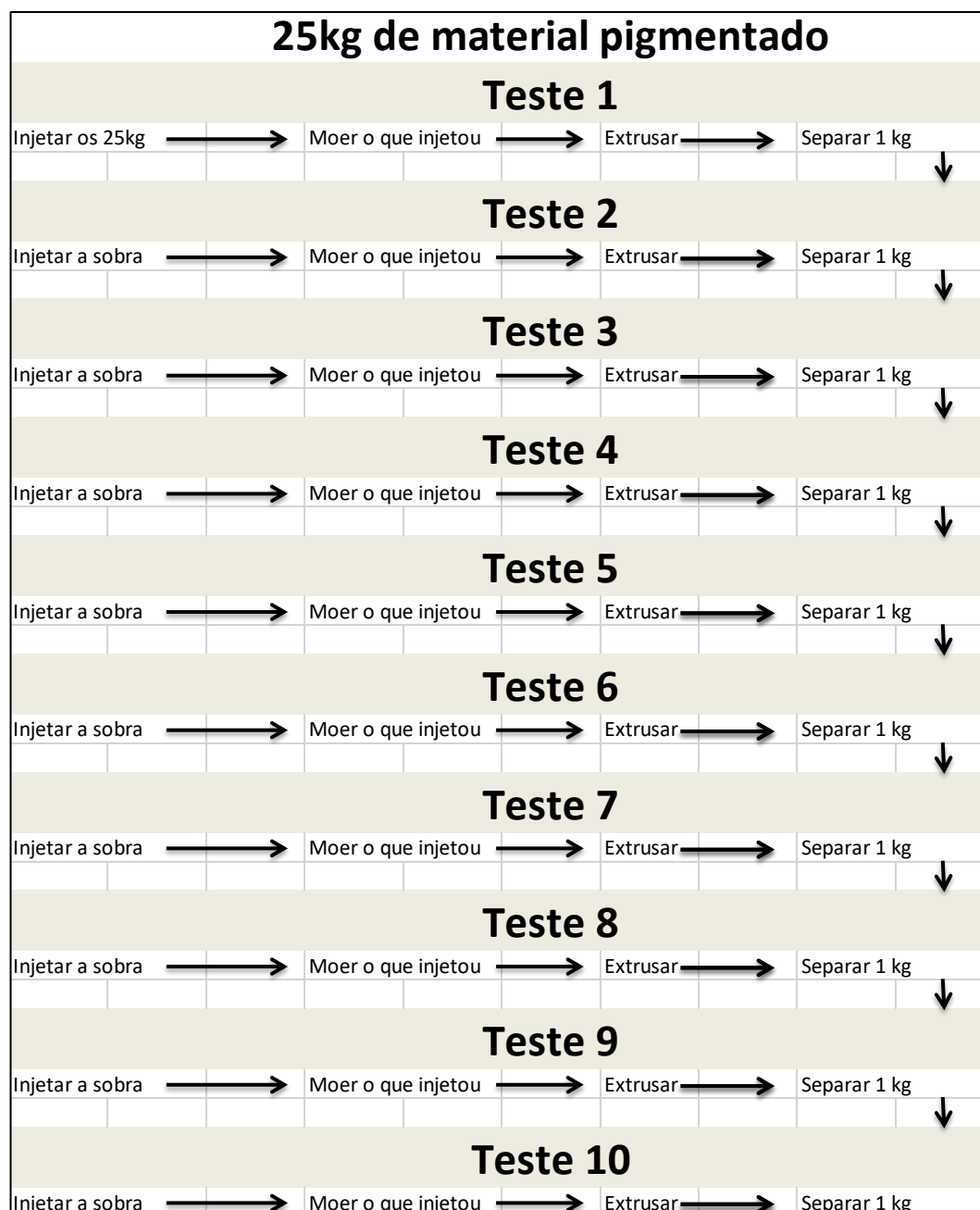


Figura 14 - Método de preparo das amostras.

3.3.

Fabricação dos corpos de prova

Esse procedimento experimental ocorreu em duas etapas: extrusão e injeção dos corpos de prova.

As amostras para fabricação dos corpos de prova foram inicialmente extrusadas no equipamento *DSC Xplore 5-08-20 Micro 5cc Twin Screw Compounder*, operando com atmosfera inerte de gás de arraste (nitrogênio) sob pressão de 5 bar e os parâmetros de temperatura da Tabela 4. Após a extrusão, as

amostras foram injetadas no equipamento *DSC Xplore 4-11-10 Micro 5,5 cc Injection Moulding Machine* com pressão de 7 bar.

As dimensões dos corpos de prova (Figura 15) seguem a recomendação da norma ASTM D 638, tipo V, para ensaio de tração (Tabela 7). Para cada amostra foram preparados 10 corpos de prova. A Figura 16 mostra um conjunto de corpos de prova fabricados.

Tabela 7 - Dimensões recomendadas dos corpos de prova, recomendadas pela ASTM 638 tipo V

Dimensões	Tipo V, $T \leq 4$ (mm)
W	$3,18 \pm 0,5$
L	$9,53 \pm 0,5$
WO	$9,53 \pm 3,18$
LO	máx. 63,5
G	$7,62 \pm 0,25$
D	$25,4 \pm 5$
R	$12,7 \pm 1,0$

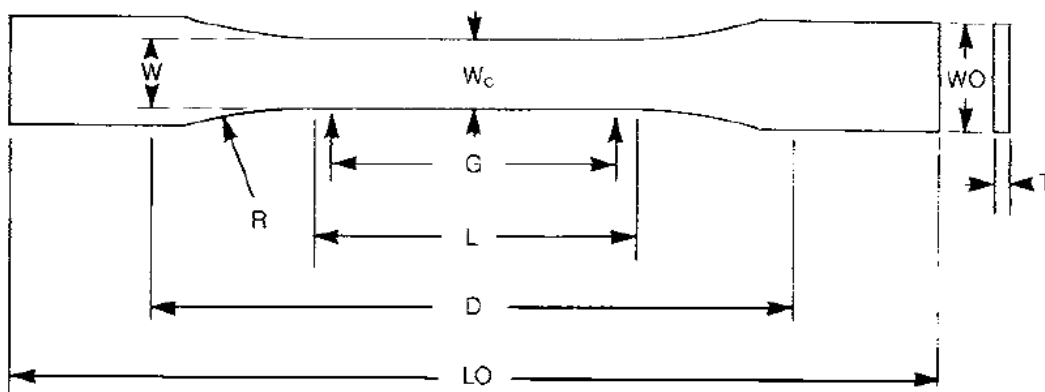


Figura 15 - Formato padronizado dos corpos de prova, segundo ASTM D638 Tipo V



Figura 16 - Corpos de prova injetados

3.4. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado com o equipamento Oswaldo Filizola AME-2kN e controlado pelo software *Dynaview*.

Os corpos de prova foram presos às garras, previamente alinhadas, e o ajuste de altura foi feito para eliminar qualquer força atuante. No *Dynaview* foram definidos os parâmetros de teste, como a distância útil dos corpos de prova (Tabela 7, D), a área da secção transversal e a velocidade de afastamento das garras, 50 mm por minuto. Uma carga coaxial crescente foi aplicada até que o material sofresse a fratura.

O mesmo procedimento foi adotado para o preparo dos corpos de prova do PEBD puro.

3.5. Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas com o equipamento *Perkin Elmer Frotier FT-IR/FIR Spectrometer* pelo Laboratório de Caracterização Instrumental I, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), pela analista química Rita Maria Pinho de Sá, sob a orientação da Dr^a Mônica Marques. Os espectros foram obtidos na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

4 Resultados e Discussão

4.1. Tensão e Carga máximas

As Figuras 17 e 18 mostram os resultados e o gráfico gerado pelo *Dynaview* após o ensaio de tração da blenda PEAD/PEBD.

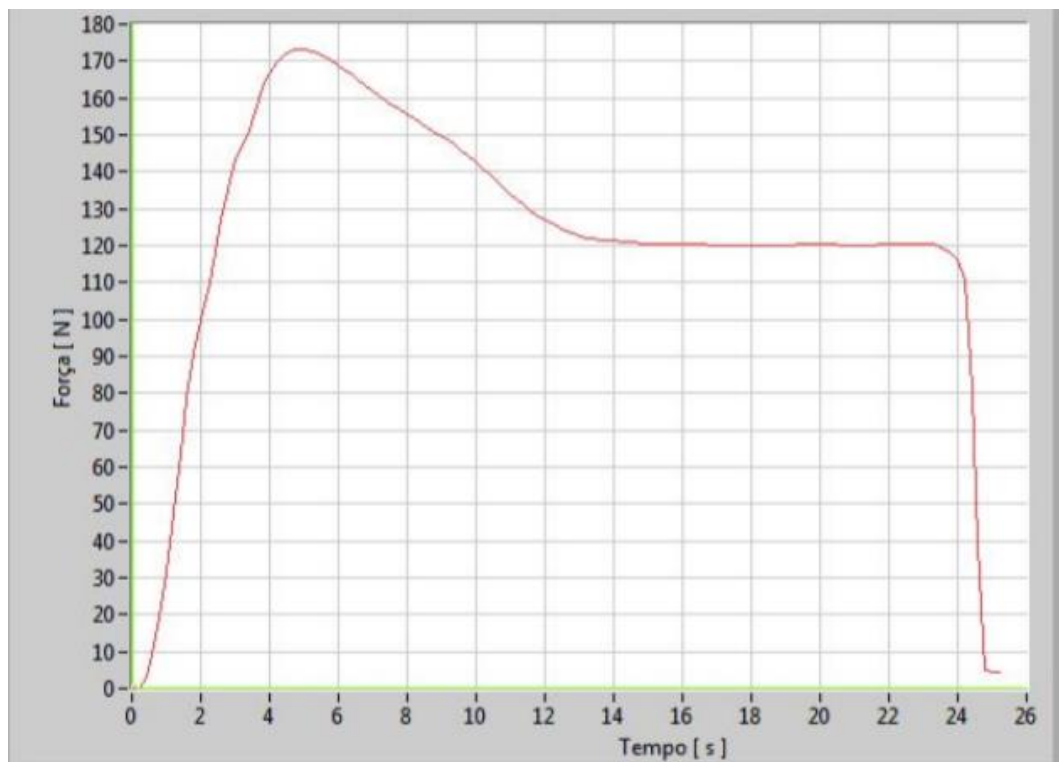


Figura 17 - Representação gráfica do resultado do ensaio de tração pelo software *Dynaview*

	Ensaio 1
Máximo - força [N]	173.200
Máximo - tensão [MPa]	17.850
Área da secção [mm2]	9.703

Figura 18 – Representação dos resultados do ensaio de tração pelo software *Dynaview*

Com as informações de cada ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD (Apêndice 1) foi construída a Tabela com os valores médios e desvios padrão de cada ciclo de reprocessamento da blenda PEBD/PEAD.

Tabela 8 - Valores médios da tensão e carga máxima para a blenda PEBD/PEAD

Nº Ciclos	Média Tensão Máxima (MPa)	Desvio Padrão Tensão máxima	Média Carga Máxima (N)	Desvio Padrão Carga máxima
Virgem	12,08	0,75	121,87	7,14
1	12,36	2,01	128,23	18,15
2	12,16	0,55	109,62	5,20
3	13,26	1,75	132,14	16,83
4	12,22	0,33	120,84	3,14
5	12,05	0,58	109,61	5,40
6	13,12	0,20	131,98	1,23
7	13,08	0,29	130,77	2,44
8	12,97	0,54	129,75	4,15
9	12,70	0,34	128,98	3,14
10	12,47	0,52	126,29	5,31

A Figura 19 representa os valores de tensão máxima para número de ciclo em forma de *boxplot*, em que o traço superior representa o máximo, a linha superior da caixa azul representa o 3º quartil, o “x” representa a média, a linha contida na caixa azul representa a mediana (2º quartil), a linha inferior da caixa azul representa o 1º quartil e o traço inferior representa o mínimo. Os pontos azuis representam os *outliers*, ou seja, pontos fora da curva, que neste trabalho serão desconsiderados.

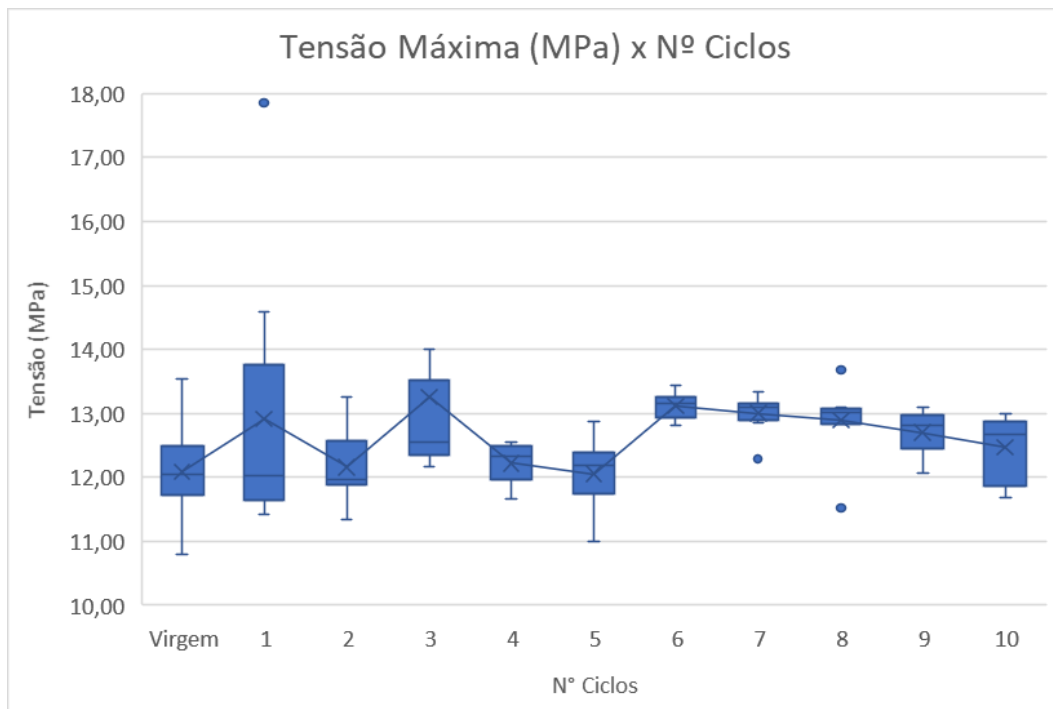


Figura 19 - Boxplot "Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos"

As Figuras 20 e 21 mostram os resultados dos ensaios. Analisando os resultados de tensão e carga, era esperado um comportamento semelhante, pois:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

onde σ é a tensão, F a força axial aplicada e A é a área da seção transversal central do corpo de prova. Como tensão e força são diretamente proporcionais, ambos devem apresentar o mesmo comportamento.

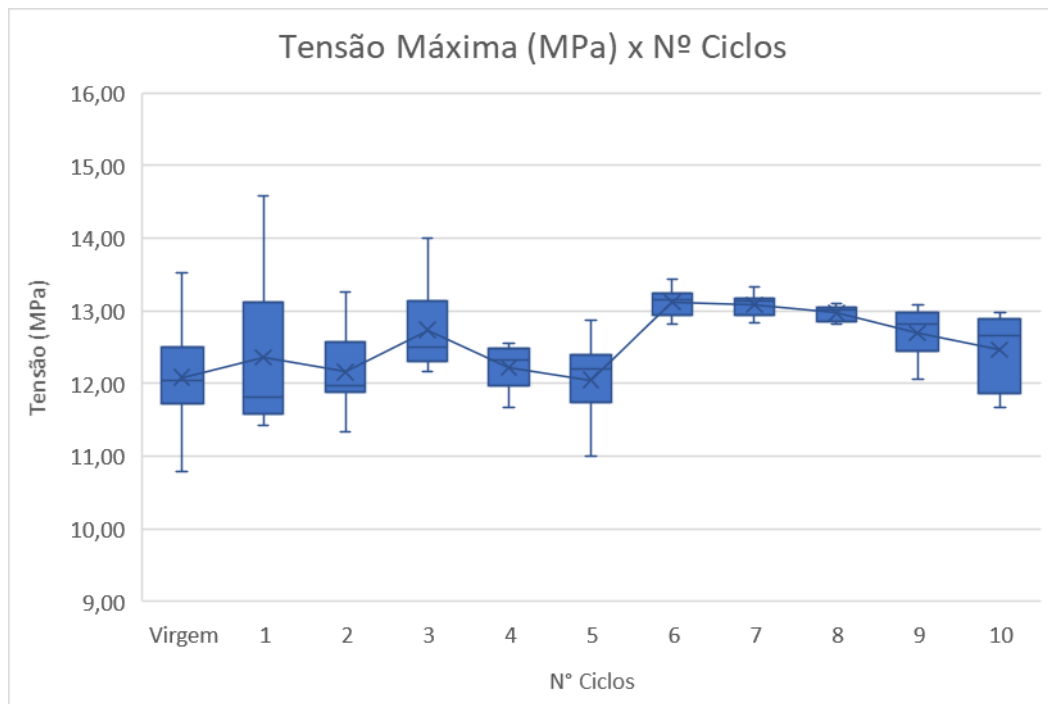


Figura 20 - Boxplot "Tensão Máxima x N° Ciclos" – descontando os outliers

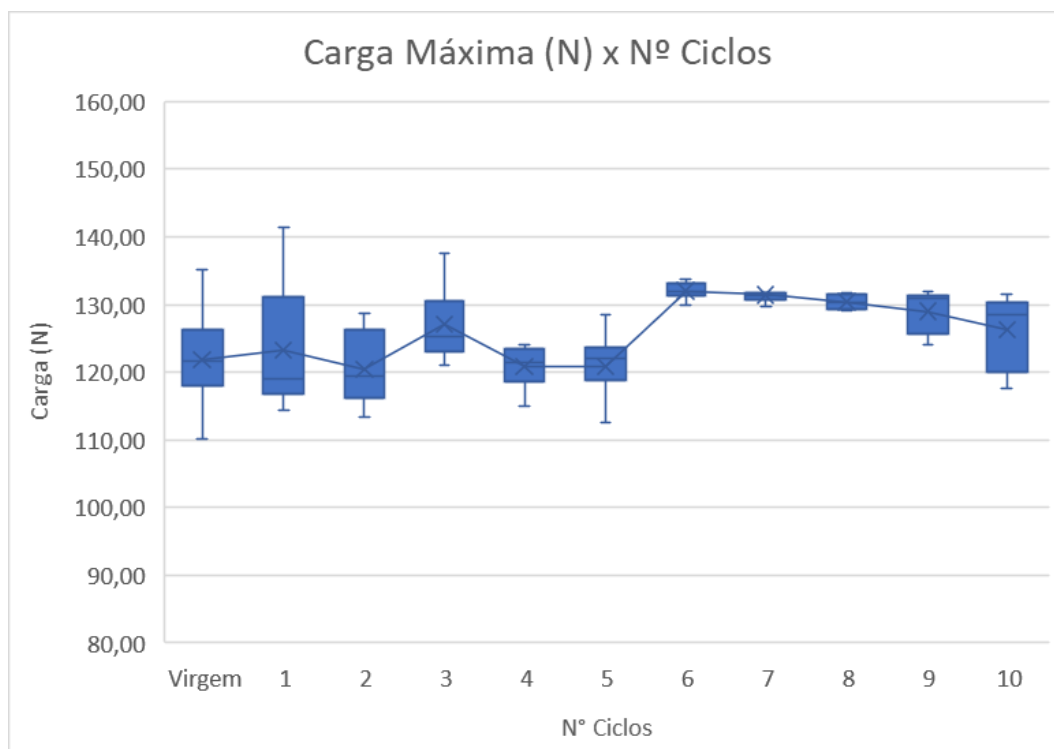


Figura 21 - Boxplot "Carga Máxima x N° Ciclos" – descontando os outliers

A partir dos resultados de tensão máxima, foi realizado um teste de normalidade com o software Minitab para saber se os valores das médias obtidas

para tensão máxima seguem uma distribuição normal de dados, adotando um nível de significância (α) igual a 0,05 (Figura 22).

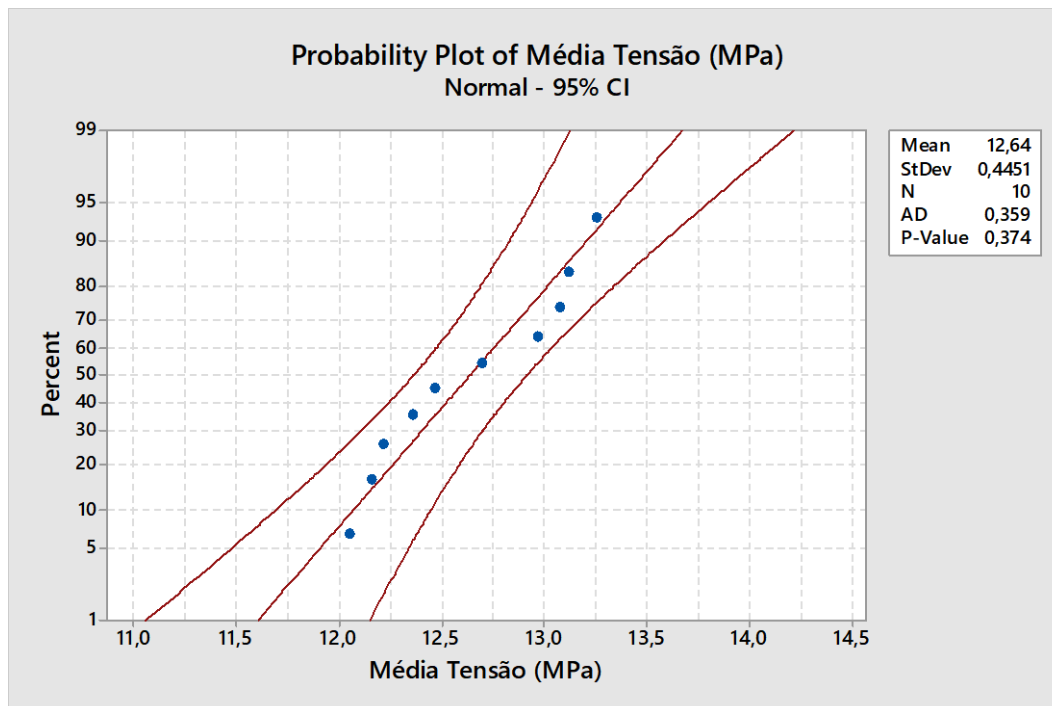


Figura 22 - Teste de normalidade para tensão máxima

Analisando a Figura 22, observa-se que os dados seguem uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 12,08 MPa - com as demais médias, utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 12,08 MPa;
- H_1 – Todas as médias são maiores que 12,08 MPa.

Os resultados estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados do teste t-student para Tensão Máxima

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Média						
Tensão (MPa)	10	12,639	0,445	0,141	3,97	0,002

Analisando os resultados da Tabela 9, observa-se um valor-p (“*p-value*”) igual a 0,002. O valor-p é a probabilidade da significância, ou seja, é a menor

probabilidade de se rejeitar a hipótese nula. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, a hipótese nula é rejeitada. Logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são maiores do que o material virgem.

A partir dos resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (Apêndice B) foram calculadas as médias (Tabela 10) das propriedades mecânicas do PEBD puro em função do número de ciclos de reprocessamento. As Figuras 23 e 24 representam em forma de *boxplot* os resultados encontrados.

Tabela 10 - Valores médios da tensão e carga máxima para o PEBD puro

Nº Ciclos	Média Tensão Máxima (MPa)	Desvio-Padrão Tensão Máxima	Média Carga Máxima (N)	Desvio-Padrão Carga Máxima
Virgem	10,57	0,58	108,70	7,00
1	9,74	0,45	100,25	5,20
2	9,57	0,26	98,75	3,50
3	9,56	0,50	98,84	6,04
4	9,80	0,57	101,68	7,73
5	10,18	0,72	106,54	8,66
6	9,97	0,59	103,27	6,08
7	11,05	1,15	110,23	4,88
8	10,63	0,60	110,97	7,82
9	10,46	0,24	107,77	4,01
10	10,34	0,15	104,81	2,40

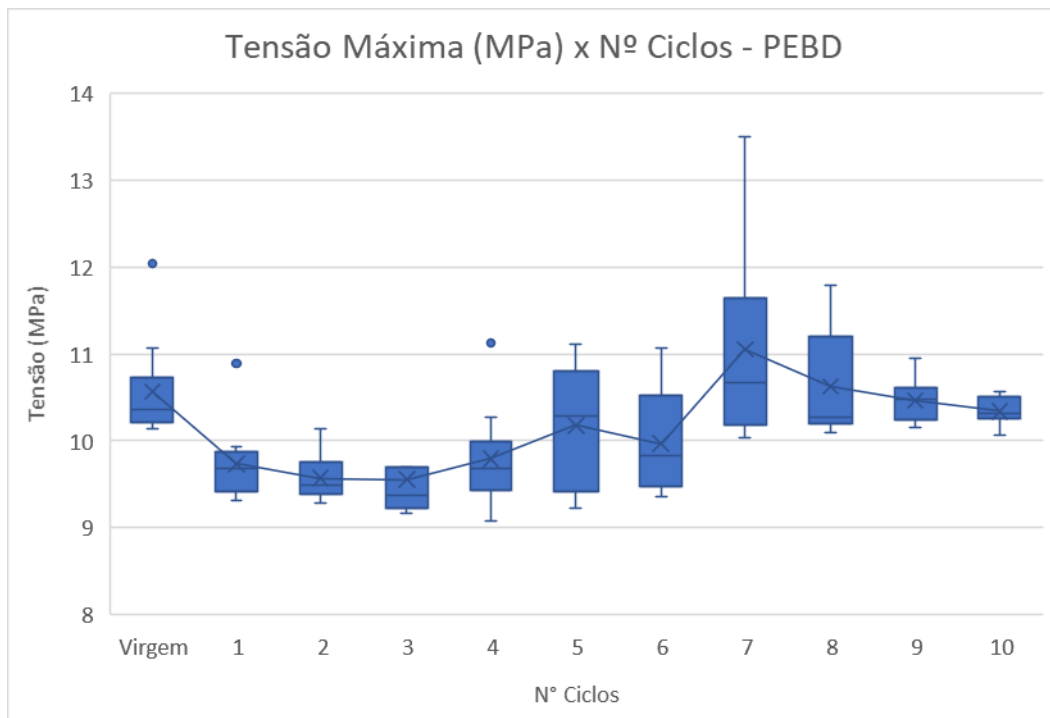


Figura 23 - Boxplot "Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos" para o PEBD puro

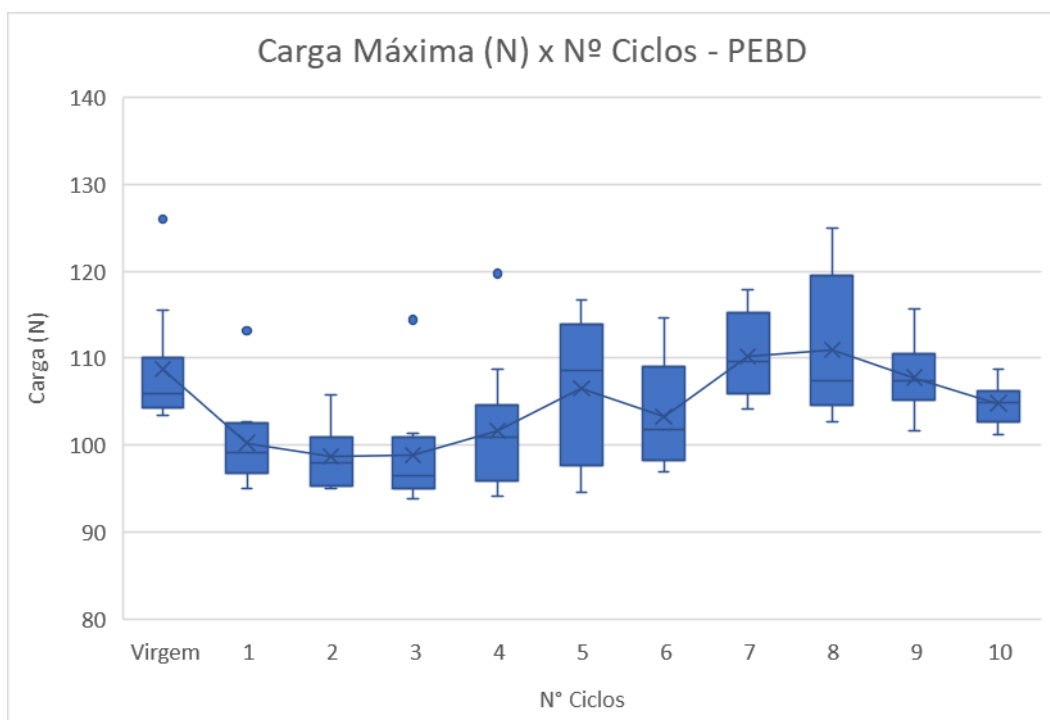


Figura 24 - Boxplot "Carga Máxima (N) x N° Ciclos" para o PEBD puro

Assim como nos resultados da blenda, os *outliers* foram excluídos (Figuras 25-26).

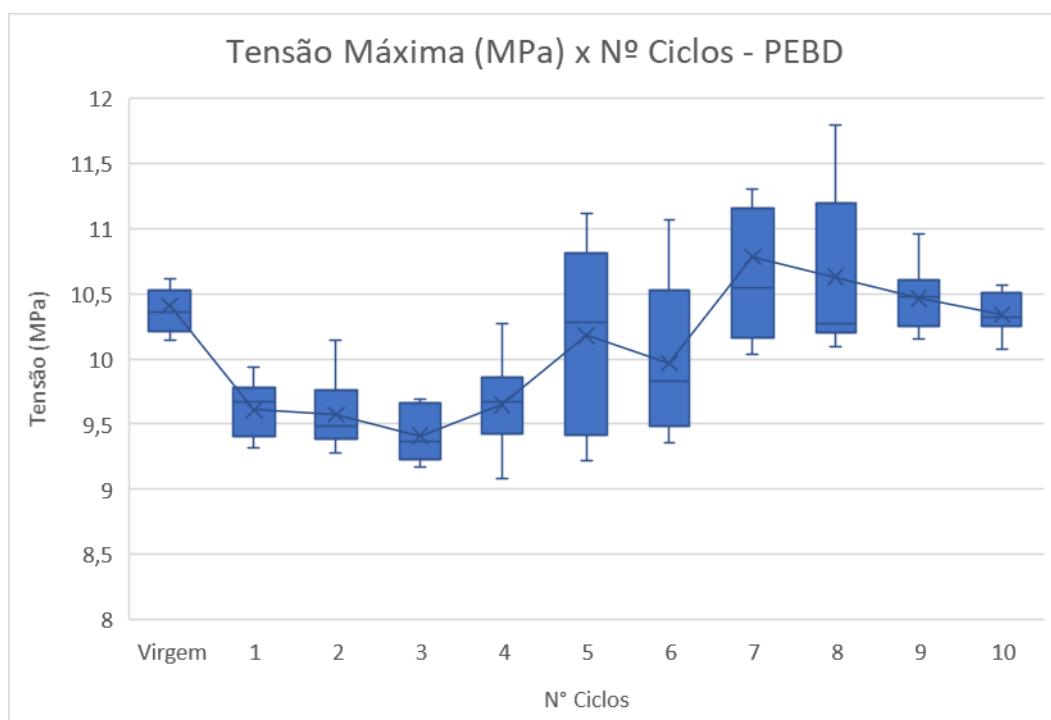


Figura 25 - Boxplot "Tensão Máxima x Nº Ciclos" para o PEBD – descontando os “outliers”

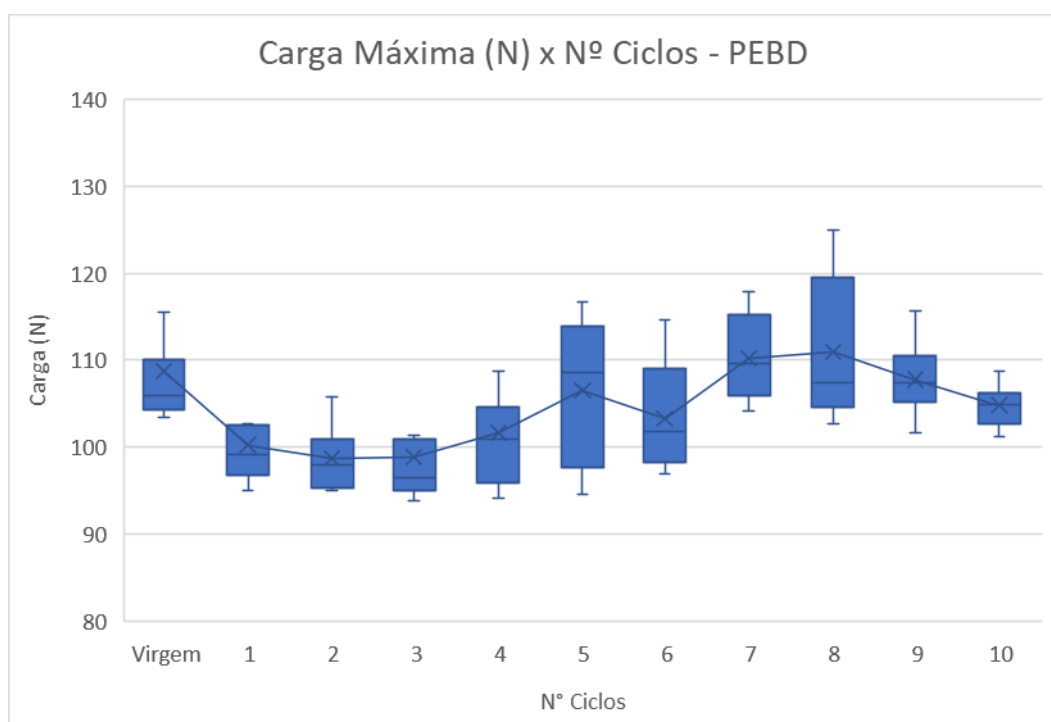


Figura 26 - Boxplot "Carga Máxima x Nº Ciclos" para o PEBD – descontando os “outliers”

A partir dos valores médios da Tabela 10, realizou-se uma análise de probabilidade para saber se os dados seguem uma distribuição normal.

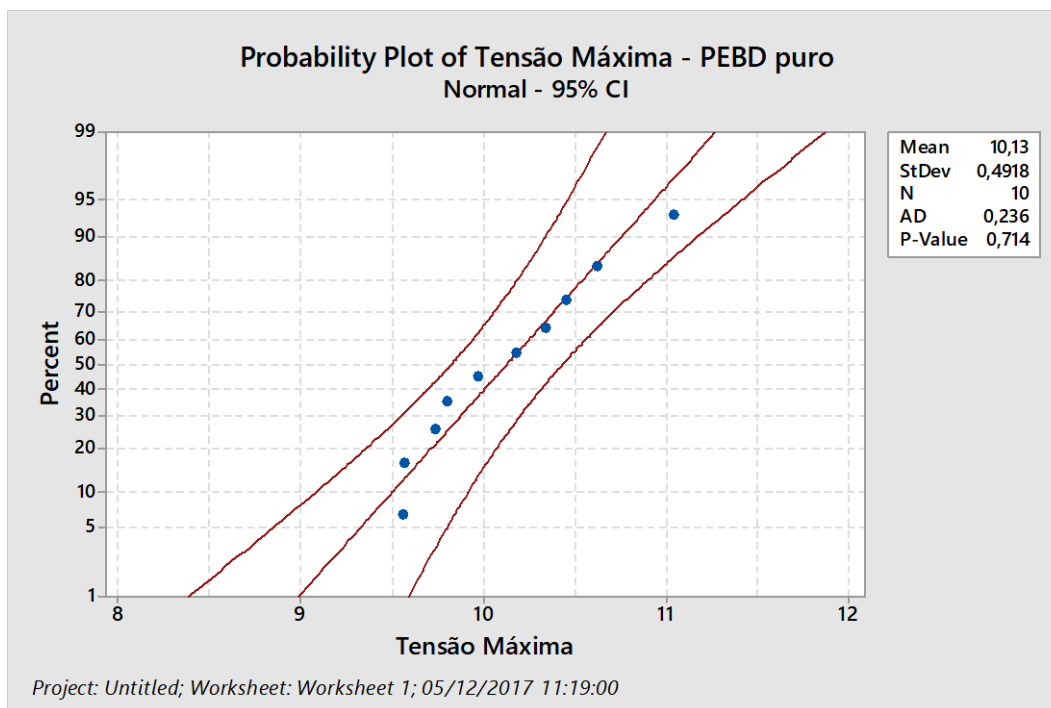


Figura 27 - Teste de normalidade para tensão máxima do PEBD puro

Analisando a Figura 27, observa-se que os dados seguem uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 10,57 MPa - com as demais médias, utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 10,57 MPa;
- H_1 – Todas as médias são menores que 10,57 MPa.

O resultado está mostrado na Tabela 26 e na Figura 30.

Tabela 11 - Resultados do teste t-student para Tensão Máxima do PEBD

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Média						
Tensão (MPa)	10	10,130	0,492	0,156	2,83	0,01

Analisando os resultados da Tabela 11, observa-se um valor-p (“*p-value*”) igual a 0,01. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente,

estabelecido, a hipótese nula é rejeitada, logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são menores do que o material virgem.

A partir das análises estatísticas da blenda e PEBD puro, viu-se que a blenda apresenta maior resistência ao ser reprocessada, enquanto o material puro perde resistência.

Os resultados para os dois materiais – blenda (Figura 20) e PEBD (Figura 25) - estão comparados na Figura 28.

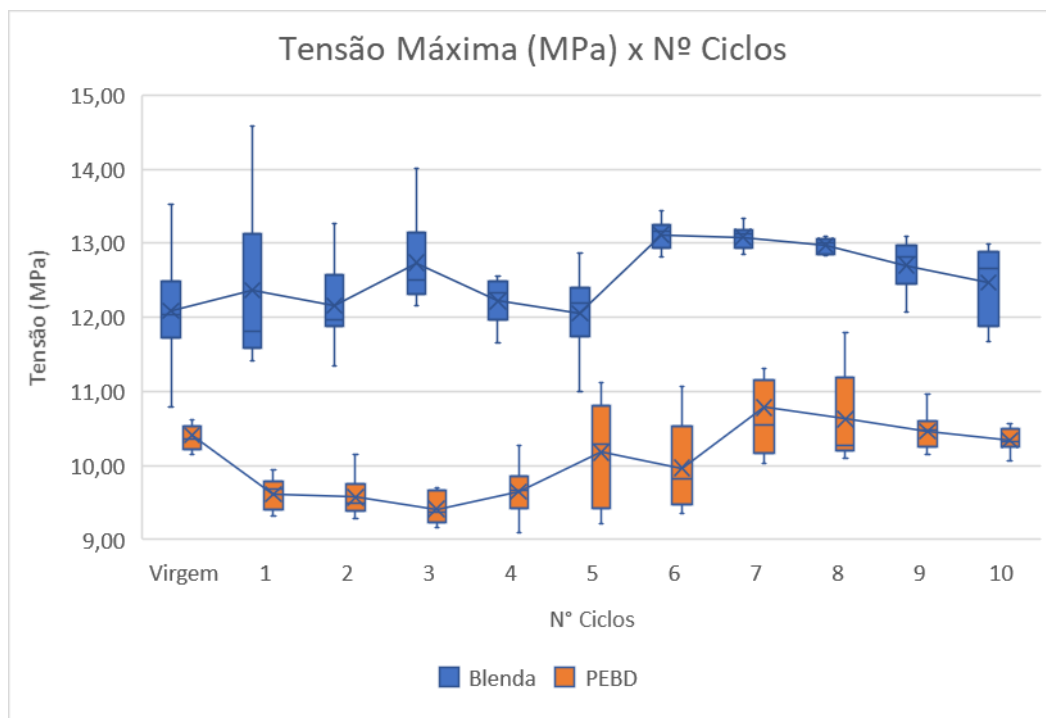


Figura 28 – Comparação entre blenda e PEBD puro com relação a tensão máxima suportada.

A adição do PEAD na composição da blenda é fundamental para aumentar a resistência do material em cada ciclo. Como visto na seção 2.2.1, o PEAD apresenta cadeias mais lineares, formando arranjos mais organizados, com ligações secundárias mais fortes, fazendo-se necessário uma tensão maior para deformar o material. As ramificações presentes na cadeia do PEBD dificultam a formação de ligações secundárias, tornando o material menos resistente.

Analizando o trabalho de Manuro & Akcelrud (2008) (Figura 29), onde foram testadas blendas de PEAD e PEBD, em diversas proporções, à tração, observa-se um aumento na resistência conforme a proporção de PEAD aumenta na blenda. No ponto inicial, onde o material é composto apenas por PEBD, o mesmo apresenta uma resistência em torno de 12 MPa. Como este trabalho estuda uma blenda com

20% de PEAD em massa, verifica-se no gráfico um valor em torno de 16-17 MPa. Tal discrepância com os resultados desse trabalho pode ter ocorrido pelas propriedades do material virgem, condições de ensaio ou condições de armazenamento. De fato, para o PEBD empregado nesse trabalho a tensão de ruptura foi menor do que 12 MPa (Figura 29).

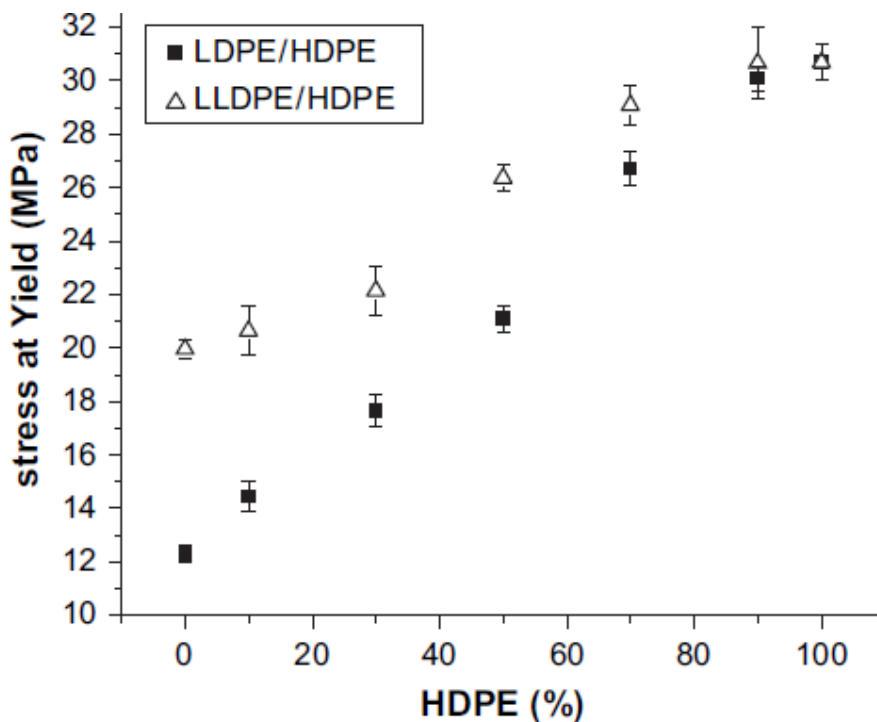


Figura 29 - Resultados de resistência a tração (Manuro & Akcelrud, 2008)

A Tabela 12 apresenta os resultados do trabalho de Mendes, Cunha & Bernardo (2011), onde o PEAD passou por ensaios de tração. Nela observa-se um aumento na tensão máxima suportada pelo material com mais ciclos de processamento, tornando o material mais resistente e rígido, porém, menos dúctil. Tal comportamento é semelhante ao observado neste trabalho. E, conforme o autor argumenta, pode ser explicado pelo aumento do número de ligações cruzadas no material, a partir do mecanismo mecânico-oxidativo (Figura 7).

Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração para PEAD - (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011)

Nº Ciclos	Média	Alongamento (%)
	Tensão Máxima (MPa)	
1	25,79	80,02
2	25,57	98,06
3	25,27	73,60
4	26,36	60,48
5	28,77	57,46
6	31,92	45,14
7	35,00	32,05
8	37,69	33,04
9	36,83	32,80
10	35,63	36,81

No trabalho proposto por Oliveira, Oliveira, Barbosa & Azevedo (2017), o polipropileno (PP) e uma blenda de PP com amido/polibutileno adipato co-tereftalato (PP/PBAT) foram reprocessados até sete vezes e passaram por um ensaio de tração, onde se considerou aceitável um desvio de até 10%. Os resultados podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de tração de uma blenda PP/PBAT - (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017)

Nº Ciclos	Média	Média
	Tensão Máxima PP (MPa)	Tensão Máxima PBAT (MPa)
1	16,19 ± 0,80	11,64 ± 1,95
3	15,44 ± 1,28	11,78 ± 1,14
5	13,58 ± 0,58	11,94 ± 0,64
7	12,75 ± 0,88	12,70 ± 0,82

Observa-se que a resistência a tração do PP puro decresce com o número de ciclos, enquanto a blenda permanece constante até o quinto ciclo de processamento. Após o sétimo ciclo de processamento, ambos apresentam a mesma resistência. No

caso do polímero puro, Oliveira, Oliveira, Barbosa & Azevedo (2017) argumenta que a queda na tensão de escoamento do material puro ocorre devido à falta de interação entre a fase amorfa e a fase cristalina. Isso ocorre, pois, a presença de aglomerados de moléculas impede o alinhamento das cadeias moleculares reduzindo a resistência à tração do material. Já no caso da blenda os autores colocam que: “a fração de PBAT-TPS atua como agente não reforçante e a falta de compatibilização dos componentes impede que a tensão aplicada seja transferida através das interfaces”.

Comparando os resultados da Tabela 13 em relação ao PP puro com os resultados do PEBD puro nesse trabalho, observa-se que o comportamento de ambos é semelhante ao serem reproprocessados. Pode-se dizer que o efeito das ramificações da cadeia polimérica é responsável por reduzir a resistência do material, já que os arranjos atômicos não serão tão organizados como no PEAD.

No trabalho de Navratil, Manas, Bednarik, Stanek & Danek (2015), o PEBD foi utilizado como matriz em uma blenda com PEAD irradiado com elétrons. A Figura 30 mostra que o PEBD puro apresenta um resultado semelhante ao desse trabalho. Além disso a composição do PEAD na blenda é responsável por tornar o material mais resistente. Observando a terceira coluna no gráfico, tem-se que a mistura com 20% de PEAD apresenta uma resistência de 11,8 MPa, ou seja, apenas 3% menor que o material virgem estudado por esse trabalho. O autor argumenta que o efeito da irradiação no PEAD é pequeno.

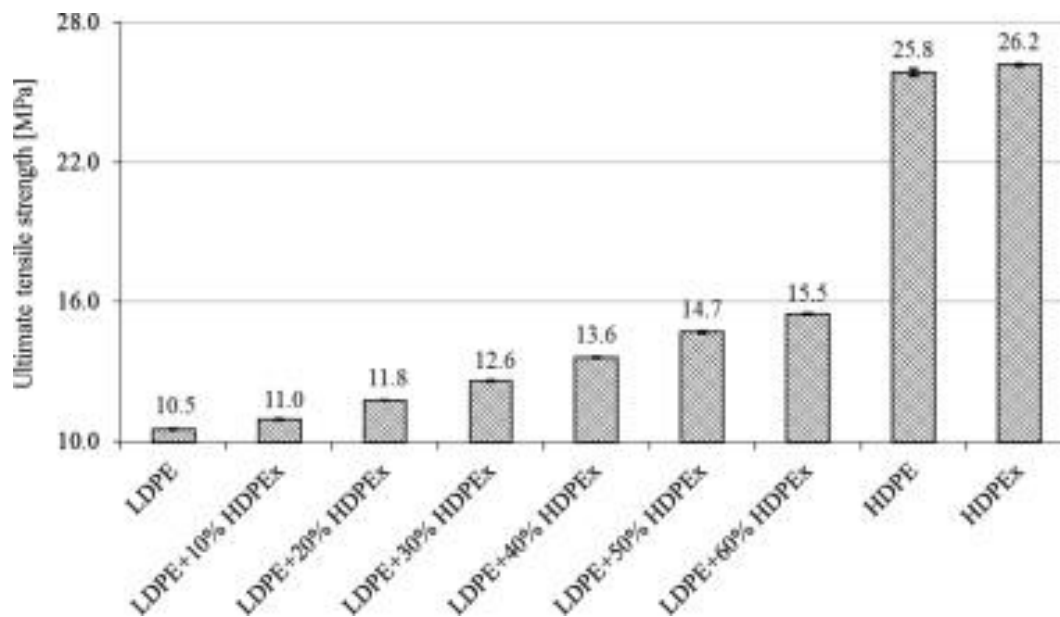


Figura 30 - Tensão Máxima suportada (MPa) em blendas de PEBD com PEAD irradiado - (Navratil, Manas, Bednarik, Stanek, & Danek, 2015)

4.2. Alongamento

A Figura 31 mostra o gráfico da variação do alongamento máximo em função do número de ciclos de reciclagem para a blenda PEAD/PEBD. O alongamento de cada amostra foi calculado a partir da seguinte equação:

$$\Delta L = \frac{t * v}{60}$$

onde ΔL é o alongamento, t é o tempo até a fratura e v é a velocidade de deslocamento (50 mm/min), Tabela .

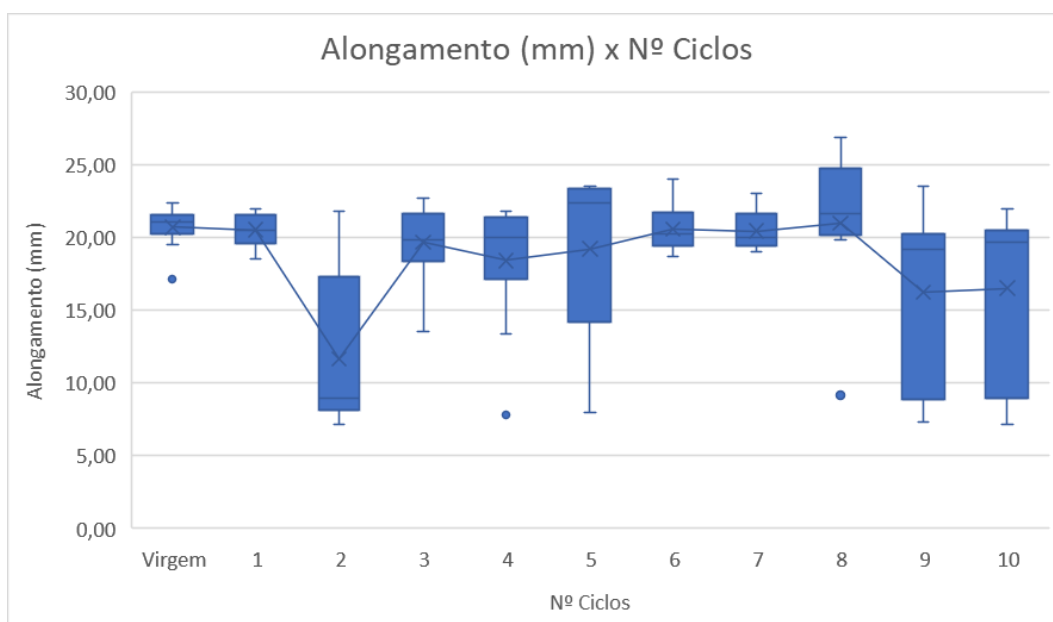


Figura 31 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos"

A Figura 31 mostra os resultados do alongamento com os “outliers” removidos e a Figura 32 mostra o resultado do teste de normalidade.

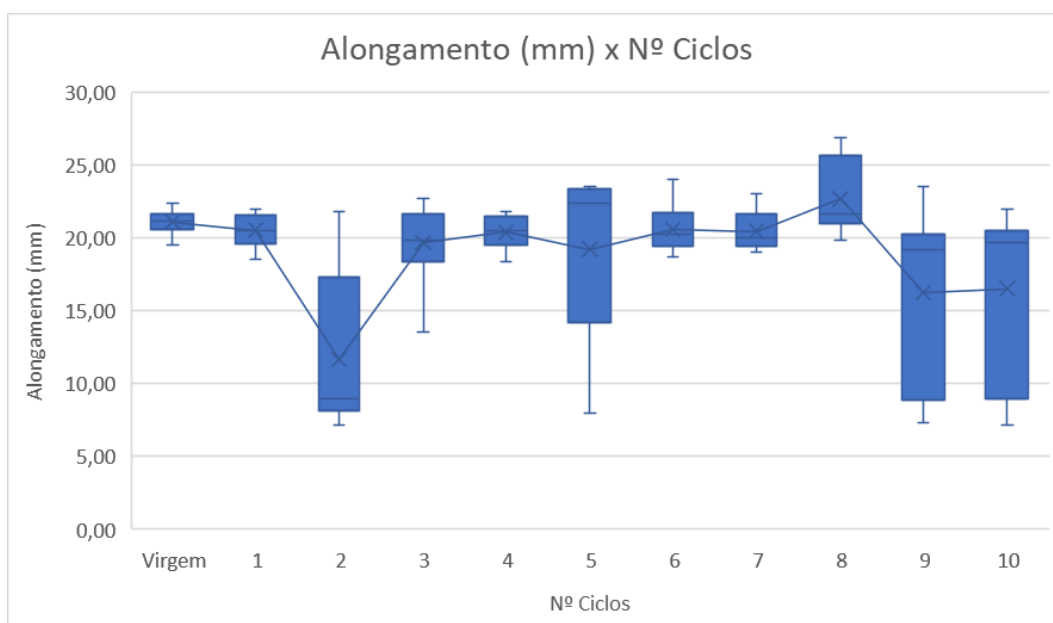


Figura 32 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos" sem "outliers"

A Tabela 14 mostra os valores médios do alongamento pelo número de ciclos. A partir dela, realizou-se uma análise de probabilidade para saber se os dados seguem uma distribuição normal.

**Tabela 14 - Valores médios do alongamento para a blenda PEBD/PEAD
(mm)**

Nº Ciclos	Média Alongamento (mm)	Desvio-Padrão Alongamento
Virgem	21,09	0,82
1	20,48	1,12
2	11,65	2,50
3	19,68	2,70
4	20,38	1,19
5	19,22	6,25
6	20,58	1,61
7	19,42	3,53
8	20,54	5,53
9	16,25	5,91
10	16,52	6,02

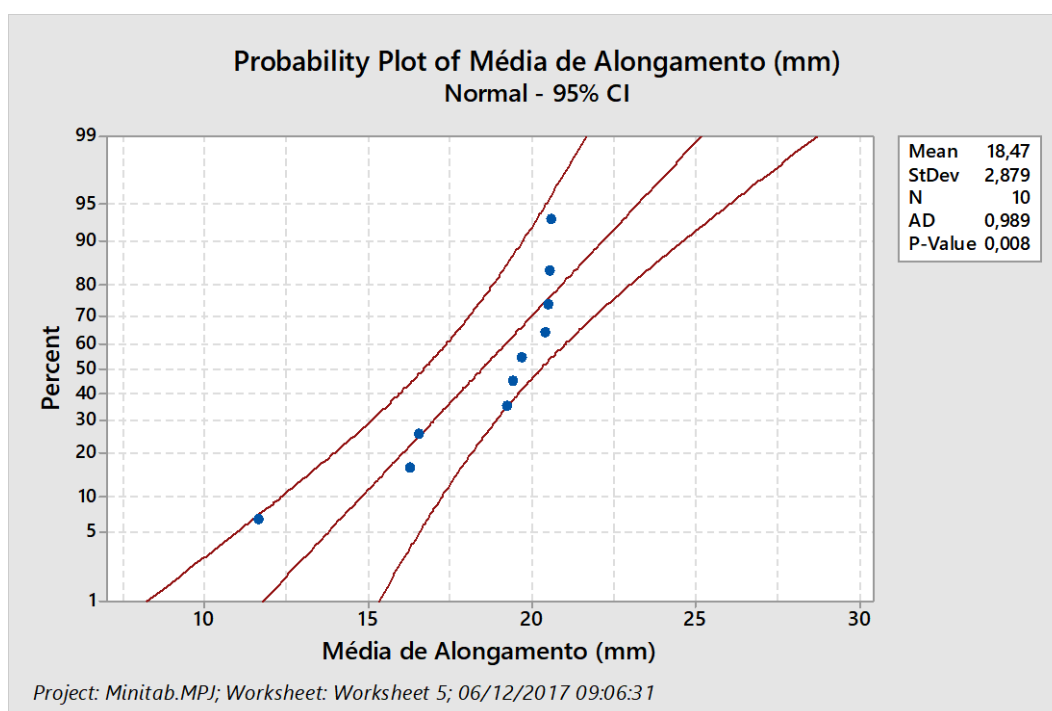


Figura 33 - Teste de normalidade para o alongamento

Analisando a Figura 33, observa-se que os dados não seguem uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é menor do que o α estabelecido, mas

não se tem dados suficientes para determinar sua distribuição. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 21,09 mm - com as demais médias (Tabela 15), utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 21,09 mm;
- H_1 – Todas as médias são menores que 21,09 mm.

Tabela 15 - Resultados do teste *t-student* para o alongamento

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Alongamento (mm)	10	18,471	2,879	0,910	2,88	0,009

Analisando os resultados da Tabela 15, observa-se um valor-p (“*p-value*”) igual a 0,009. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, a hipótese nula é rejeitada. Logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são menores do que o material virgem.

A partir da análise estatística, observa-se que a blenda fica mais frágil, pois a mesma alonga-se menos ao ser processada. Isso pode ser explicado pelo mecanismo mecânico-oxidativo (2.4), pois ao ser reprocessado o material pode se rearranjar formando novas ramificações ou ligações cruzadas. Tal fator reduz a capacidade de deformação do polímero.

A partir dos resultados do alongamento (Apêndice B) para o PEBD puro, montaram-se Figura 34 e a Tabela 16.

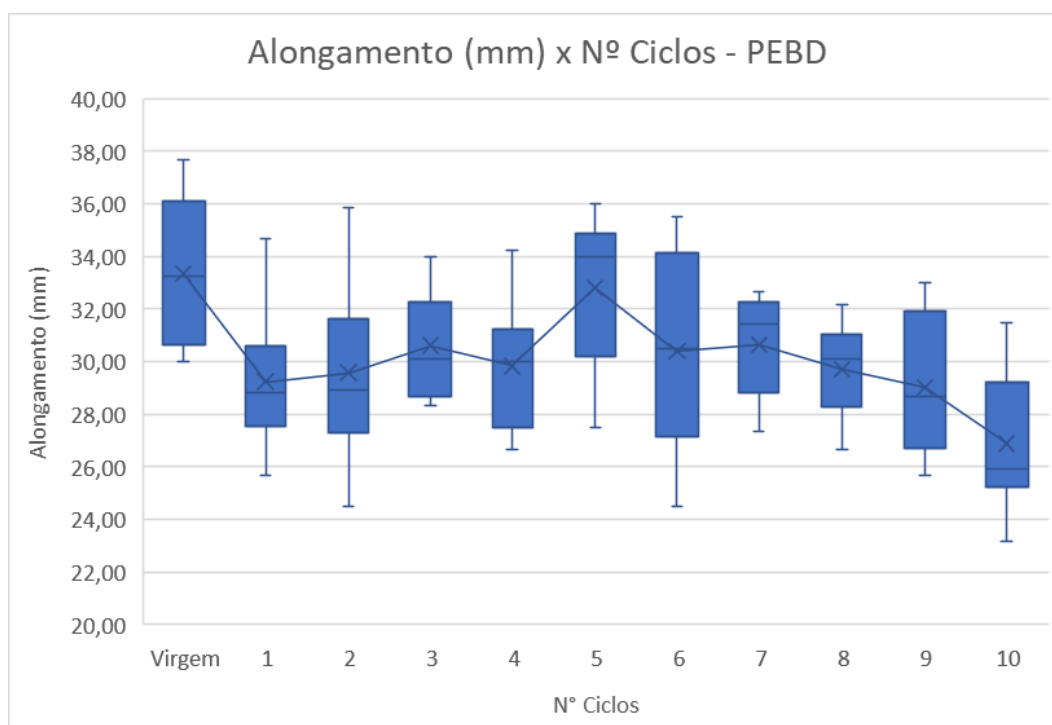


Figura 34 - Boxplot "Alongamento x N° Ciclos" descontando os *outliers* para o PEBD

Tabela 16 - Valores médios do alongamento para o PEBD puro

N° Ciclos	Média Alongamento (mm)	Desvio-Padrão Alongamento
Virgem	33,35	2,94
1	29,23	2,48
2	29,58	3,18
3	30,62	2,03
4	29,84	2,62
5	32,82	2,80
6	30,40	3,72
7	30,65	1,92
8	29,72	1,76
9	29,03	2,62
10	26,88	2,57

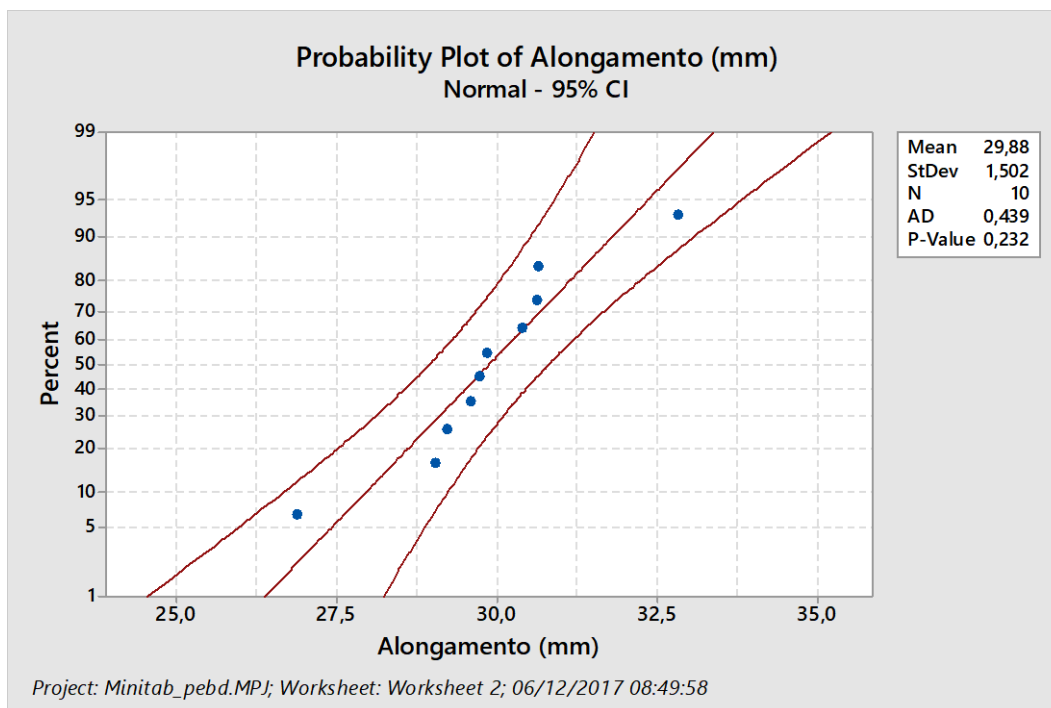


Figura 35 - Teste de normalidade para o alongamento do PEBD puro

Analisando a Figura 35, observa-se que os dados seguem, aproximadamente, uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é igual ao α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 33,35 mm - com as demais médias (Tabela 16), utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 33,35 mm;
- H_1 – Todas as médias são menores que 33,35 mm.

Tabela 17 - Resultados do teste t-student para o alongamento do PEBD puro

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Alongamento (mm)	10	29,877	1,502	0,475	6,68	0,0001

Analisando os resultados da Tabela 17, observa-se um valor-p (“*p-value*”) igual a 0,0001. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, a hipótese nula é rejeitada, logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são menores do que o material virgem.

Da mesma forma que na blenda de PEBD/PEAD, o material torna-se mais frágil ao ser reprocessado.

O comparativo entre a blenda de PEBD/PEAD com o PEBD puro por ser observado na Figura 36.

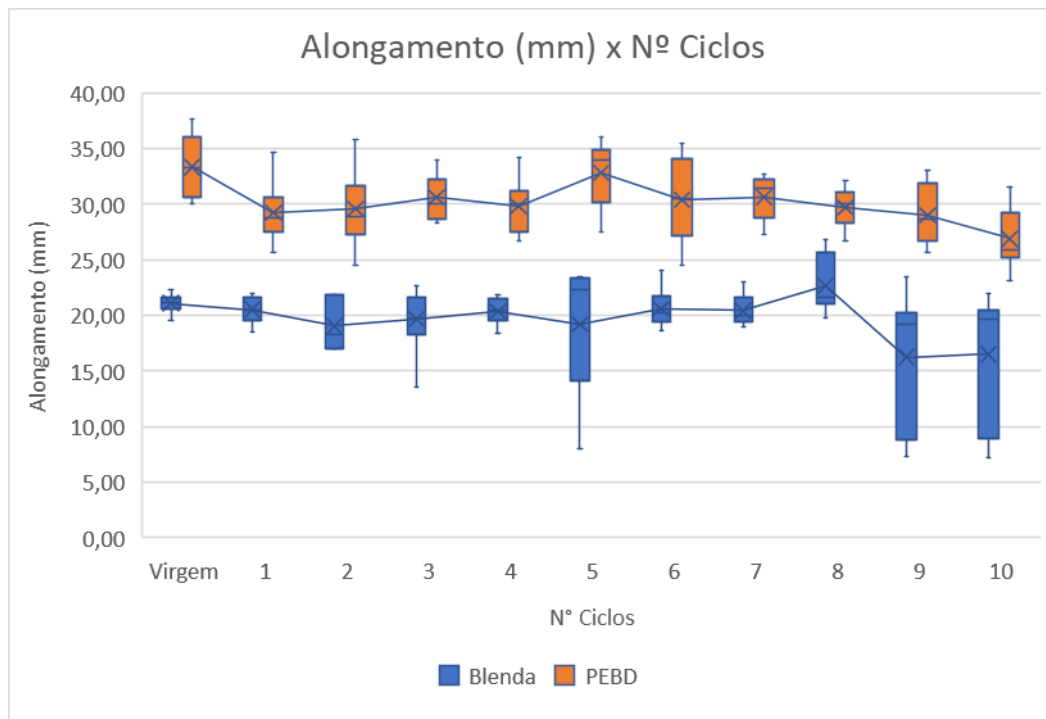


Figura 36 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao alongamento do material

Como visto na seção 2.2.1, o alongamento depende diretamente da densidade e cristalinidade do polímero. O PEAD é um polímero denso que apresenta alto grau de cristalinidade, diferentemente do PEBD. Na seção 4.1, viu-se que o PEAD é responsável por tornar o polímero mais resistente. Analisando a Figura 36, observa-se que a presença do PEAD na composição da blenda, acaba tornando o material menos dúctil, ao ser comparado com o PEBD puro.

4.3. Módulo de Young

A partir dos valores de tensão máxima e alongamento foi possível calcular a deformação e traçar uma curva tensão x deformação para cada amostra como mostra a Figura 37.

A deformação de cada amostra foi calculada a partir da seguinte equação:

$$e = \frac{\Delta L}{L_0}$$

em que e é a deformação e L_0 é o comprimento inicial da amostra (25mm).

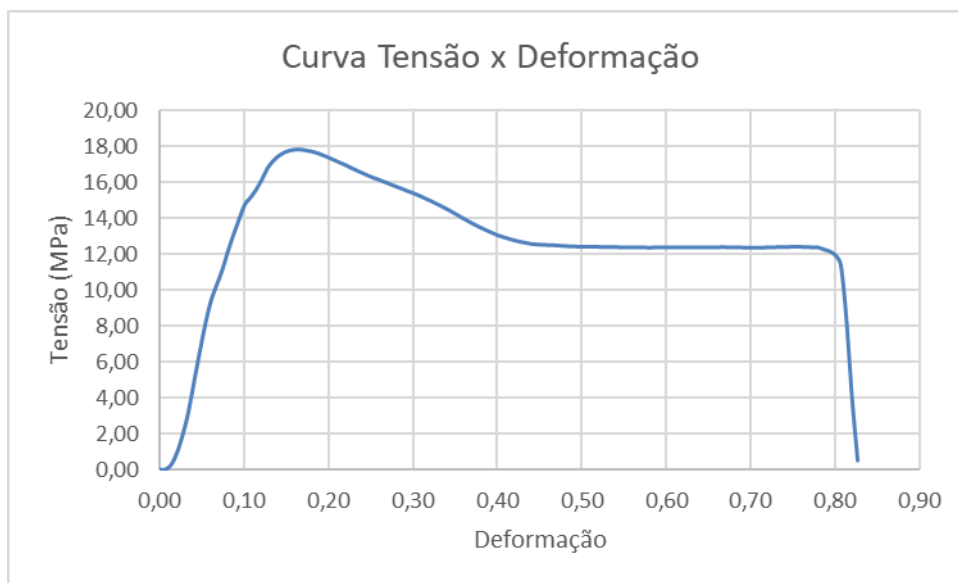


Figura 37 - Curva Tensão x Deformação

O módulo de Young de cada amostra foi obtido tomando-se a região elástica da curva – faixa de tensão aproximada entre 2 e 4 MPa – e calculando o coeficiente angular da reta correspondente. Ele está diretamente relacionado com o limite de escoamento, que indica a tensão máxima que o material pode suportar sem sofrer deformação permanente.

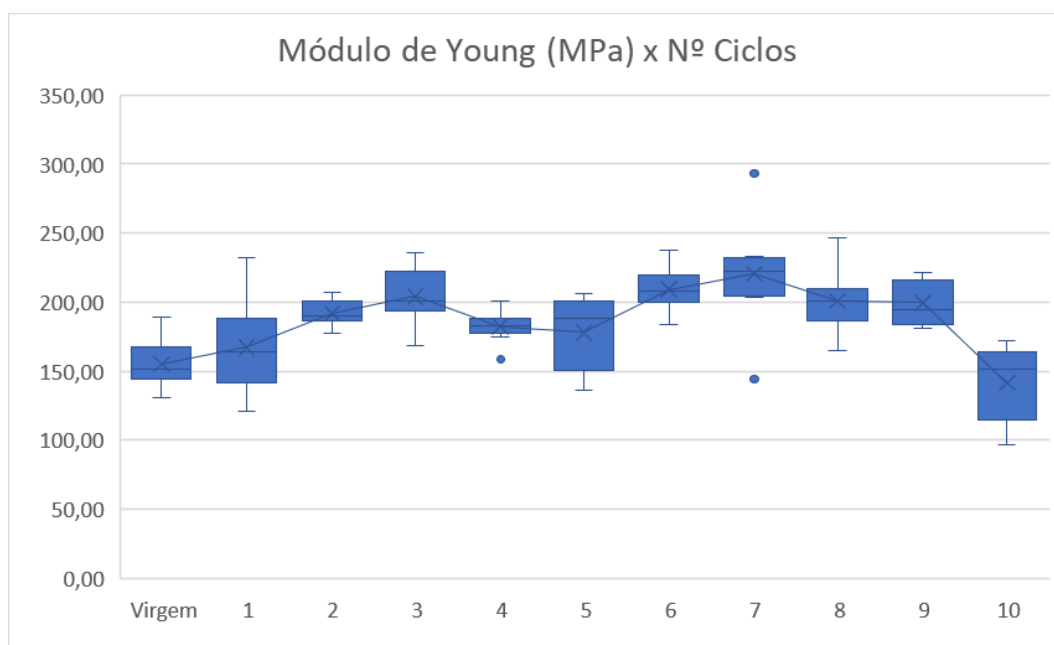
Os valores encontrados para o módulo de Young neste trabalho são aparentes, pois não levam em consideração a flexibilidade do equipamento de tração. Isso implica que a deformação elástica medida diretamente a partir do equipamento tem uma parcela devida a amostra e, também, uma parcela devida ao equipamento. Portanto, uma deformação elástica maior que a real é medida e isso implica na determinação de um módulo de elasticidade menor do que o real (d'Almeida, Aquino, & Monteiro, 2006).

A partir dos resultados encontrados para o módulo de Young (MPa) (Apêndice A), calcularam-se as médias para cada ciclo de reciclagem (Tabela 18).

Tabela 18 - Valores médios do Módulo de Young

Nº Ciclos	Média Módulo de Young (MPa)	Desvio-Padrão Módulo de Young
Virgem	155,08	16,62
1	175,71	42,10
2	191,99	9,07
3	207,63	22,17
4	182,19	7,63
5	177,86	26,80
6	209,05	16,12
7	217,38	16,33
8	198,27	22,45
9	199,43	15,76
10	141,46	26,47

Os dados relativos à variação do módulo de Young (MPa), eixo vertical, em relação ao número de ciclos, eixo horizontal, estão plotados na Figura 38. Da mesma maneira que realizado anteriormente para o alongamento, os dados considerados *outliers* foram removidos do conjunto amostral (Figura 39).

**Figura 38 - Boxplot “Módulo de Young x Nº Ciclos”**

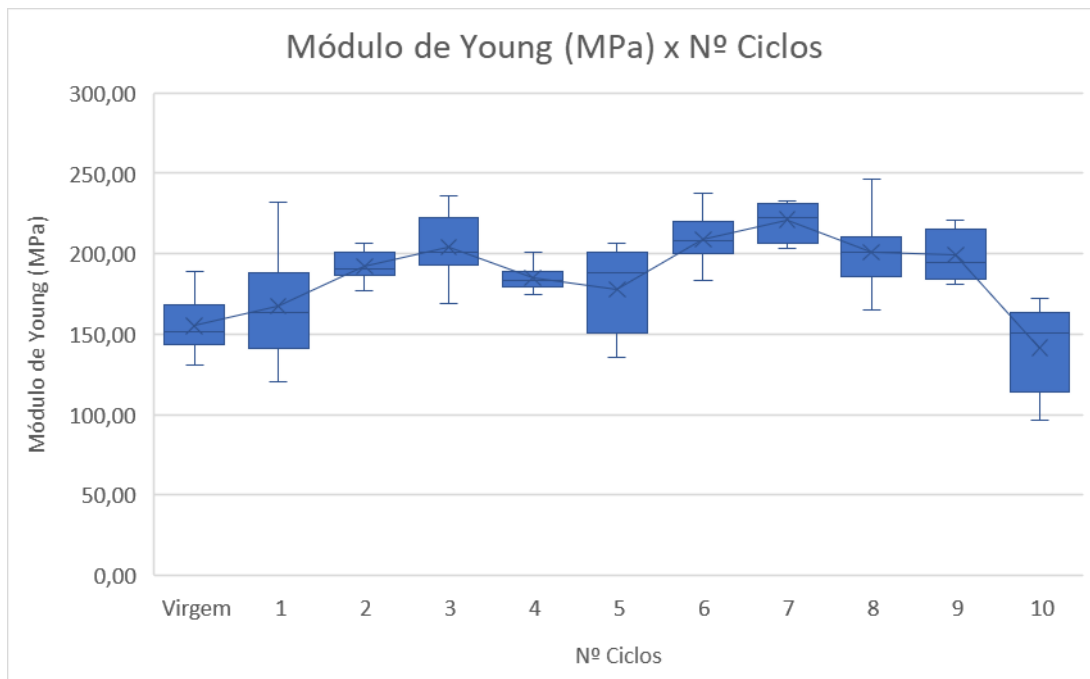


Figura 39 - Boxplot "Módulo de Young x Nº Ciclos" sem outliers

A partir dos resultados do módulo de Young, foi realizado um teste de normalidade com o software Minitab para saber se os as médias obtidas seguem uma distribuição normal de dados, adotando um nível de significância (α) igual a 0,05 (Figura 40).

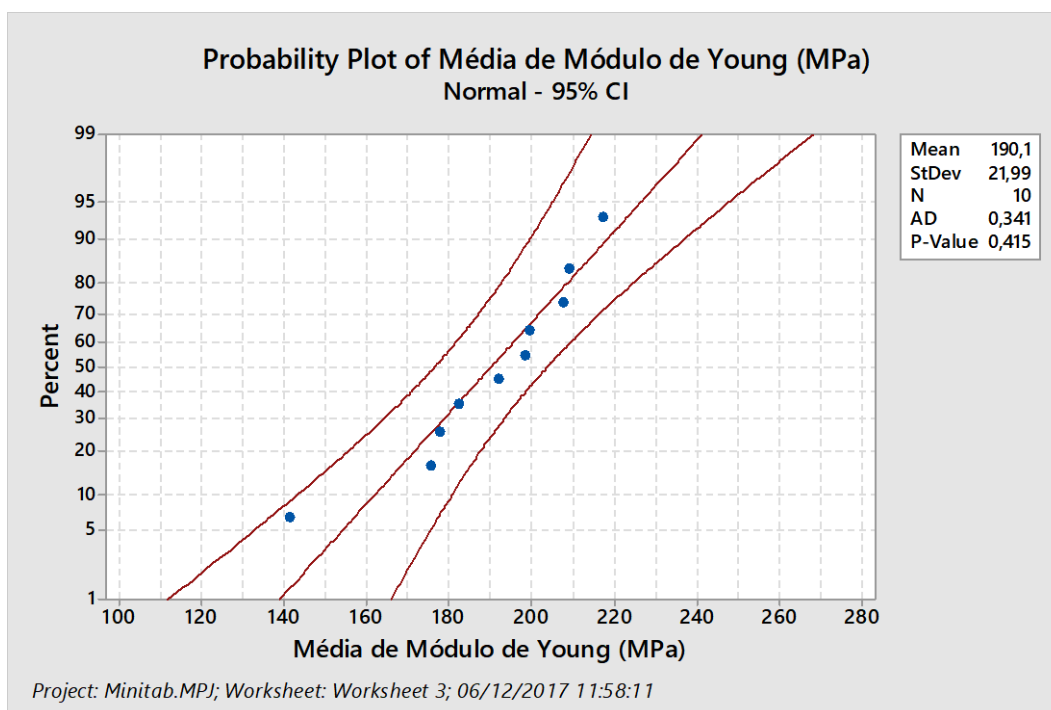


Figura 40 - Teste de normalidade para o módulo de Young

Analisando a Figura 40, observa-se que os dados seguem uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 155,08 MPa - com as demais médias, utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 155,08 MPa;
- H_1 – Todas as médias são maiores que 155,08 MPa.

Tabela 19 - Resultados do teste "t student" para Módulo de Young

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Módulo de Young (MPa)	10	190,10	21,99	6,95	5,03	0,0001

Analisando os resultados da Tabela 19, observa-se um valor-p ("*p-value*") igual a 0,0001. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, a hipótese nula é rejeitada, logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são maiores do que o material virgem.

O aumento do módulo de Young na blenda pode ser resultante do melhor empacotamento das cadeias, aumentando assim a rigidez do polímero. A diminuição significativa do módulo após o décimo ciclo pode ser resultado de algum tipo de degradação do material.

A partir dos resultados encontrados para o módulo de Young do PEBD puro (Apêndice B), montou-se a Tabela 20.

Tabela 20 - Valores médios do módulo de Young para o PEBD puro

Nº Ciclos	Média Módulo de Young (MPa)	Desvio-Padrão Módulo de Young
Virgem	65,14	21,69
1	65,88	13,11
2	56,67	20,37
3	55,33	20,16
4	49,64	23,41
5	50,13	16,38
6	50,53	21,21
7	42,25	23,48
8	45,05	21,75
9	51,18	22,10
10	64,57	24,57

Os dados relativos à variação do Módulo de Young para o PEBD puro estão plotados na Figura 41. Da mesma maneira que realizado anteriormente para o alongamento, os dados considerados “*outliers*” foram removidos do conjunto amostral.

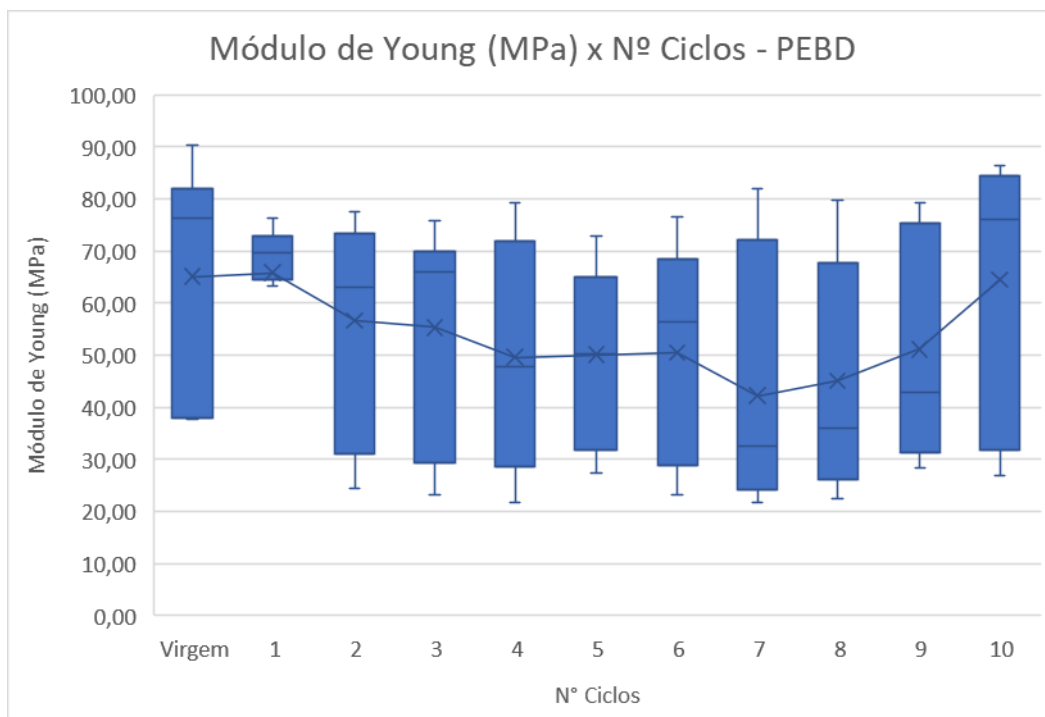


Figura 41 - Boxplot "Módulo de Young x N° Ciclos" sem "outliers" para o PEBD puro

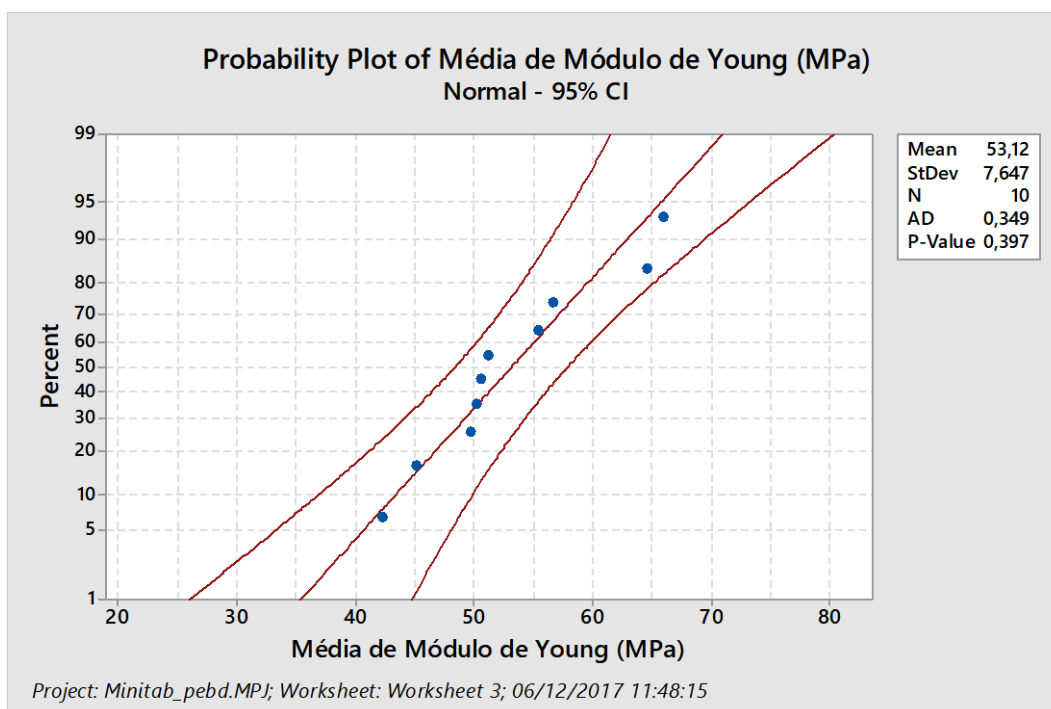


Figura 42 - Teste de normalidade para o Módulo de Young para o PEBD puro

Analisando a Figura 42, observa-se que os dados seguem uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-

se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 65,14 MPa - com as demais médias, utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 65,14 MPa;
- H_1 – Todas as médias são menores que 65,14 MPa.

Tabela 21 - Resultados do teste "t student" para Módulo de Young para o PEBD puro

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Módulo de Young (MPa)	10	53,12	7,65	2,42	4,97	0,0001

Analisando os resultados da Tabela 21, observa-se um valor-p ("*p-value*") igual a 0,0001. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, a hipótese nula é rejeitada, logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são menores do que o material virgem.

A comparação dos resultados entra a blenda de PEBD/PEAD e o PEBD puro pode ser vista na Figura 43.

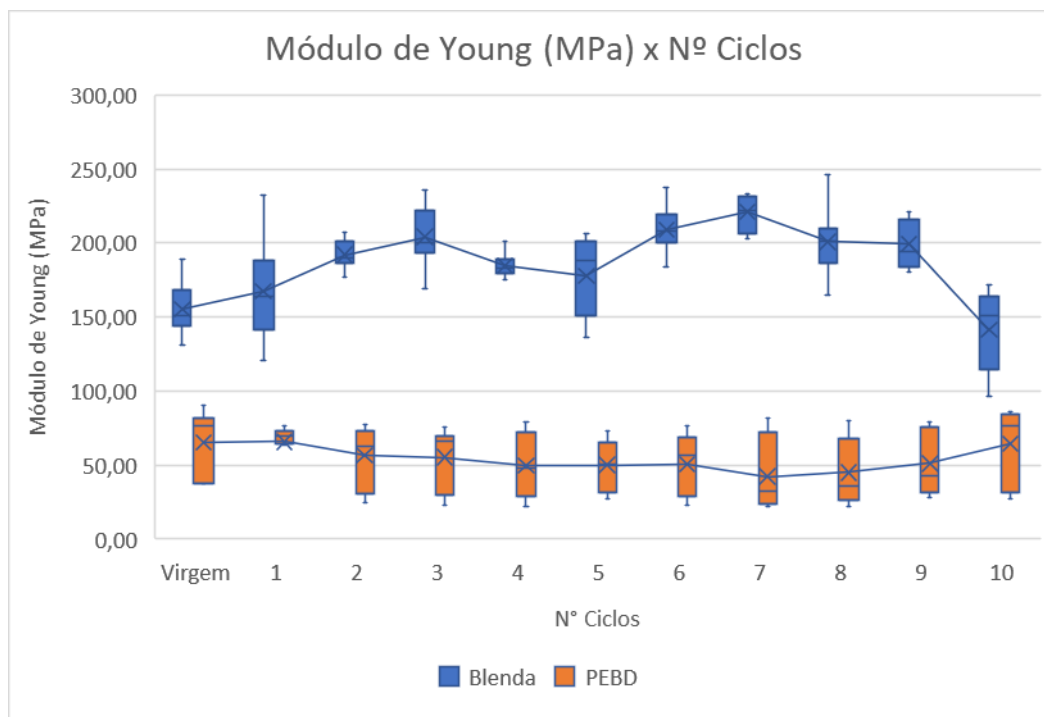


Figura 43 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao Módulo de Young do material

O módulo de Young é diretamente proporcional a rigidez do polímero, quando submetido à tração. Na Figura 43, observa-se que o módulo da blenda cresce enquanto o módulo do polímero puro decresce. Assim como nas análises anteriores, o PEAD atua como um compatibilizante tornado o material mais rígido e resistente (vide resultados de tensão e alongamento).

O trabalho realizado por Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo (2017) também avalia o efeito do reproprocessamento sobre o módulo de elasticidade de um polímero (PP) e sua mistura com PBAT. A Figura 44 apresenta os resultados encontrados.

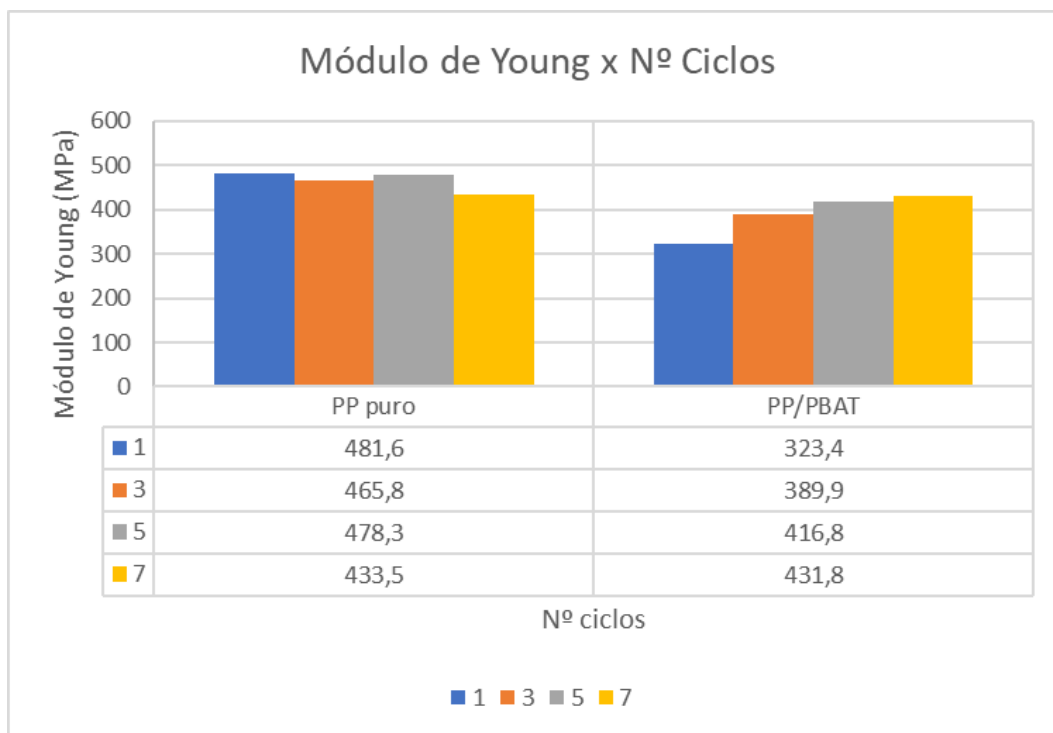


Figura 44 - Resultados do trabalho de (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017) para o Módulo de Young

Observa-se que o polímero puro mantém seu módulo de elasticidade constante até o quinto ciclo, de acordo com os critérios de tolerância adotados. Os autores (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017) argumentam que: “a degradação mecânica é controlada tanto pelo aumento na cristalinidade quanto pela inserção de defeitos nas cadeias amorfas”. Eles colocam que a redução de 10% ao final do sétimo ciclo de processamento em relação ao primeiro ocorre devido a diminuição da interação entre a fase cristalina e amorfa, que resulta na diminuição da rigidez do polímero.

O módulo de elasticidade da blenda é relativamente menor do que a matriz pura, porém após o sétimo ciclo, observa-se que ambos apresentam valores similares levando em conta as tolerâncias. Os autores (Oliveira, Oliveira, Barbosa, & Azevedo, 2017) argumentam que tal efeito ocorre devido a melhor compatibilização dos componentes da blenda.

A Figura 44 mostra que o PP puro apresenta, novamente, comportamento semelhante ao PEBD puro, enquanto a blenda PP/PBAT apresenta comportamento semelhante a blenda utilizada nesse trabalho, onde a presença do PEAD exerce uma função semelhante no PBAT.

O trabalho de Mendes, Cunha & Bernardo (2011), previamente analisado em relação a tensão máxima, também estudou os efeitos do reprocessamento no módulo de Young do material, conforme pode ser observado pela Figura 45.

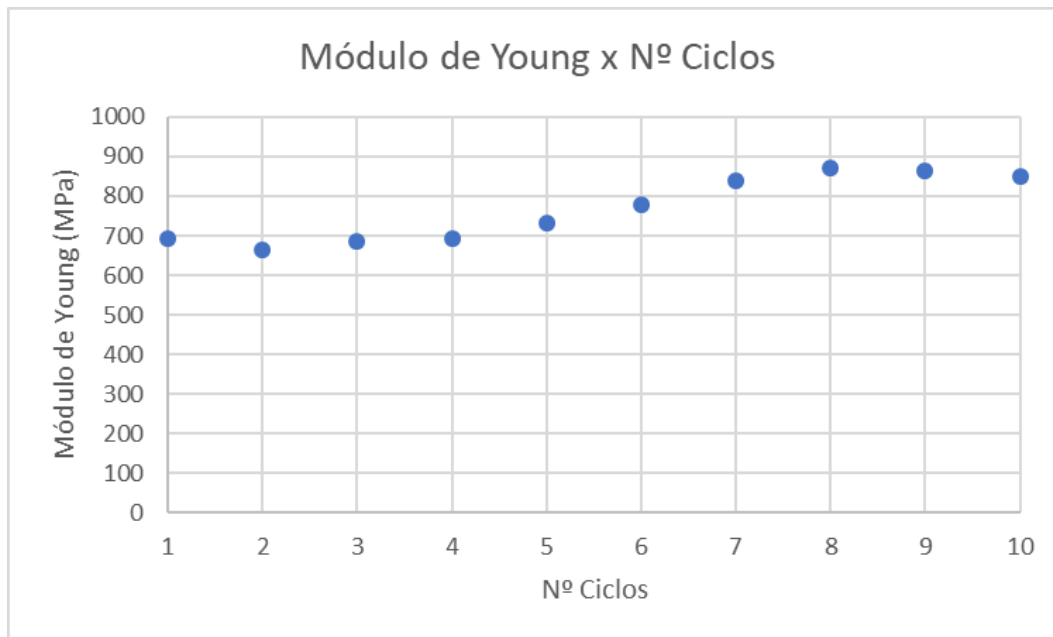


Figura 45 - Módulo de Young x Nº Ciclos - (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011)

A Figura 45 mostra um aumento do módulo com o reprocessamento. De acordo com os autores, esse efeito pode ser justificado pelo aumento do número de ligações cruzadas, tornando o material mais rígido e resistente, porém, menos dúctil, assim como no ensaio de tensão.

Eles (Mendes, Cunha, & Bernardo, 2011) também ressaltam a possibilidade de formação de ligações duplas durante o reprocessamento, por conta da oxidação. Neste trabalho, o efeito da oxidação foi considerado desprezível, após análises por infravermelho.

No trabalho de Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova & Emri (2015), o PEAD passa por 100 ciclos de extrusão e suas propriedades mecânicas são avaliadas após o cada ciclo. Observa-se que até 10 ciclos de processamento não há nenhuma mudança no módulo de elasticidade do polímero, enquanto após o 100º ciclo, existe uma queda de 20% na propriedade (Figura 46).

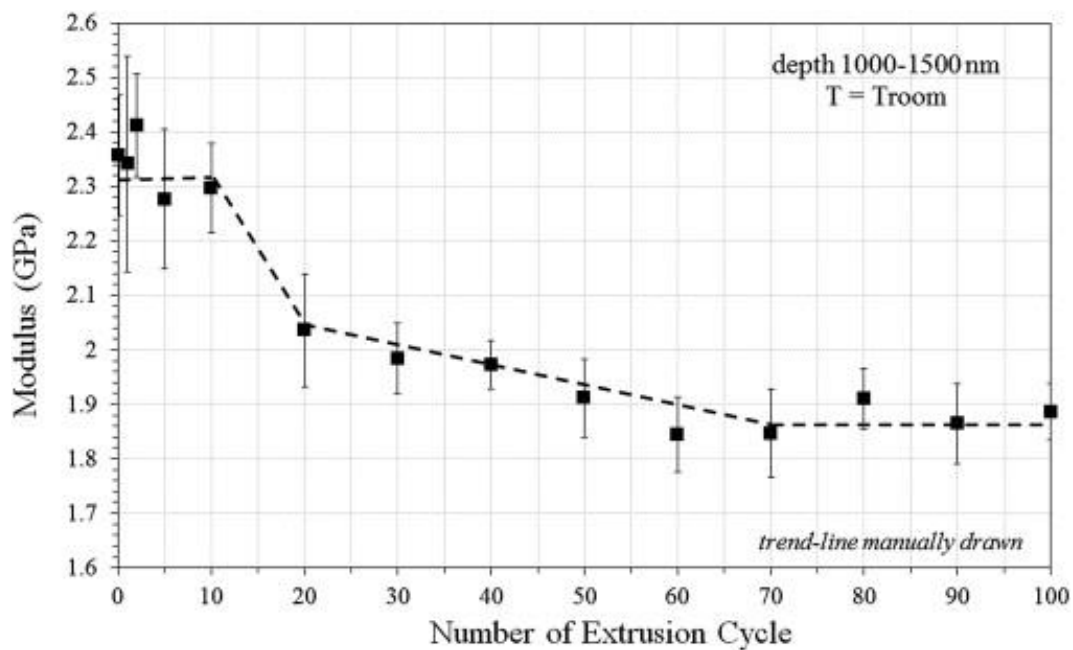


Figura 46 - Módulo de Elasticidade do PEAD x N° de ciclos - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015)

Os autores (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015) argumentam que tais perdas de propriedade podem ter ocorrido por conta de mudanças na cristalinidade (Figura 47) e na dureza do material (Figura 48).

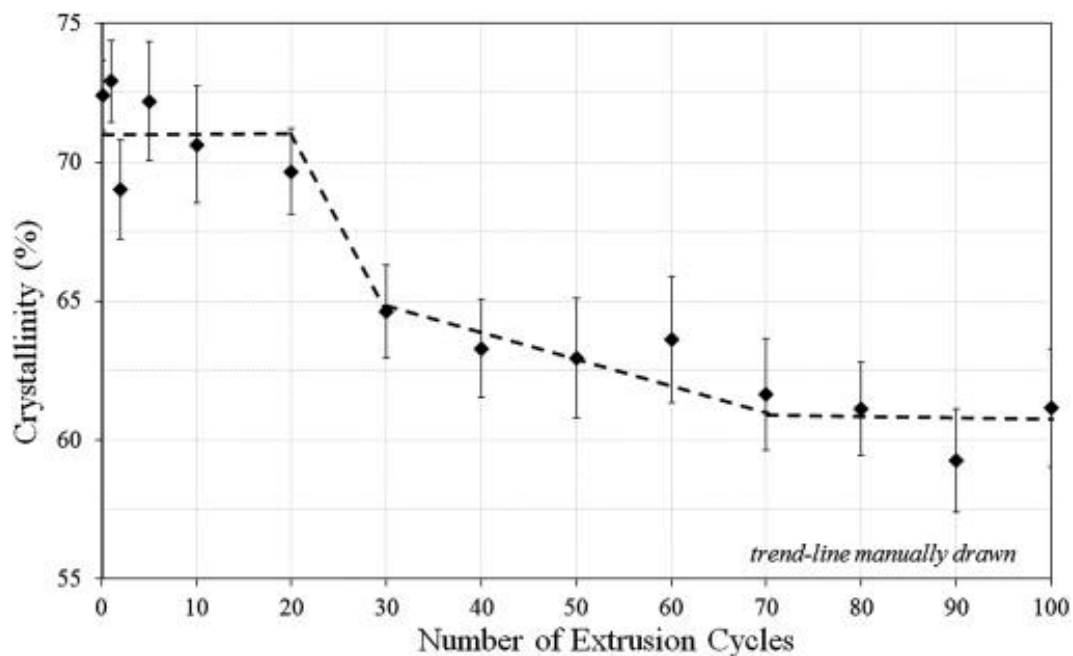


Figura 47 - Cristalinidade - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015)

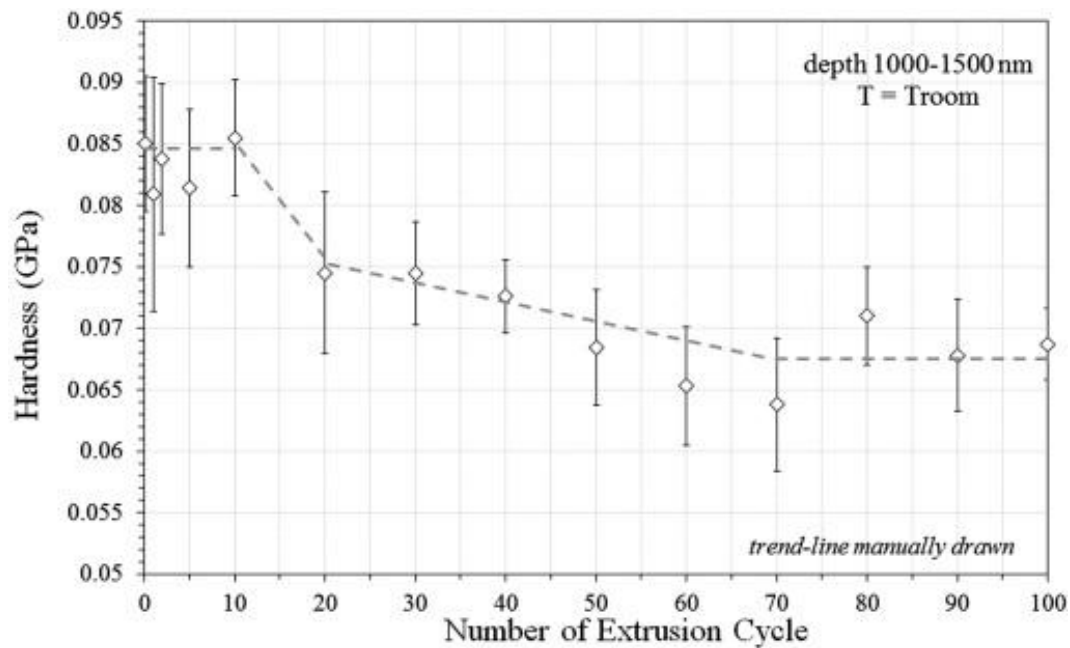


Figura 48 - Dureza - (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupancic, Aulova, & Emri, 2015)

4.4. Tenacidade

Também foi possível determinar, aproximadamente, a tenacidade de cada amostra, ou seja, a energia necessária para romper o material. Quanto mais tenaz for o material, maior será sua capacidade de se deformar antes do ponto de ruptura.

Para calcular a tenacidade, é necessário calcular a área sob as curvas tensão x deformação. Como não se tem a equação da curva para integrar, utilizou-se a regra dos trapézios (“trapezoidal rule”), como mostra a Figura 49.

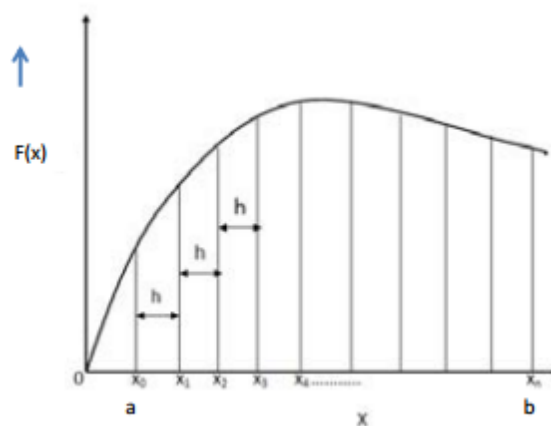


Figura 49 - Regra do trapézio

A regra consiste em dividir a área sob a curva em vários trapézios, calcular cada área individualmente e depois somá-las. A equação abaixo demonstra o cálculo da área (A), de acordo com a Figura 49.

$$A = \sum_{i=0}^n \frac{f(h_i) + f(h_{i+1})}{2} * (h_{i+1} - h_i)$$

em que, h é a altura do trapézio.

Com esse procedimento, calcularam-se as áreas para obter os resultados da tenacidade (Apêndice A). Na Tabela 22 estão mostradas as médias dos valores obtidos.

Tabela 22 - Valores médios para Tenacidade por N° ciclos para a blenda PEBD/PEAD

N° Ciclos	Média Tenacidade (MJ/m³)	Desvio-Padrão Tenacidade
Virgem	8,71	0,44
1	9,00	0,89
2	4,93	2,51
3	9,29	0,81
4	8,84	0,55
5	8,17	2,98
6	9,24	0,74
7	8,71	1,67
8	9,06	2,55
9	7,13	2,73
10	6,95	2,78

Os dados relativos à variação da tenacidade estão plotados na Figura 50. Da mesma maneira, os dados considerados “*outliers*” foram removidos do conjunto amostral (Figura 51) e o conjunto de dados foi analisado para verificar se uma distribuição normal está associada a eles (Figura 52).

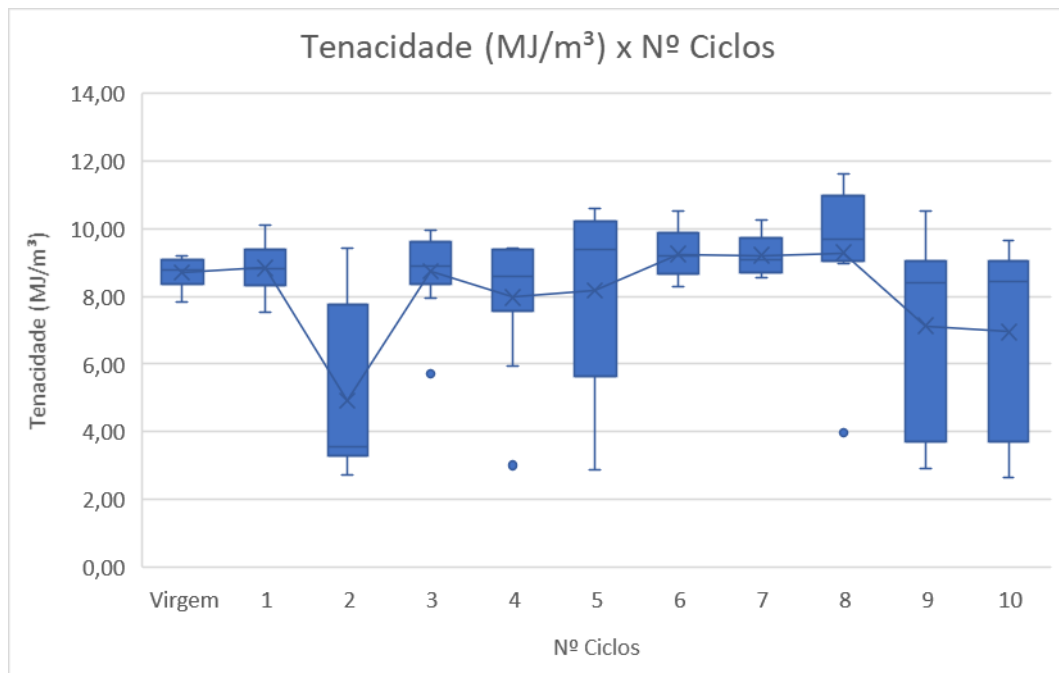


Figura 50 - Boxplot "Tenacidade x NºCiclos"

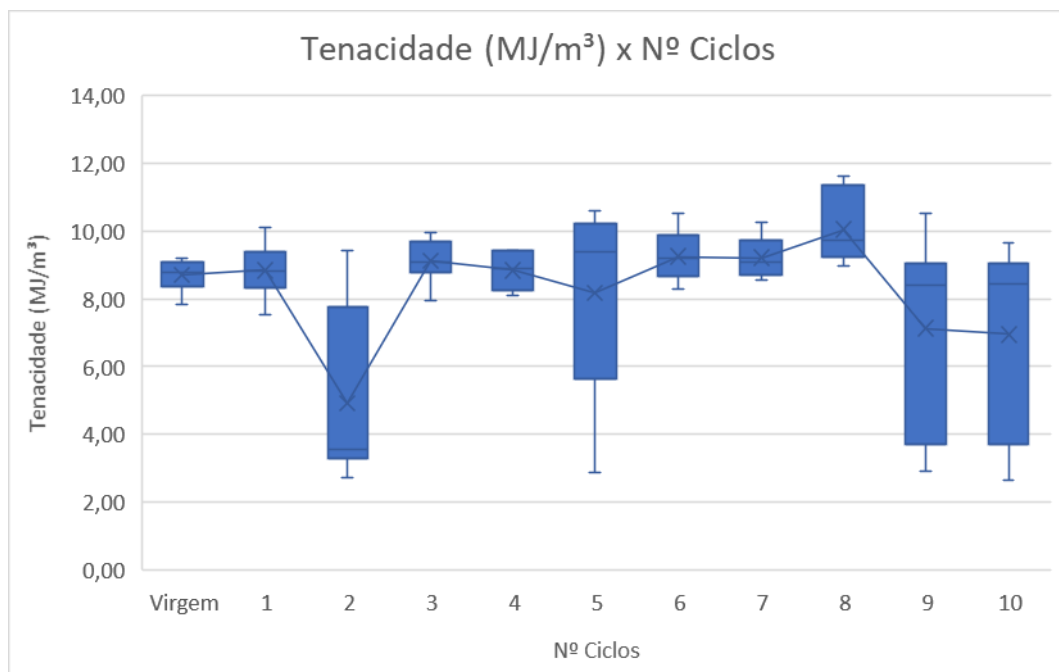


Figura 51 - Boxplot "Tenacidade x Nº Ciclos" sem outliers

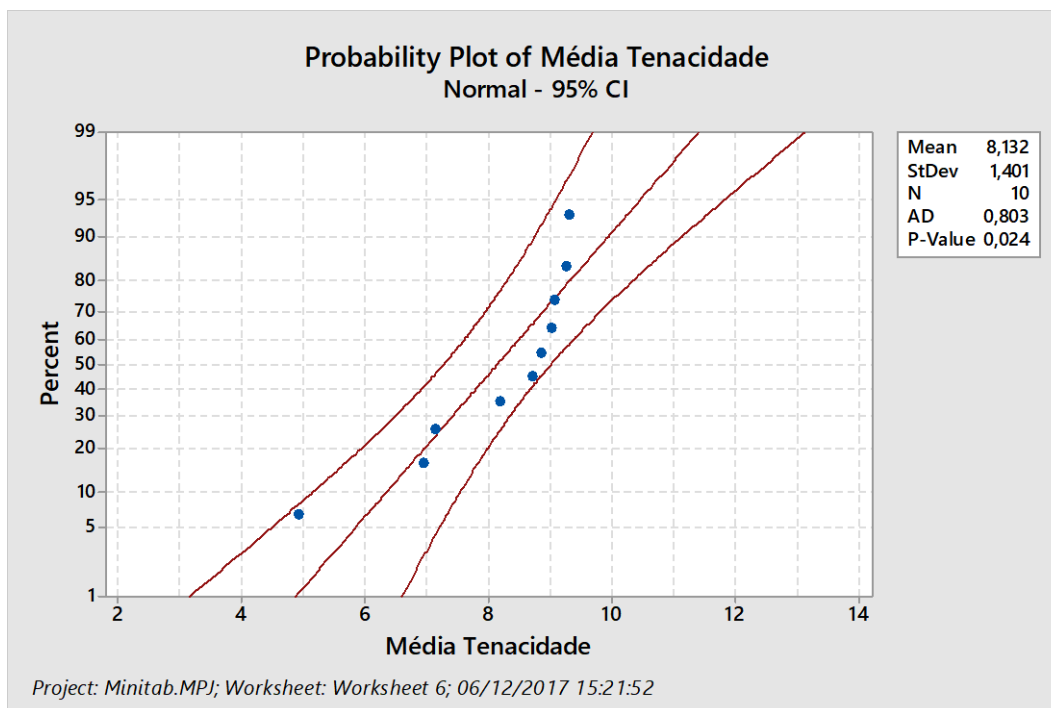


Figura 52 - Teste de normalidade para a tenacidade

Analisando a Figura 52, observa-se que os dados seguem, aproximadamente, uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 8,71 MJ/m³ - com as demais médias (Tabela 23), utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 8,71 MJ/m³;
- H_1 – Todas as médias são menores que 8,71 MJ/m³.

Tabela 23 - Resultados do teste "t student" para Tenacidade

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Tenacidade (MJ/m ³)	10	8,132	1,401	0,443	1,30	0,112

Analisando os resultados da Tabela 23, observa-se um valor-p ("*p-value*") igual a 0,112. Como o valor-p foi maior do que o valor de significância, previamente, estabelecido, aceita-se a hipótese nula. Logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são iguais ao material virgem.

Com os resultados obtidos para o PEBD puro (Apêndice B), calcularam-se as médias para cada ciclo de reprocessamento (Tabela 24).

Tabela 24 - Valores médios para Tenacidade (MJ/m³) - PEBD puro

Nº Ciclos	Média Tenacidade (MJ/m ³)	Desvio-Padrão Tenacidade
Virgem	13,09	1,23
1	10,49	1,07
2	10,44	1,35
3	10,73	0,99
4	10,70	1,22
5	12,03	1,46
6	11,12	1,93
7	11,95	0,88
8	11,49	0,87
9	11,24	1,19
10	10,31	1,12

Os dados relativos à variação da tenacidade estão plotados na Figura 53 desconsiderando os *outliers*.

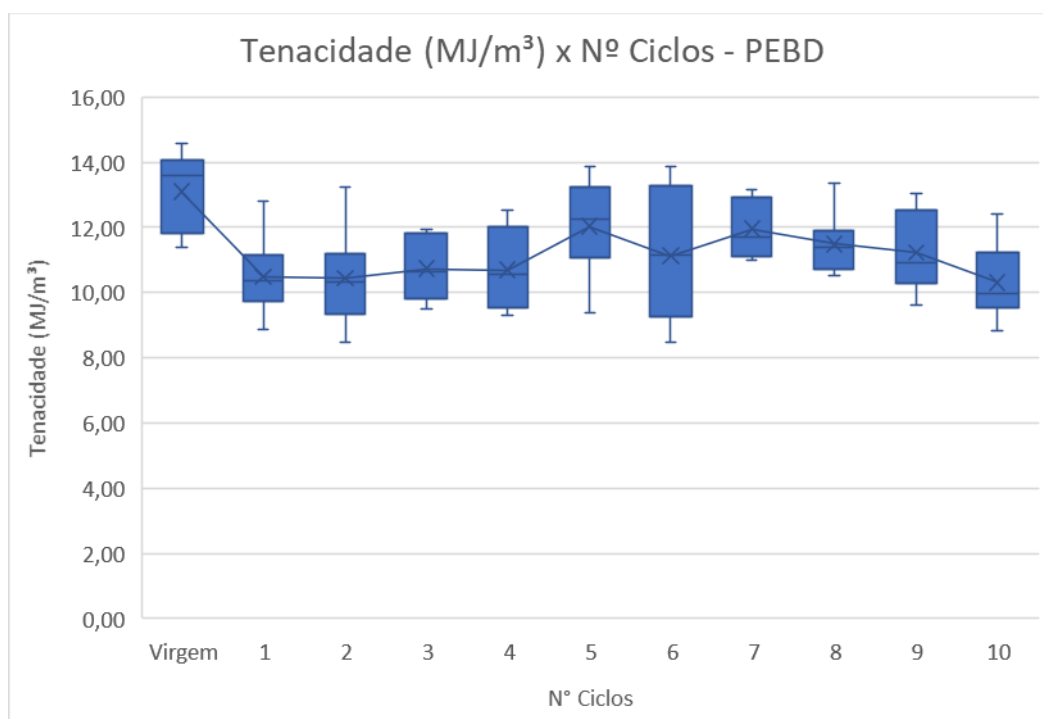


Figura 53 - Boxplot "Tenacidade x Nº Ciclos" sem outliers para o PEBD puro

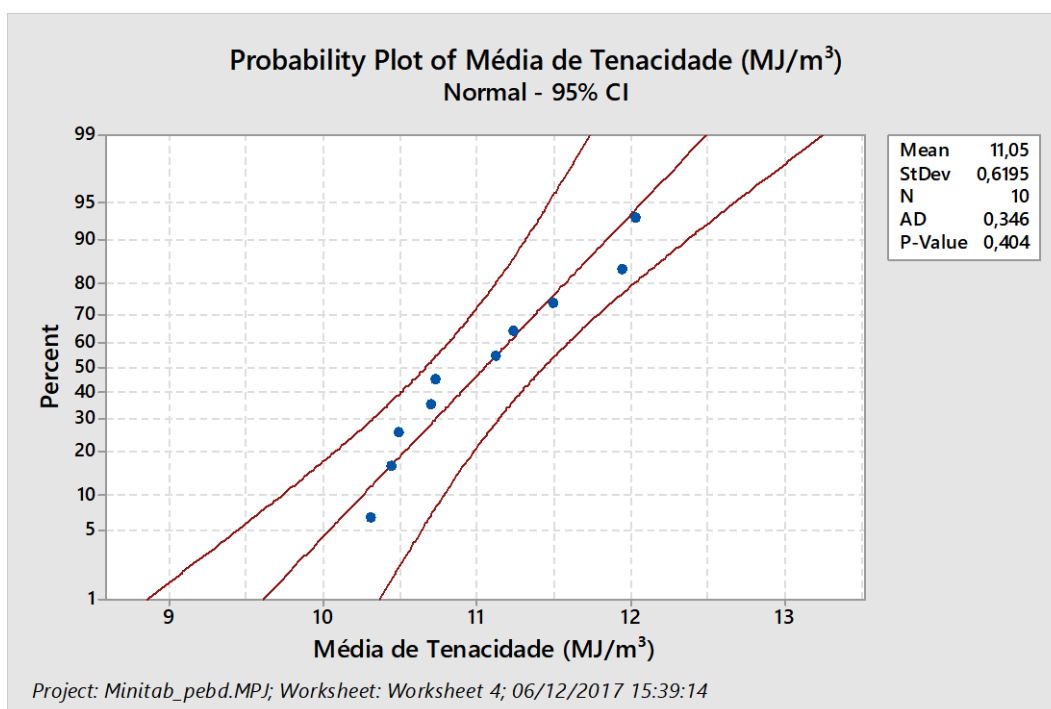


Figura 54 - Teste de normalidade para a tenacidade do PEBD puro

Analisando a Figura 54, observa-se que os dados seguem, aproximadamente, uma distribuição normal, pois o *p-value* (p-valor) é maior do que α estabelecido. Com isso, realizou-se uma análise *t-student* comparando a média do material virgem – 13,09 MJ/m³ - com as demais médias (Tabela 23), utilizando o mesmo valor para α . As hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram definidas como:

- H_0 – Todas as médias são iguais a 13,09 MJ/m³;
- H_1 – Todas as médias são menores que 13,09 MJ/m³.

Tabela 25 - Resultados do teste "t student" para Tenacidade para o PEBD puro

Variável	Nº	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	T	Valor-P
Tenacidade (MJ/m³)	10	11,05	0,62	0,196	10,41	0,0001

Analisando os resultados da Tabela 25, observa-se um valor-p (*p-value*) igual a 0,0001. Como o valor-p foi menor do que o valor de significância, previamente, estabelecido, aceita-se a hipótese alternativa. Logo assume-se que as médias dos materiais reprocessados são menores ao material virgem.

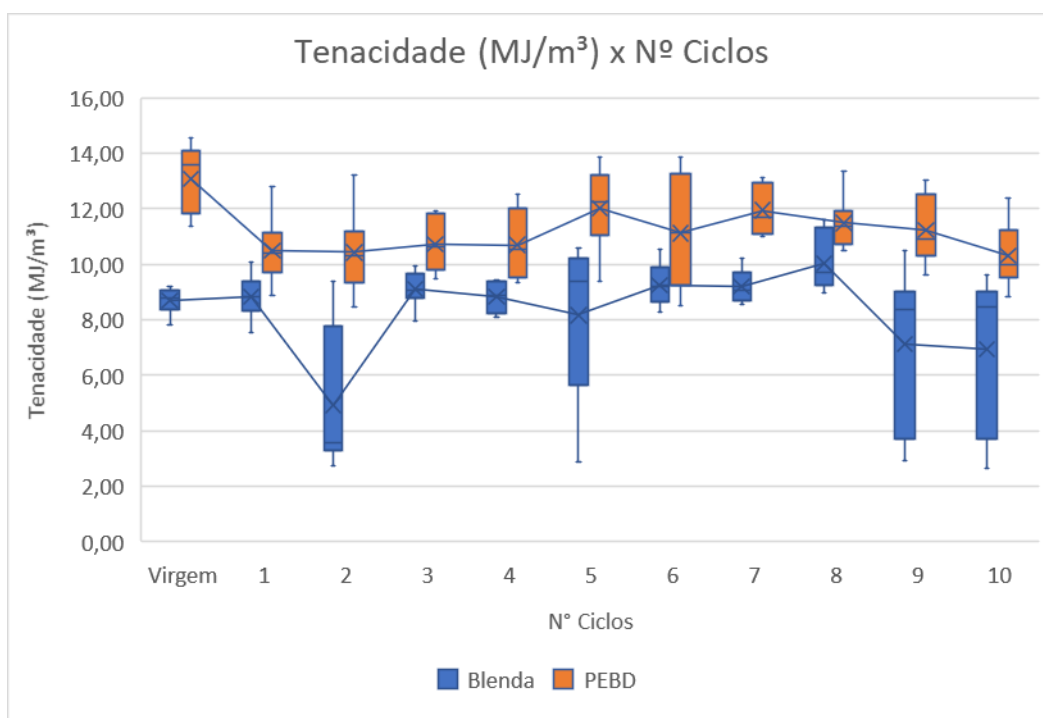


Figura 55 - Comparação entre blenda e PEBD puro com relação ao Tenacidade do material

Analisando a Figura 55, observa-se que o polímero puro é mais tenaz do que a blenda estudada. Tal fato pode ser explicado a partir dos resultados de alongamento, onde a blenda mostrou-se menos dúctil do que o PEBD puro. Como o PEBD é capaz de se deformar mais, maior será a energia necessária para romper o material. Porém, ao longo de dez ciclos, o material tornou-se mais frágil, exigindo menor energia para a fratura.

4.5. Infravermelho

A Figura 56 mostra o espectro FT-IR da amostra virgem. Como o copolímero testado é uma blenda de PEAD e PEBD deve-se observar as bandas de absorbância das ligações simples C-H e das ligações covalentes C-C.

No caso das ligações C-H, os espectros mostram três bandas de absorção. A primeira delas devido a deformações axiais na região entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} , chamada de valência, ou “*stretching*” (Figura 57). As duas outras bandas ocorrem devido a deformações angulares na região entre 1580 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} , chamada de pêndulo, ou “*bending*” (Figura 58) e na região entre 730 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , chamada de torção, ou “*rocking*” (Figura 59).

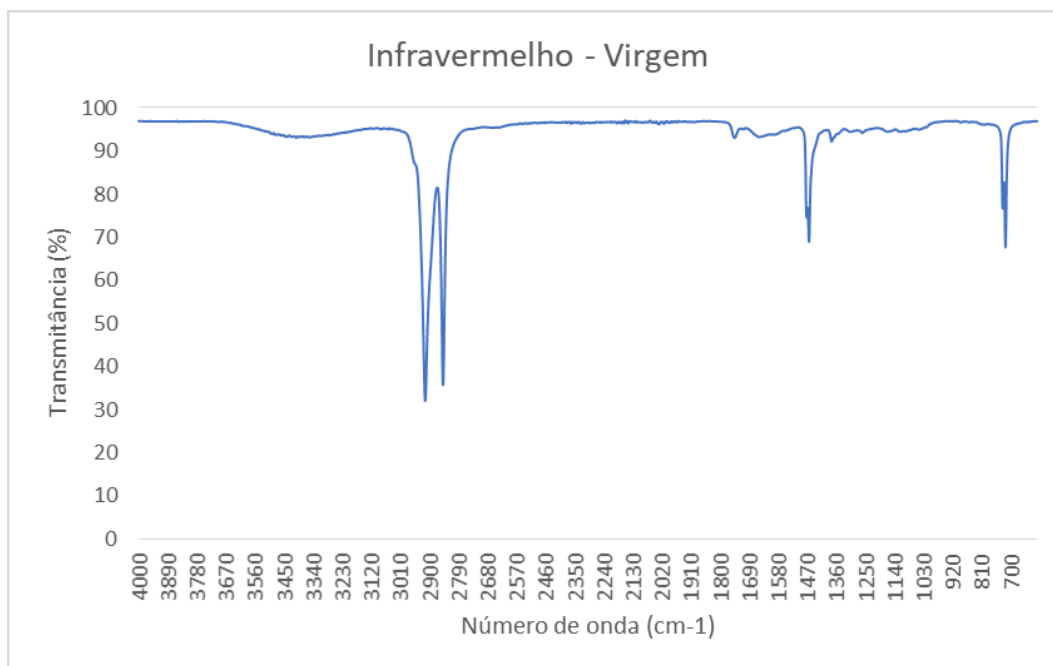


Figura 56 - Espectro Infravermelho do material virgem

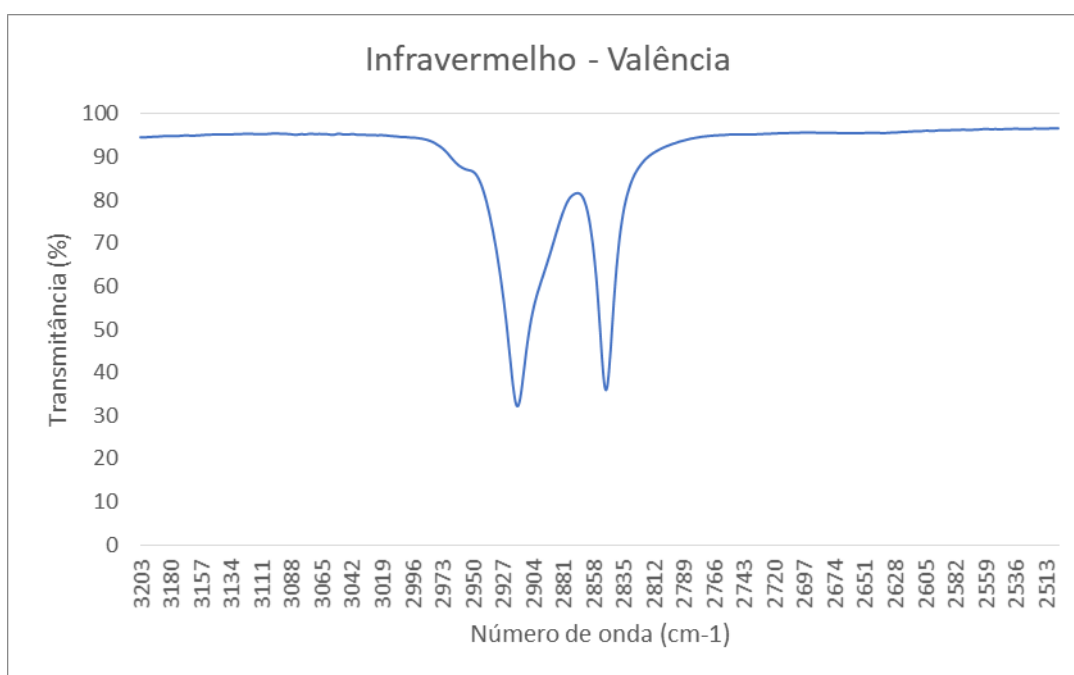


Figura 57 - Região de valência do espectro de infravermelho do material virgem

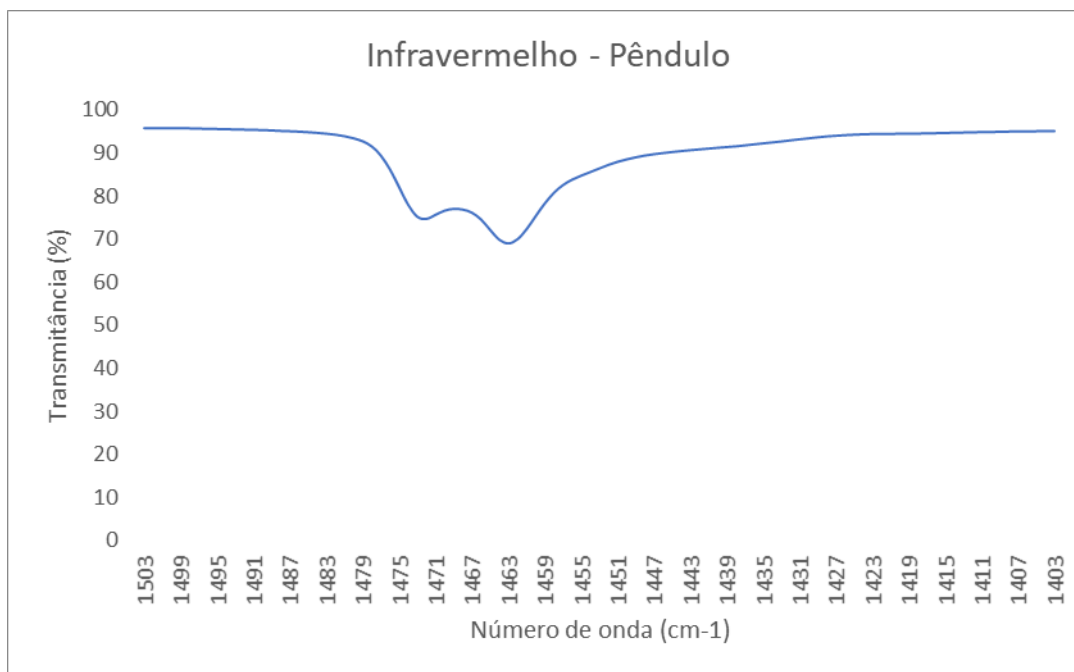


Figura 58 - Região de pêndulo do espectro de infravermelho do material virgem

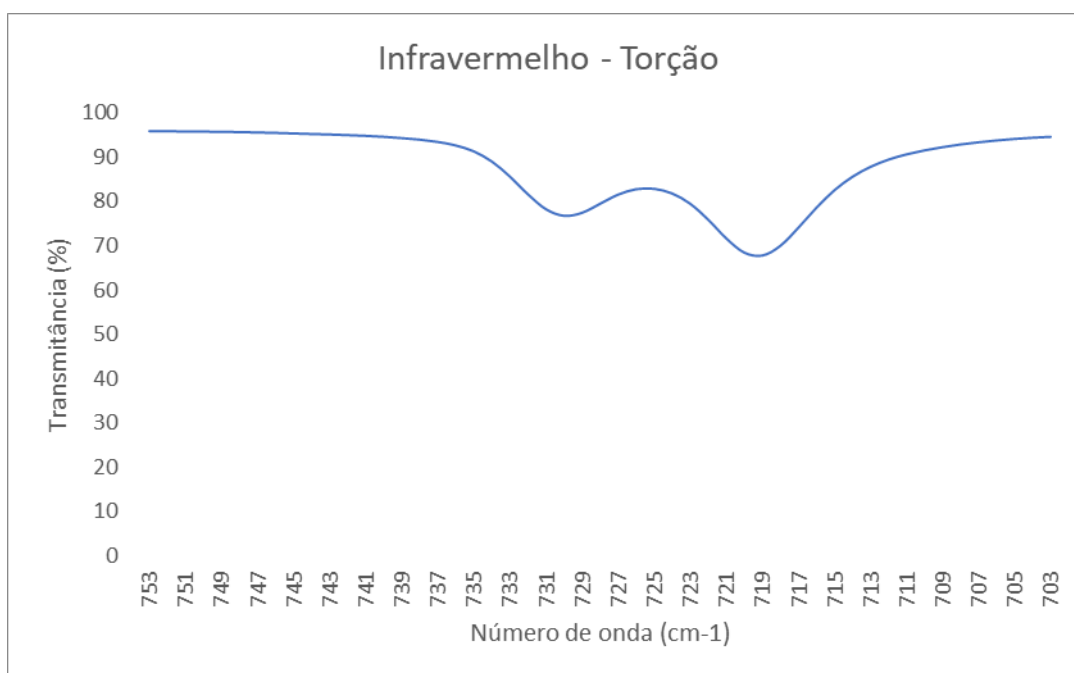


Figura 59 - Região de torção do espectro de infravermelho do material virgem

Observa-se que cada banda é composta por dois picos, onde cada um deles representa uma configuração particular da ligação C-H. Isso ocorre porque a frequência de vibração depende do meio que a envolve. A Figura 60 mostra o polietileno com diferentes configurações da ligação C-H.

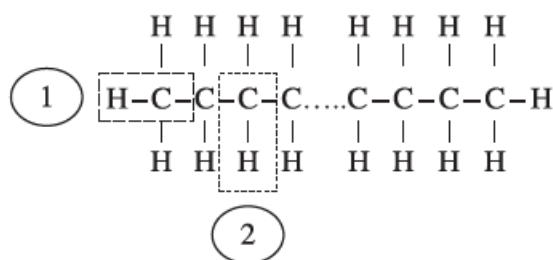


Figura 60 - Configurações da ligação C-H no polietileno

As ligações covalentes C-C apresentam picos de absorbância, normalmente, na região entre $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. Analisando a Figura 56, observa-se que essas vibrações não estão presentes. Isso ocorre devido a simetria da cadeia do polietileno e da pequena massa dos grupos laterais, que não conseguem produzir o movimento do carbono. Em cadeias poliméricas assimétricas ou com grupos laterais pesados, é possível analisar essas vibrações.

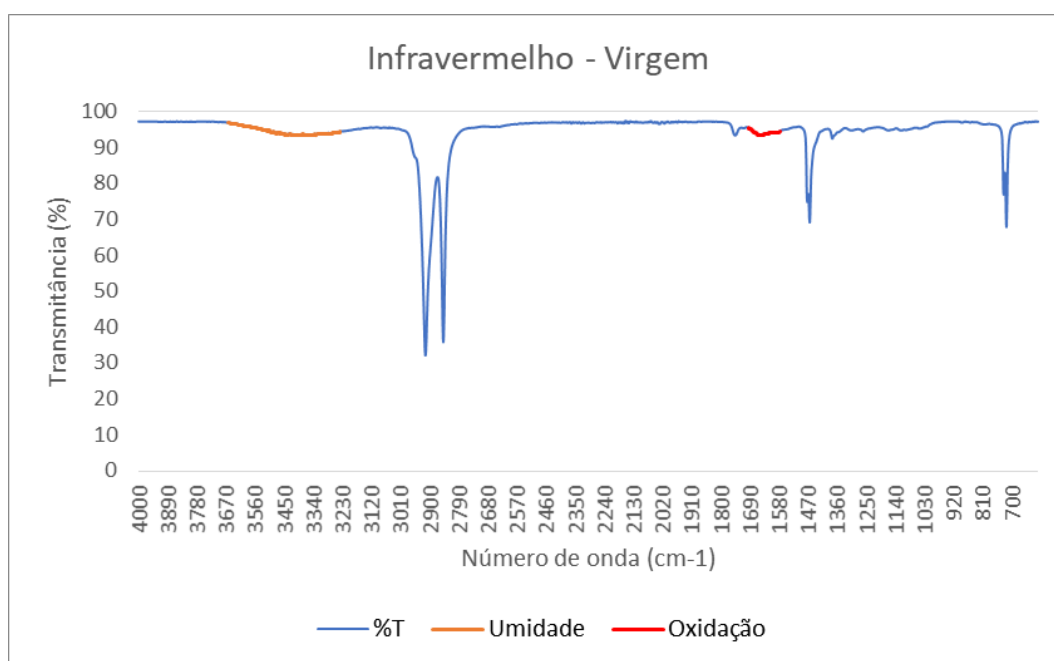


Figura 61 - Regiões com interferência por umidade e oxidação

Na Figura 61 podem ser observadas duas regiões de absorbância que ocorrem devido a fatores externos. A primeira delas, em torno de 3400 cm^{-1} , é característica das hidroxilas (ligação OH) e ocorre devido a umidade presente no canhão de injeção, ou em alguma etapa do processamento. A segunda, em torno de 1600 cm^{-1} é característica da presença de carbonilas (C=O) e ocorre devido a pequena oxidação em alguma etapa do processo de injeção ou extrusão.

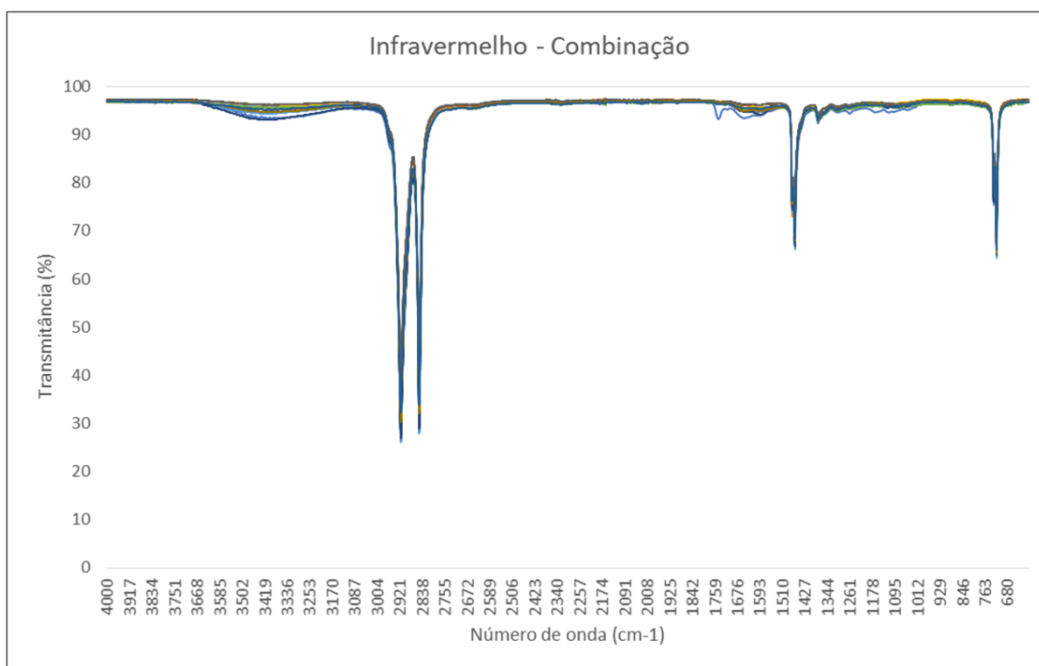


Figura 62 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR

Ao analisar os espectros dos materiais reciclados (Apêndice C) em relação ao material virgem, observa-se que a presença de umidade e o efeito de oxidação do material são muito pequenos para que o material sofra alguma perda de propriedade mecânica ou química devido ao processamento (Figura 62).

5 Conclusão

Os resultados dos ensaios de tração mostraram que as propriedades mecânicas dos materiais estudados são diferentes quando testados virgens e, além disso, apresentam, por menor que seja, alguma variação quando submetidos a até dez ciclos de processamento. Comparando o material puro com a blenda, é possível dizer que a resistência mecânica da blenda estudada está diretamente ligada com a porcentagem de PEAD presente. A partir dos resultados, viu-se que a blenda apresenta um limite de resistência maior do que o PEBD puro, porém, em ambos os casos, os materiais tornaram-se mais frágeis ao serem reproprocessados diversas vezes. Isso ocorre devido a formação de novas ramificações e ligações cruzadas na cadeia, que dificultam a deformação plástica do polímero. O módulo de Young, ao longo de dez ciclos, aumenta com a presença do PEAD na composição e cai no polímero puro. Como dito anteriormente, o PEAD torna o polímero mais cristalino, aumentando a compatibilização, tornando o polímero mais rígido e resistente.

Na prática, o aumento da resistência e da rigidez dos polímeros, favorece a contração do material durante a injeção, o que pode comprometer a conformidade da peça injetada. Porém, as variações observadas nas propriedades mecânicas não foram suficientes para afetar a performance dos materiais reciclados quando submetidos ao processamento industrial, visto que, não houve degradação significativa por oxidação durante as etapas de injeção e extrusão do material, como observado pelos resultados da espectroscopia de FTIR.

5.1. Propostas

- Realizar novas análises utilizando proporções diferentes;
- Medição do índice de fluidez das amostras.

6

Referências bibliográficas

Brydson, J. A. (1999). *Plastics Materials Seventh Edition*. Butterworth Heinemann.

Coutinho, F. M. (2003). Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, pp. 1-13.

d'Almeida, J., Aquino, R., & Monteiro, S. (2006). Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava fibers. *Composites Part A: applied science and manufacturing* 37, vol. 37, pp. 1473-1479.

Gorrasi, G., Di Maio, L., Vittoria, V., & Acierno, D. (2002). Recycling Polyethylene from Automotive Fuel Tanks.

Koenig, J. L., & Rapra Technology Limited. (2001). *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers* (Vol. 12). Fonte: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzIzNDk0N19fQU41?sid=6f36706f-2fe3-4bac-9ab0-be76623d7196@sessionmgr4010&vid=9&format=EB&rid=1>

Manuro, M., & Akcelrud, L. (2008). Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. *Polymer Degradation and Stability* 93, pp. 43-49.

Mendes, A., Cunha, A., & Bernardo, C. (2011). Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, pp. 1125-1133.

Morrison, R. \$. (1983). *Química Orgânica 8ª Edição*. Fundação Calouste Gulbenkian

Navratil, J., Manas, M., Bednarik, M., Stanek, M., & Danek, M. (2015). Recycling of irradiated high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 106, pp. 68-72.

Oblak, P., Gonzalez-Gutierrez, J., Zupancic, B., Aulova, A., & Emri, I. (2015). Processability and mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 104, pp. 133-145.

Oliveira, T., Oliveira, R., Barbosa, R., & Azevedo, J. (2017). Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers* 168, pp. 52-60.

Strömberg, E., & Karlsson, S. (2008). The Design of a Test Protocol to Model the Degradation of Polyolefins During Recycling and Service Life. *Wiley InterScience*.

William D. Callister, J. (2007). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC.

Apêndice A – Resultados do ensaio de tração para blenda PEBD/PEAD

As Tabelas abaixo apresentam os resultados dos ensaios de tração para a blenda PEBD/PEAD. Os valores tachados (ex.: 17,85) representam os *outliers*, que nesse trabalho foram desconsiderados.

Tabela A1 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD virgem

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm²)
Virgem	1	12,31	124,10	10,08
Virgem	2	13,53	135,10	9,99
Virgem	3	12,12	122,60	10,11
Virgem	4	11,90	120,00	10,08
Virgem	5	10,80	110,20	10,21
Virgem	6	11,19	112,80	10,08
Virgem	7	11,95	120,50	10,08
Virgem	8	11,96	119,80	10,02
Virgem	9	12,45	125,90	10,11
Virgem	10	12,63	127,70	10,11

Tabela A2 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 1 ciclo de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm²)
1	1	17,85	173,20	9,70
1	2	14,58	141,50	9,70
1	3	13,48	135,90	10,08
1	4	12,77	126,30	9,89
1	5	11,42	114,40	10,02
1	6	11,49	115,80	10,08
1	7	11,81	117,90	9,99
1	8	11,78	119,10	10,11
1	9	12,24	120,30	9,83
1	10	11,70	117,90	10,08

Tabela A3 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 2 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
2	1	13,26	128,70	9,70
2	2	12,81	127,10	9,92
2	3	12,50	126,00	10,08
2	4	11,94	118,10	9,89
2	5	12,09	119,20	9,86
2	6	11,90	116,60	9,80
2	7	11,81	115,30	9,77
2	8	11,92	119,80	10,05
2	9	11,35	113,30	9,99
2	10	12,01	120,10	9,89

Tabela A4- Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 3 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
3	1	13,35	133,70	10,02
3	2	12,50	125,20	10,02
3	3	12,41	123,50	9,95
3	4	12,93	127,50	9,86
3	5	12,48	125,00	10,02
3	6	12,21	121,10	9,92
3	7	12,60	127,40	10,11
3	8	14,00	137,60	9,83
3	9	17,98	177,80	9,89
3	10	12,16	122,60	10,08

Tabela A5 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 4 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
4	1	12,06	119,30	9,89
4	2	12,38	122,10	9,86
4	3	12,47	122,90	9,86
4	4	12,56	123,40	9,83
4	5	12,28	120,70	9,83
4	6	11,69	116,40	9,95
4	7	12,41	123,90	9,99
4	8	12,55	124,10	9,89
4	9	11,66	115,00	9,86
4	10	12,15	120,60	9,92

Tabela A6 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 5 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
5	1	11,00	110,50	10,05
5	2	12,28	123,40	10,05
5	3	11,95	120,80	10,11
5	4	11,13	112,50	10,11
5	5	12,07	121,30	10,05
5	6	12,11	120,90	9,99
5	7	12,87	128,50	9,99
5	8	12,39	123,30	9,95
5	9	12,42	123,20	10,08
5	10	12,32	122,60	9,95

Tabela A7 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 6 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
6	1	13,00	131,50	10,11
6	2	12,81	130,40	10,18
6	3	13,16	132,00	10,37
6	4	13,22	133,70	10,11
6	5	12,97	132,00	10,18
6	6	13,44	132,90	9,89
6	7	12,85	129,90	10,11
6	8	13,22	132,00	9,99
6	9	13,34	133,60	10,02
6	10	13,16	131,80	10,02

Tabela A8 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 7 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
7	1	12,92	129,80	10,05
7	2	12,29	124,70	10,14
7	3	13,33	134,40	10,08
7	4	13,15	131,30	9,99
7	5	13,07	130,50	9,99
7	6	13,20	131,80	9,99
7	7	13,14	131,60	10,02
7	8	12,96	131,00	10,11
7	9	13,13	131,10	9,99
7	10	12,84	131,50	10,24

Tabela A9 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 8 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
8	1	13,06	130,40	9,99
8	2	13,03	131,80	10,11
8	3	12,83	129,30	10,08
8	4	12,88	130,20	10,11
8	5	13,10	131,60	10,05
8	6	13,68	135,30	9,89
8	7	11,52	119,10	10,34
8	8	12,98	129,60	9,99
8	9	13,05	131,10	10,05
8	10	12,85	129,10	10,05

Tabela A10 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD após 9 ciclos de processamento

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm ²)
9	1	12,90	131,30	10,18
9	2	12,50	126,00	10,08
9	3	12,73	131,20	10,30
9	4	13,04	131,90	10,11
9	5	12,06	124,30	10,30
9	6	12,51	127,70	10,21
9	7	12,31	124,10	10,08
9	8	12,95	130,90	10,11
9	9	13,09	131,10	10,02
9	10	12,90	131,30	10,18

**Tabela A11 - Resultados do ensaio de tração para a blenda PEBD/PEAD
após 10 ciclos de processamento**

Nº Ciclos	Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Carga Máxima (N)	Área secção (mm²)
10	1	12,80	129,40	10,11
10	2	11,69	119,00	10,18
10	3	11,68	117,70	10,08
10	4	12,53	127,50	10,18
10	5	12,86	130,00	10,11
10	6	12,96	131,50	10,14
10	7	12,82	130,00	10,14
10	8	12,44	126,20	10,14
10	9	12,98	131,30	10,11
10	10	11,93	120,30	10,08

Tabela A12 - Resultados do alongamento para a blenda PEBD/PEAD

Amostra	Nº Ciclos										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	21,3	20,2	18,3	21,2	20,5	8,0	18,7	22,8	21,7	15,7	20,8
2	17,2	19,7	17,0	19,8	21,5	23,5	19,3	10,2	19,8	20,0	18,5
3	21,0	22,0	21,8	21,3	21,3	22,3	24,0	23,0	9,2	19,8	7,2
4	20,5	20,0	8,2	19,8	18,4	8,8	21,5	19,0	26,8	23,5	9,5
5	22,3	19,5	9,5	19,8	19,5	23,5	19,4	20,0	25,7	7,3	19,5
6	21,8	21,7	8,5	13,5	19,5	19,5	20,2	20,2	18,7	9,2	20,3
7	21,5	20,5	8,8	22,7	20,5	23,2	19,7	19,3	7,5	8,0	22,0
8	20,7	21,5	9,0	16,8	13,3	21,5	20,3	19,5	21,7	18,5	19,8
9	19,5	21,3	7,2	19,8	7,8	-	22,3	20,5	22,0	20,3	20,3
10	21,2	18,5	8,2	22,0	21,8	22,7	20,3	19,7	21,0	20,2	7,2

**Tabela A13 – Resultados do módulo de Young (MPa) para a blenda
PEBD/PEAD (a)**

Amostra	Nº Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	153,27	251,98	200,97	215,63	180,47	135,83
2	189,28	231,89	201,07	194,67	187,14	195,56
3	170,59	205,34	206,85	168,78	200,83	197,29
4	166,93	171,37	191,08	199,31	190,78	172,07
5	143,79	170,71	189,24	200,66	158,73	159,72
6	130,94	130,95	194,45	192,00	185,35	187,78
7	147,31	163,73	188,92	235,86	183,26	204,31
8	155,74	151,31	188,08	228,94	181,98	206,47
9	149,08	120,57	177,25	239,61	174,97	
10	143,89	159,23	181,98	200,87	178,39	141,67

**Tabela A14 - Resultados do módulo de Young (MPa) para a blenda
PEBD/PEAD (MPa) (b)**

Amostra	Nº Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	210,64	203,01	165,23	221,11	154,27
2	207,84	187,80	246,24	188,97	131,19
3	188,08	144,35	209,80	216,91	171,11
4	207,67	231,35	185,42	191,36	151,83
5	206,39	222,31	201,51	213,99	172,07
6	183,50	222,31	174,40	180,74	115,34
7	237,34	230,61	201,72	197,90	161,18
8	204,29	206,19	210,29	183,94	110,91
9	227,61	292,94	188,08	184,19	96,42
10	217,13	232,93	200,02	215,21	150,28

Tabela A15 – Resultados da tenacidade (MJ/m³) para a blenda PEBD/PEAD**(a)**

Amostra	Nº Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	9,14	10,48	8,49	9,76	8,75	2,86
2	7,82	9,64	7,52	8,73	9,43	10,59
3	8,83	10,09	9,41	9,42	9,38	9,39
4	8,75	8,82	3,27	8,89	8,18	3,34
5	8,19	8,01	3,88	8,89	8,45	10,07
6	8,70	8,78	3,48	5,72	8,10	7,96
7	9,04	8,63	3,55	9,93	9,03	10,34
8	8,96	8,93	3,58	7,96	5,94	9,31
9	8,44	9,12	2,75	10,77	3,01	
10	9,20	7,52	3,32	9,27	9,41	9,71

Tabela A16 - Resultados da tenacidade (MJ/m³) para a blenda PEBD/PEAD**(b)**

Amostra	Nº Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	8,29	10,16	9,71	6,99	9,05
2	8,66	4,25	8,95	8,51	6,52
3	10,53	10,24	3,98	8,75	2,66
4	9,76	8,63	11,60	10,51	4,02
5	8,64	9,06	11,34	2,93	8,61
6	9,21	9,26	8,41	3,85	9,03
7	8,64	8,85	2,85	3,36	9,64
8	9,20	8,56	9,62	8,25	8,29
9	10,27	9,29	9,80	9,07	8,93
10	9,20	8,77	9,23	9,03	2,75

Apêndice B – Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro

As tabelas abaixo apresentam os resultados dos ensaios de tração para o PEBD puro. Os valores tachados (ex.: ~~10,14~~) representam os *outliers*, que nesse trabalho foram desconsiderados.

Tabela B1 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (a)

Amostra	Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	10,21	9,85	10,14	10,87	9,67	9,22
2	12,04	9,71	9,42	9,64	11,13	10,65
3	10,24	10,89	9,41	9,39	9,90	11,12
4	10,36	9,69	9,41	9,37	9,82	9,45
5	10,45	9,43	9,63	9,69	9,51	9,91
6	10,61	9,32	9,28	9,31	9,45	10,75
7	11,07	9,68	9,78	9,17	9,70	9,33
8	10,21	9,49	9,56	9,69	10,27	9,71
9	10,36	9,94	9,35	9,23	9,09	10,84
10	10,15	9,40	9,76	9,22	9,42	10,80

Tabela B2 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (b)

Amostra	Tensão Máxima (MPa) x N° Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	10,64	12,66	10,31	10,60	10,33
2	9,38	13,49	10,74	10,44	10,31
3	10,49	10,13	10,20	10,53	10,26
4	9,81	10,03	10,21	10,26	10,07
5	9,52	10,20	10,19	10,22	10,53
6	9,35	11,30	11,36	10,51	10,22
7	9,53	10,37	11,79	10,35	10,31
8	11,06	10,80	10,09	10,96	10,49
9	10,06	11,01	11,14	10,62	10,33
10	9,84	10,55	10,23	10,15	10,56

Tabela B3 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (c)

Amostra	Carga (N) x N° Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	104,90	102,40	105,80	114,40	100,60	95,60
2	126,00	98,20	98,20	99,30	119,70	113,20
3	103,50	113,20	95,40	96,70	103,30	116,70
4	104,40	100,10	95,10	96,20	101,20	98,30
5	108,30	97,70	99,80	100,80	94,10	104,00
6	108,30	96,30	95,30	95,90	96,40	113,90
7	115,50	100,00	100,40	93,90	101,20	94,60
8	105,50	96,90	97,90	101,40	108,80	101,30
9	106,40	102,70	96,90	94,50	94,50	114,10
10	104,20	95,00	102,70	95,30	97,00	113,70

Tabela B4 - Resultados do ensaio de tração para o PEBD puro (d)

Amostra	Carga (N) x N° Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	110,20	109,40	107,50	110,60	105,80
2	97,10	116,20	112,40	107,20	105,20
3	108,70	105,00	104,80	108,50	103,10
4	101,60	104,10	104,20	106,00	101,20
5	98,60	106,70	107,30	102,70	107,80
6	96,90	117,90	120,40	107,60	101,70
7	98,70	106,20	124,90	107,30	104,60
8	114,60	112,30	102,70	115,70	105,10
9	104,30	114,80	119,10	110,40	104,80
10	102,00	109,70	106,40	101,70	108,80

Tabela B5 - Resultados do alongamento para o PEBD puro (a)

Amostra	Nº Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	31,50	34,67	35,83	30,67	30,17	29,83
2	30,50	27,17	31,50	32,00	30,33	30,33
3	30,00	28,83	24,50	31,83	34,00	34,17
4	30,67	28,50	26,67	29,33	30,00	33,83
5	37,67	30,33	31,17	33,17	26,67	31,83
6	36,00	29,33	27,50	28,67	27,50	36,00
7	35,00	31,33	29,00	28,33	34,25	27,50
8	36,33	27,67	28,83	34,00	27,50	35,50
9	30,67	28,83	28,83	28,67	28,00	34,67
10	35,17	25,67	32,00	29,50	30,00	34,50

Tabela B6 - Resultados do alongamento para o PEBD puro (b)

Amostra	Nº Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	35,50	32,67	30,83	32,17	27,83
2	25,67	31,83	31,00	27,50	29,00
3	35,00	29,67	28,50	31,83	25,33
4	30,83	31,67	29,33	29,67	25,33
5	30,17	31,17	31,17	25,67	29,83
6	27,67	27,33	26,67	29,67	23,17
7	24,50	29,00	32,17	27,67	26,17
8	33,83	28,33	28,33	26,33	25,67
9	29,83	32,67	28,17	33,00	25,00
10	31,00	32,17	31,00	26,83	31,50

Tabela B7 - Módulo de Young (MPa) para o PEBD puro (a)

Amostra	Nº Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	37,97	64,91	24,45	29,92	28,85	65,11
2	90,30	71,21	61,84	69,88	27,89	50,81
3	81,59	76,44	60,63	66,97	70,46	72,88
4	83,34	66,76	72,69	75,94	21,84	64,91
5	37,62	68,01	31,83	66,34	75,83	30,01
6	80,83	72,57	68,64	65,52	79,37	63,71
7	48,89	30,48	75,94	27,84	66,15	32,53
8	76,93	63,19	77,64	57,33	65,14	27,32
9	37,97	74,03	28,94	70,32	30,29	44,16
10	75,94	71,21	64,12	23,22	30,57	49,86

Tabela B8 - Módulo de Young (MPa) para o PEBD puro (b)

Amostra	Nº Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	55,04	72,32	67,59	36,06	32,23
2	57,94	27,48	27,23	33,59	30,86
3	30,40	33,27	23,37	32,03	67,18
4	30,41	21,69	35,27	74,25	26,87
5	24,61	22,94	79,79	28,36	86,43
6	66,60	34,51	36,81	79,10	85,90
7	73,84	82,03	28,32	28,94	73,94
8	23,16	24,52	61,92	49,71	83,86
9	76,70	31,63	22,45	79,33	78,39
10	66,57	72,12	67,79	70,38	80,07

Tabela B9 - Tenacidade (MJ/m³) para o PEBD puro (a)

Amostra	Nº Ciclos					
	0	1	2	3	4	5
1	11,87	12,80	13,23	11,81	10,74	10,16
2	13,70	9,73	10,98	11,44	11,89	11,37
3	11,39	11,10	8,47	11,07	12,52	13,27
4	11,85	10,18	9,25	10,20	10,84	11,91
5	14,57	10,60	11,07	11,90	9,32	11,37
6	14,40	10,09	9,39	9,86	9,60	13,87
7	13,97	11,22	10,46	9,49	12,44	9,37
8	13,93	9,71	10,17	11,94	9,95	12,60
9	11,78	10,58	9,88	9,71	9,33	13,23
10	13,45	8,87	11,49	9,92	10,36	13,12

Tabela B10 - Tenacidade (MJ/m³) para o PEBD puro (b)

Amostra	Nº Ciclos				
	6	7	8	9	10
1	13,85	12,90	11,75	12,74	10,56
2	8,74	13,14	12,20	10,54	11,06
3	13,51	11,12	10,72	12,48	9,63
4	11,13	11,76	11,02	11,31	9,33
5	10,48	11,63	11,81	9,61	11,74
6	9,42	11,09	10,74	11,55	8,82
7	8,50	11,22	13,35	10,55	10,01
8	13,20	10,98	10,52	10,35	9,97
9	11,15	12,97	11,01	13,05	9,61
10	11,25	12,67	11,80	10,16	12,40

Apêndice C – Resultados do Infravermelho para blenda PEBD/PEAD

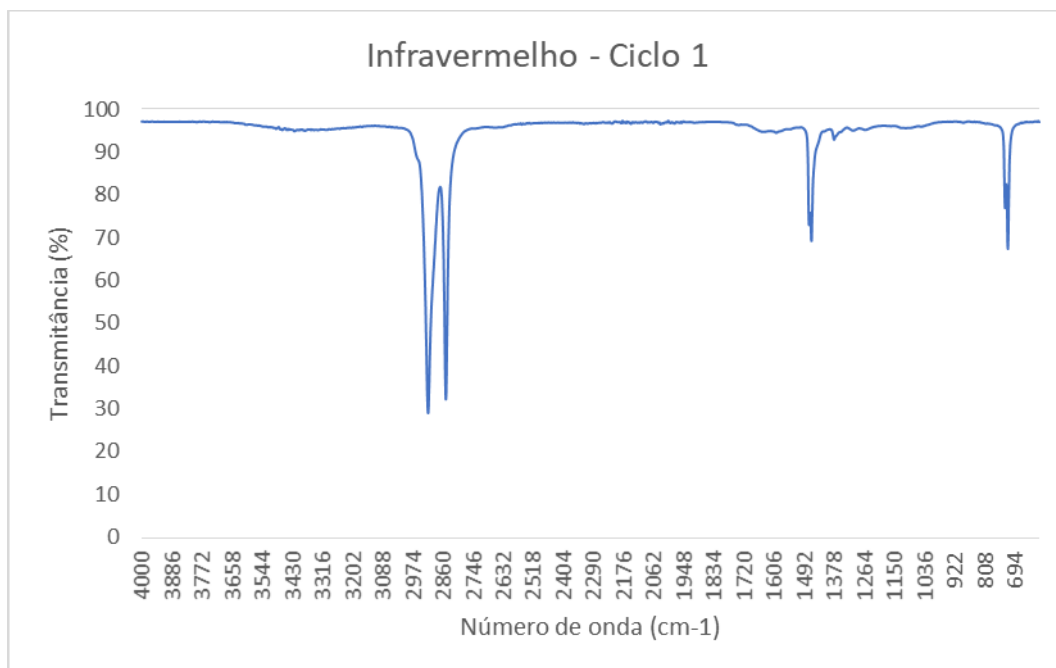


Figura C1 - Espectro infravermelho após 1 ciclo de processamento

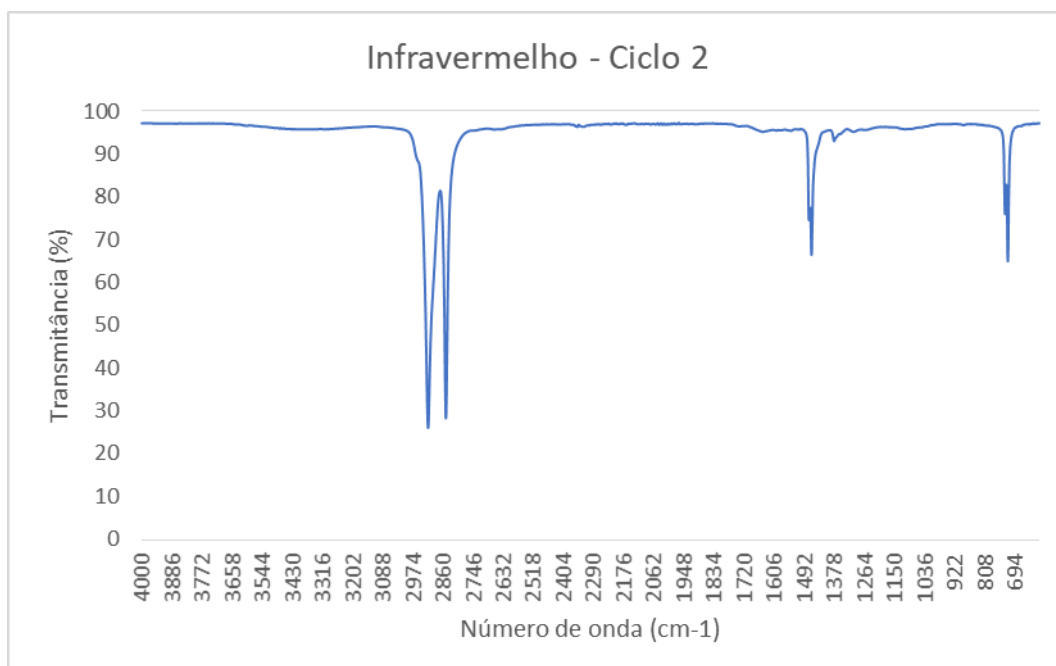


Figura C2 - Espectro infravermelho após 2 ciclos de processamento

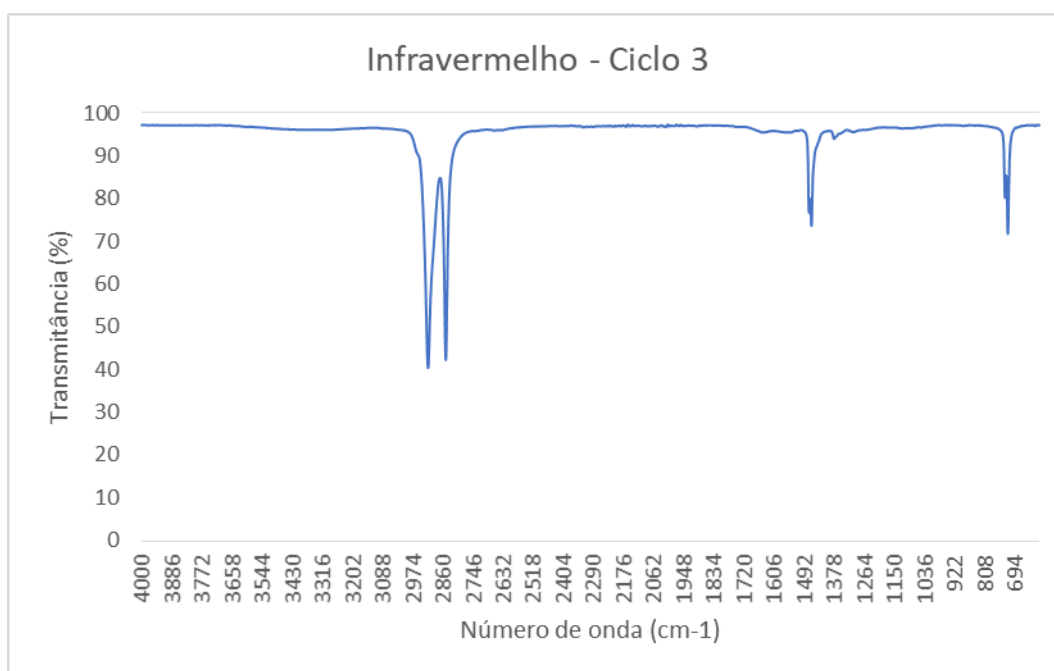


Figura C3- Espectro infravermelho após 3 ciclos de processamento

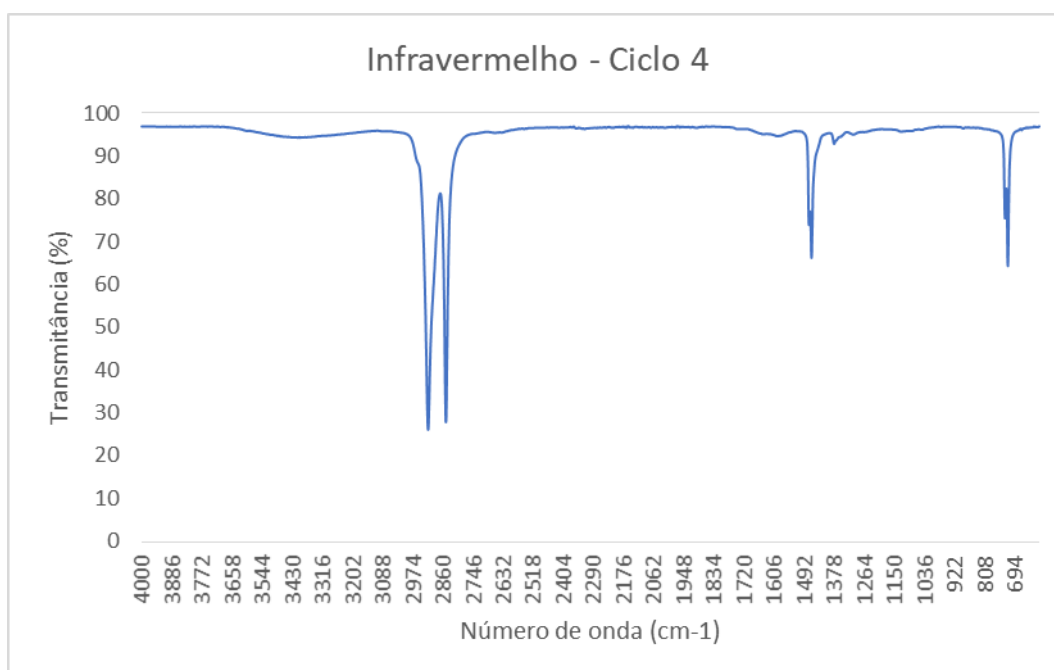


Figura C4 - Espectro infravermelho após 4 ciclos de processamento

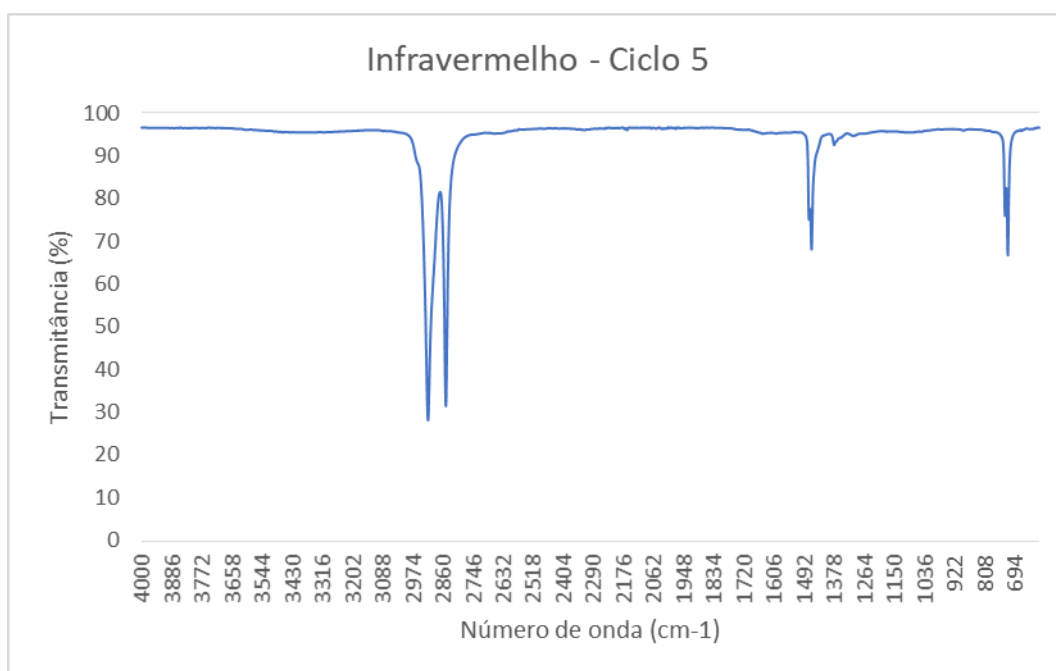


Figura C5 - Espectro infravermelho após 5 ciclos de processamento

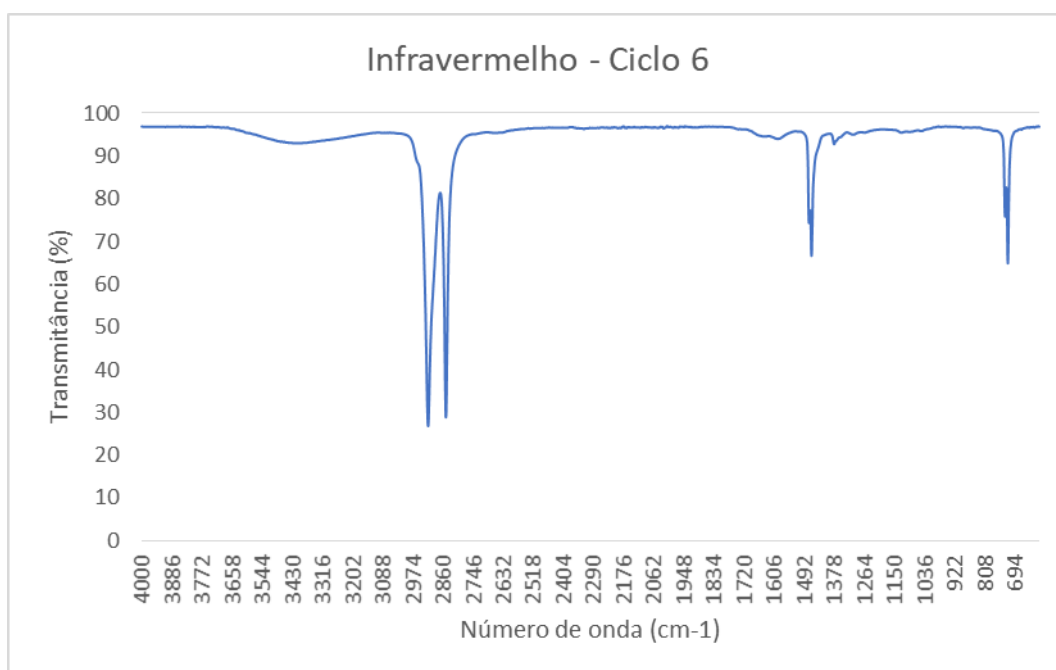


Figura C6 - Espectro infravermelho após 6 ciclos de processamento

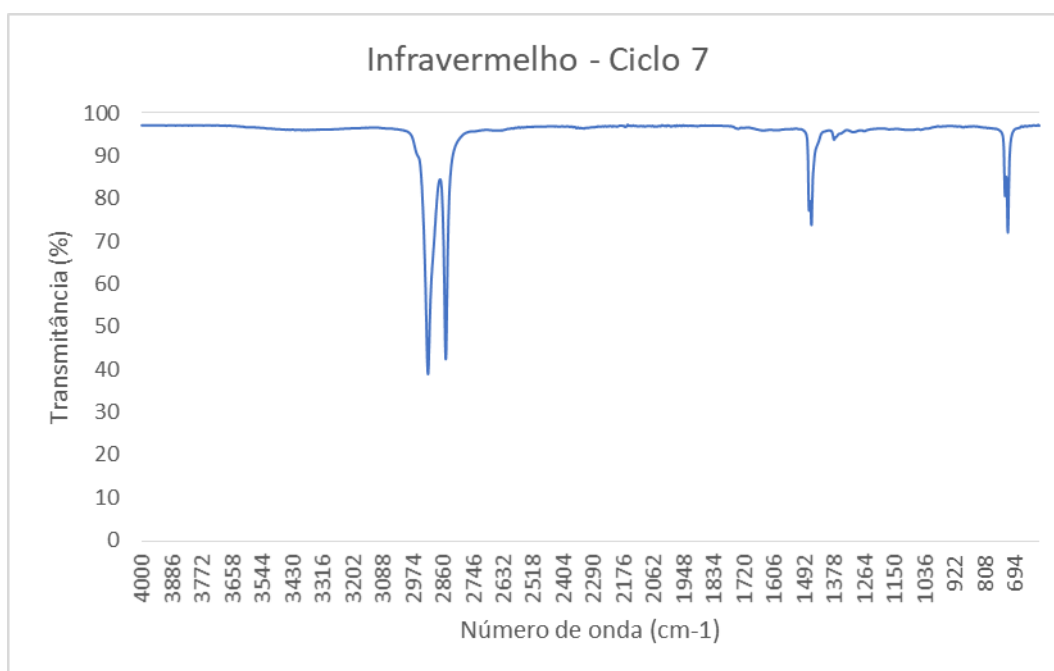


Figura C7 - Espectro infravermelho após 7 ciclos de processamento

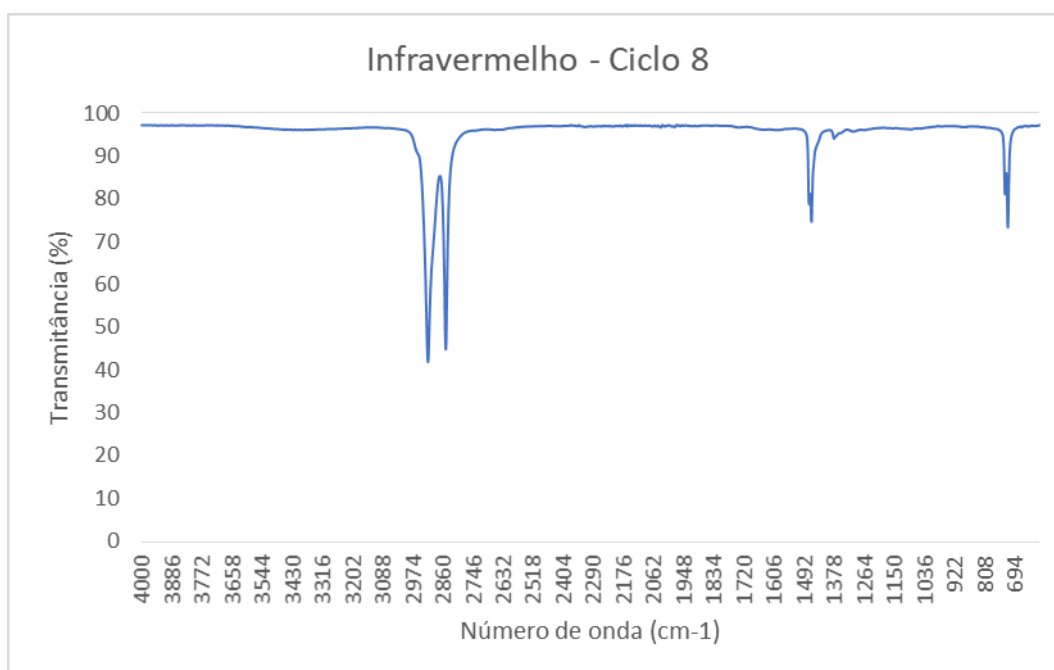


Figura C8 - Espectro infravermelho após 8 ciclos de processamento

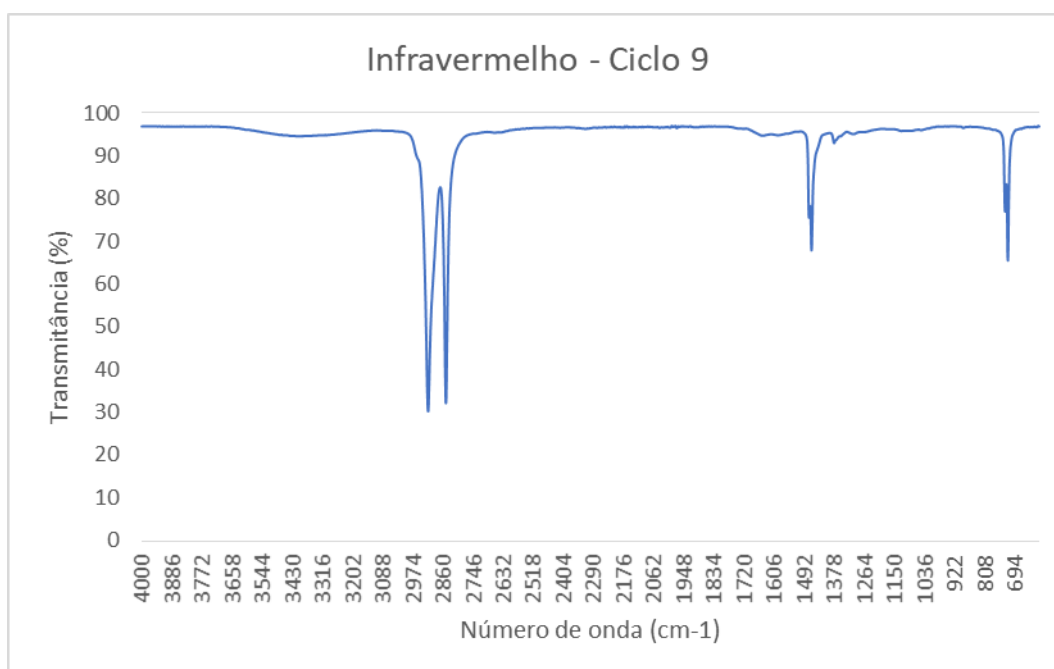


Figura C9- Espectro infravermelho após 9 ciclos de processamento

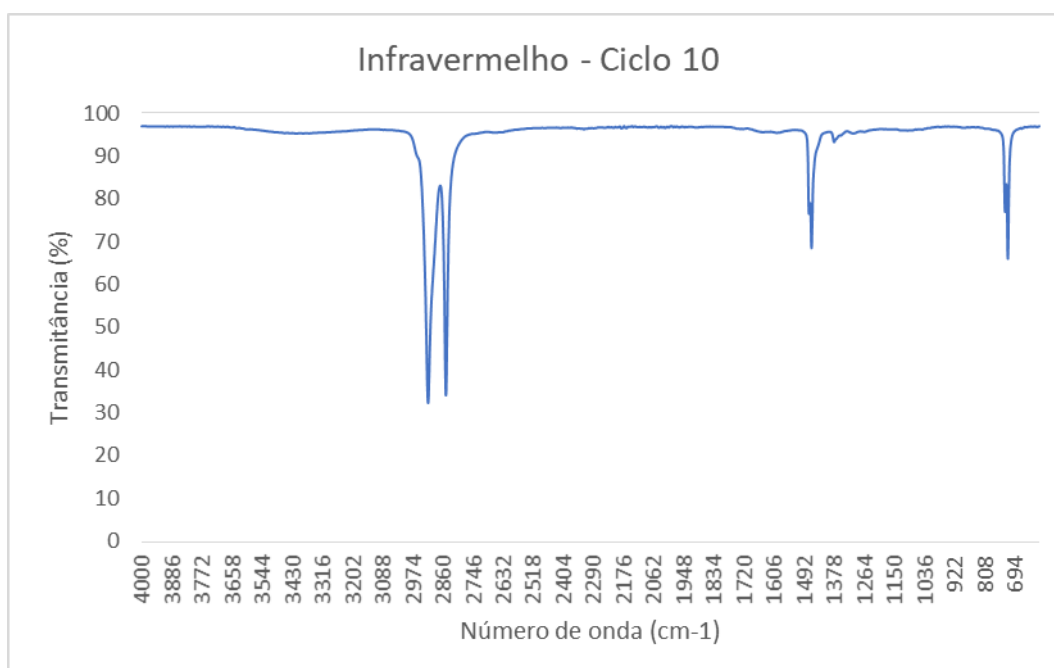


Figura C10 - Espectro infravermelho após 10 ciclos de processamento