

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, um agradecimento especial ao Professor Doutor António Augusto Magalhães da Cunha e ao Professor Doutor Carlos António Alves Bernardo, meus orientadores científicos, pelos conhecimentos que me transmitiram e pelos conselhos e sugestões sempre oportunos. A ambos o meu agradecimento.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria por me ter proporcionado as facilidades necessárias para a execução desta tese.

Aos meus colegas de Departamento de Engenharia Mecânica e, em particular, ao Carlos Capela pelo entusiasmo que me transmitiram, pela disponibilidade e amizade.

Ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho por ter tornado possível este projecto e pela simpatia que, em todas as ocasiões muitos dos seus elementos me manifestaram.

À Professora Teresa Nunes e ao Ricardo do departamento de Materiais do Instituto Superior Técnico, pela inestimável contribuição nos ensaios de RMN.

Ao laboratório de Microscopia Electrónica da Universidade do Minho – Braga, pelas facilidades concedidas na utilização do equipamento na execução dos ensaios de microscopia de varrimento electrónico.

À Cabopol, principalmente à Carla, pela colaboração prestada na execução dos ensaios de MFI.

À minha família por toda a atenção que me mereciam e não lhes dispensei. Um agradecimento especial ao meu filho Luís e ao meu marido que, com as suas sugestões e participação ajudaram a tornar possível a elaboração desta tese.

Aos meus pais.



Projecto parcialmente financiado por uma bolsa do PRODEP III, medida 5/Ação 5.3 Formação Avançada de Docentes do Ensino Superior. Concurso 2/5.3/PRODEP/2000. Projecto: 5.3/C/1065.001/00, Doutoramentos.

Ausenda L. A. Mendes
2005

TÍTULO

Estudo de Mecanismos de Degradação do Polietileno em Reciclagem Primária

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo final estudar, com base em diferentes técnicas experimentais, as alterações de propriedades que ocorrem durante o reprocessamento de peças moldadas em polietilenos, relacionando-as com as alterações químicas e microestruturais sofridas pelos respectivos polímeros.

Para o efeito, foram utilizadas misturas de material virgem e reciclado de 5 variedades de polietileno: 4 de alta densidade (PEAD) e 1 de baixa densidade (PEBD). A gama de materiais utilizados permitiu considerar no estudo o efeito da massa molecular e do grau de ramificação nos mecanismos de degradação associados ao reprocessamento sucessivo em moldação por injeção.

Os resultados obtidos baseiam-se em conjuntos de moldações correspondentes a 10 ciclos de reprocessamento com diferentes graus de incorporação de material virgem. Os provetes obtidos (ou amostras de material retiradas dos mesmos) foram posteriormente a um conjunto alargado de ensaios de avaliação comportamental (mecânicos, reológicos e térmicos), bem como caracterização química e microestrutural (incluindo espectroscopia de infra-vermelhos e ressonância magnética nuclear).

As análises efectuadas permitiram comprovar a coexistência de dois mecanismos de degradação da estrutura polimérica, em resultado das reacções termo-oxidativas associadas ao ambiente termo-mecânico imposto durante o processo de moldação por injeção. De facto, os resultados obtidos evidenciam o desenvolvimento de reticulações e cisão de cadeias moleculares. O peso relativo destes dois mecanismos é dependente da estrutura do material e das condições de processamento utilizadas.

Foi também possível verificar que os polietilenos de massa molecular mais elevada apresentam uma maior sensibilidade à degradação durante o processamento. Analogamente, verificou-se que o polímero mais ramificado, o PEBD é menos susceptível aos fenómenos termo-degradativos.

O trabalho permitiu ainda concluir que a reciclagem primária de polietileno, quando efectuado de acordo com protocolos adequados, traduz -se numa diminuição pouco significativa das propriedades deste material.

TITLE

Study of Mechanisms of Degradation of the Polyethylene in Primary Recycling.

ABSTRACT

This thesis envisaged the study of the dependence of the material properties on the continuous reprocessing of injection moulded polyethylene. It is based on the use of a wide range of experimental techniques and relates the observed changes in the material behaviour with the chemical and microstructural modifications developed in selected polymers.

Five different grades were used for this purpose, including four types of high density polyethylene (HDPE) and one variety of low density polyethylene (LDPE), in the form of mixtures between virgin and recycled material. This range of polymers enabled the study of importance of the material molecular weight and degree of branching on the degradation mechanisms associated the reprocessing actions in injection moulding.

The obtained results were based on mouldings collected from ten reprocessing cycles, with different levels of incorporation of virgin material. The respective moulded specimens (or the material samples got from them) were submitted to an extensive list of tests in order to assess the the macroscopical behaviour (mechanical, rheological and thermal) and to evaluate chemical and microstructural modifications (among other techniques, infra-red spectroscopy and nuclear magnetic resonance were used).

The developed studies allowed to prove the coexistence of two distinct degradation mechanisms, as a result of thermo-oxidative reactions associated to the thermo-mechanical environment resulting from the injection moulding process. It is evident from the obtained results, the development of both crosslinks and chain scissions in the polymer chains. The relative importance of these two mechanisms is dependent on the material structure and on the processing conditions used.

It was also possible to confirm that the polyethylenes with higher molecular mass evidence a lower sensitivity to degradation during processing. Furthermore, higher branched polymers (as the LDPE) proved to be less sensitive to the studied thermo-degradative phenomena.

This work also concluded that primary recycling of polyethylene, if performed under adequate procedures, leads to minor material property loss.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	xi
SÍMBOLOS GERAIS E ABREVIATURAS	xii
1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Enquadramento da reciclagem de termoplásticos	1
1.2 - Referências	9
2 - DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO REPROCESSADO POR INJECCÃO	
2.1 - O Polietileno	13
2.2 - Reciclagem Primária	17
2.3 - Mecanismos de Degradação do Polietileno	22
2.4 - Efeitos Degradativos durante o Processo de Moldação por Injecção	27
2.5 - Referências	27
3 - TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	
3.1 - Materiais	31
3.2 - Processamento de Moldação por Injecção	31
3.3 - Procedimento de Reciclagem Primária	33
3.4 - Propriedades Gerais das Moldações	34
3.4.1 – A cor	34
3.4.2 – A massa	34
3.4.3 – A densidade	35
3.5 - Comportamento Reológico	35
3.5.1 – Índice de fluidez	36
3.5.2 – Reometria	36
3.6 - Comportamento Mecânico	36
3.7 - Morfologia	37
3.7.1 – Microscopia de Varrimento Electrónico	37
3.7.2 – Microscopia de Luz Polarizada	37
3.8 - Análise Química e Física	38
3.8.1 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier	38
3.8.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	40
3.8.3 - Análise Térmica	44
3.8.3.1 – Procedimento Experimental	46
3.9 - Referências	46
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 - Moldações	51
4.1.1 - Obtenção das Moldações	51
4.1.2 - Caracterização Geral das Moldações	53
4.1.2.1 - A Cor	53
4.1.2.2 - A Massa	55
4.1.2.3 - A Densidade	60
4.2 - Comportamento Reológico	63
4.2.1 - Índice de Fluidez	63
4.2.2 - Reometria	68
4.3 - Comportamento Mecânico	70
4.4 - Morfologia	90
4.4.1 - Microscopia de Varrimento Electrónico – SEM	90
4.4.2 - Microscopia de Luz Polarizada	100
4.5 - Caracterização Físico-Química	102

4.5.1 - Espectrofotometria de Infravermelhos com Transformadas de Fourier-FTIR	102
4.5.2 - Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear - RMN	114
4.5.3 – Análise Térmica	120
4.6 - Referências	125
5 - INTERLIGAÇÃO ESTRUTURA COMPORTAMENTO MECÂNICO e REOLÓGICO	
5.1 – Interligação Comportamento Mecânico - Comportamento Reológico	127
5.2 – Inter-Relação Comportamento Mecânico e Estrutura Molecular	132
6 - CONCLUSÕES	139
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
Anexo A	143
Anexo B	145
Anexo C	148
Anexo D	150

ÍNDICE DE FIGURAS

1 - Introdução

- Figura 1.1 - Crescimento comparado de materiais de engenharia
- Figura 1.2 - Alternativas para redução do impacto ambiental de materiais plásticos
- Figura 1.3 - Impacto ambiental de uma embalagem vs material usado no seu fabrico
- Figura 1.4 - Previsão da evolução dos diferentes tratamentos do lixo

2 – Degradação do Polietileno durante o Processo de Reprocessamento Por Injecção

- Figura 2.1 - Representação da unidade repetitiva do polietileno
- Figura 2.2 - Representação esquemática dos três principais tipos de polietileno
- Figura 2.3 - Evolução do consumo mundial de polietileno
- Figura 2.4 - Curvas de degradação de resistência ao impacto e MFI (PEAD)
- Figura 2.5 - Diagrama esquemático do ciclo de processamento de um polímero
- Figura 2.6 - Grupos cromóforos mais comuns nos compostos orgânicos
- Figura 2.7 - Esquema da degradação de uma macromolécula por radiação ou ataque químico
- Figura 2.8 - Formação de radicais primários
- Figura 2.9 - Formação do radical peróxido
- Figura 2.10- Formação do grupo carboxilo e radical hidrocarboneto
- Figura 2.11- Mecanismo de formação de peróxido de hidrogénio
- Figura 2.12- Reticulações entre radicais alquilo
- Figura 2.13- Reticulações entre radicais alquilo e alcoxi
- Figura 2.14- Oxidação térmica do polietileno

3 - Técnicas e Procedimentos Experimentais

- Figura 3.1 - Máquina de injecção Demag NCIII utilizada no projecto
- Figura 3.2 - Provete utilizado nos ensaios de tracção
- Figura 3.3 - Esquema de montagem para observação microscópica
- Figura 3.4 - Espectro FTIR do PEAD 9089U
- Figura 3.5 - Orientação dos núcleos magnéticos
- Figura 3.6 - Espectro RMN ^1H - PEAD 7625 $n_0k=0$
- Figura 3.7 - Espectro RMN ^1H - PEAD 7625 $n_{10}k=0$
- Figura 3.8 - Espectro RMN ^1H - PEAD 7625 $n_{10}k=0,5$
- Figura 3.9 - Esquema de um calorímetro diferencial de varrimento
- Figura 3.10 - Termograma de fusão do PEAD 9089U $n_1k=0$
- Figura 3.11 - Representação esquemática da integração do termograma

4 – Resultados e Discussão

- Figura 4.1 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 7731
- Figura 4.2 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 7625
- Figura 4.3 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 3H634
- Figura 4.4 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEASD 9089U
- Figura 4.5 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEBD 2304

- Figura 4.6 - Variação da pressão máxima na cavidade do molde em função do MFI
- Figura 4.7 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.8 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.9 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.10 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.11 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.12 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.13 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.14 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T
- Figura 4.15 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT
- Figura 4.16 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.17 - Densidade das moldações versus nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.18 - Densidade das moldações versus nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.19 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.20 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.21 - Densidade das moldações versus nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.22 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.23 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.24 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.25 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.26 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T
- Figura 4.27 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD9089UT
- Figura 4.28 - Índice de fluidez vs ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.29 - Índice de fluidez vs ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.30 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte - PEAD 7731
- Figura 4.31 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte - PEAD 7625
- Figura 4.32 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte - PEAD 3H634
- Figura 4.33 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte - PEAD 9089U
- Figura 4.34 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte - PEBD 2304
- Figura 4.35 - Força vs alongamento - PEAD 7731
- Figura 4.36 - Força vs alongamento - PEAD 7625
- Figura 4.37 - Força vs alongamento - PEAD 3H634
- Figura 4.38 - Força vs alongamento - PEAD 9089U
- Figura 4.39 - Força vs alongamento - PEAD recuperado
- Figura 4.40 - Força vs alongamento - PEBD 2304
- Figura 4.41 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.42 - Módulo secante_($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.43 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.44 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T
- Figura 4.45 - Módulo secante_($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T
- Figura 4.46 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T

- Figura 4.47 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.48 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.49 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.50 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.51 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.52 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.53 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.54 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.55 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.56 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT
- Figura 4.57 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT
- Figura 4.58 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT
- Figura 4.59 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.60 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.61 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.62 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.63 - Módulo secante ($\epsilon = 1\%$) vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.64 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
- Figura 4.65 - Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 7731
- Figura 4.66 - Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 7625
- Figura 4.67 - Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 3H634
- Figura 4.68 - Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 9089U
- Figura 4.69 - Imagens SEM de superfície de fractura - PEBD 2304
- Figura 4.70 - Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada - PEAD 7731
- Figura 4.71 - Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada - PEAD 9089U
- Figura 4.72 - Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada - PEAD recuperado
- Figura 4.73 - Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.74 - Índices de reticulação e carbonilo I vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.75 - Índices de carbonilo I de carbonilo II vs nº ciclos de processamento - PEAD 7731
- Figura 4.76 - Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.77 - Índices de reticulação e carbonilo I vs nº ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.78 - Índices carbonilo I e carbonilo II vs nº ciclos de processamento - PEAD 7625
- Figura 4.79 - Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.80 - Índices de reticulação e carbonilo I vs nº ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.81 - Índices carbonilo I e carbonilo II vs nº ciclos de processamento - PEAD 3H634
- Figura 4.82 - Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.83 - Índices de reticulação e carbonilo I vs nº ciclos de processamento - PEAD 9089U
- Figura 4.84 - Índices de reticulação e cisão vs nº ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.85 - Índices de reticulação e carbonilo I vs ciclos de processamento - PEAD recuperado
- Figura 4.86 - Índices de carbonilo I e carbonilo II vs ciclos de processamento - PEAD recuperado

- Figura 4.87 - Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
 Figura 4.88 - Índices de reticulação e carbonilo I vs nº ciclos de processamento - PEBD 2304
 Figura 4.89 - Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº ciclos de processamento - PEBD 2304
 Figura 4.90 - Variação dos grupos CH₂ e CH₃ vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731
 Figura 4.91 - Variação dos grupos CH₂ e CH₃ vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625
 Figura 4.92 - Variação dos grupos CH₂ e CH₃ vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634
 Figura 4.93 - Variação dos grupos CH₂ e CH₃ vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U
 Figura 4.94 - Variação dos grupos CH₂, CH₃ vs nº ciclos de processamento - PEAD recuperado
 Figura 4.95 - Variação dos grupos CH₂, CH₃ vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304
 Figura 4.96 - Termograma -PEAD 7731: diferentes ciclos, condições de processamento e composições
 Figura 4.97 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 7731
 Figura 4.98 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 7625
 Figura 4.99 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 3H634
 Figura 4.100 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 9089U
 Figura 4.101 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD recuperado

5 - Inter-Relação Estrutura - Processamento – Propriedades

- Figura. 5.1 - Tensão máxima vs índice de fluidez - PEAD 7731
 Figura 5.2 - Tensão máxima vs índice de fluidez - PEAD 3H634
 Figura 5.3 - Tensão máxima vs índice de fluidez - PEAD recuperado
 Figura 5.4 - Tensão máxima vs índice de fluidez - PEBD 2304
 Figura 5.5 - Módulo secante_(ε=1%) vs índice de fluidez - PEAD 7731
 Figura 5.6 - Módulo secante_(ε=1%) vs índice de fluidez - PEAD 7625
 Figura 5.7 - Módulo secante_(ε=1%) vs índice de fluidez - PEAD 3H634
 Figura 5.8 - Módulo secante_(ε=1%) vs índice de fluidez - PEBD 2304
 Figura 5.9 - Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 7731
 Figura 5.10 - Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 7625
 Figura 5.11 - Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 3H634
 Figura 5.12 - Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD recuperado
 Figura 5.13 - Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEBD 2304
 Figura 5.14 - Tensão e módulo secante_(ε=1%) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 7731
 Figura 5.15 - Tensão e módulo secante_(ε=1%) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 3H634
 Figura 5.16 - Tensão e módulo secante_(ε=1%) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 9089U
 Figura 5.17 - Tensão e módulo secante_(ε=1%) vs razão índice reticulação/índice de cisão –PEAD recuperado
 Figura 5.18 - Tensão e módulo secante_(ε=1%) vs razão índice ret/índice de cisão - PEBD 2304
 Figura 5.19 - Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEAD 7731
 Figura 5.20 - Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEAD 3H634
 Figura 5.21 - Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEAD 9089U
 Figura 5.22 - Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEBD recuperado
 Figura 5.23 - Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEBD 2304

Anexo B

- Figura B.1 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD 7625

- Figura B.2 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD 3H634
Figura B.3 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD recuperado
Figura B.4 - Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEBD 2304

Anexo D

- Figura D.1 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7731 $n_0k=0$
Figura D.2 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7731 $n_{10}k=0$
Figura D.3 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7731 $n_{10}k_{T=0,5}$
Figura D.4 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7625 $n_0k=0$
Figura D.5 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7625 $n_{10}k=0$
Figura D.6 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 7625 $n_{10}k=0,5$
Figura D.7 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 3H634 $n_0k=0$
Figura D.8 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 3H634 $n_{10}k=0$
Figura D.9 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 3H634 $n_{10}k=0,5$
Figura D.10 - Espectros RMN do ^1H - PEAD recuperado n_1
Figura D.11 - Espectros RMN do ^1H - PEAD recuperado n_4
Figura D.12 - Espectros RMN do ^1H - PEAD recuperado n_7
Figura D.13 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 9089U $n_0k=0$
Figura D.14 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 9089U $n_{10}k=0$
Figura D.15 - Espectros RMN do ^1H - PEAD 9089U $n_{10}k_{T=0,5}$
Figura D.16 - Espectros RMN do ^1H - PEBD 2304 $n_0k=0$
Figura D.17 - Espectros RMN do ^1H - PEBD 2304 $n_{10}k=0$
Figura D.18 - Espectros RMN do ^1H - PEBD 2304 $n_{10}k=0,5$

ÍNDICE DE TABELAS

1 – Introdução

Tabela 1.1 - Redução de material (% ponderal) em função do tipo de embalagem

2 - Degradação do Polietileno Durante o Processo de Reprocessamento por Injecção

Tabela 2.1 - Percentagem de resíduos produzidos por diversas técnicas de processamento

3 - Técnicas e Procedimentos Experimentais

Tabela 3.1 - Características dos materiais estudados

Tabela 3.2 - Condições de moldação

4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.1 - Massa média e desvio padrão dos lotes produzidos

Tabela 4.2 - Massa média para temperaturas de injecção elevadas

Tabela 4.3 - Massa média - PEAD recuperado

Tabela 4.4 - Densidade das moldações

Tabela 4.5 - Índice de fluidez – PEAD 7731T e 9089UT

Tabela 4.6 - Índice de fluidez – PEAD recuperado

Tabela 4.7 - Propriedades mecânicas - PEAD 7731

Tabela 4.8 - Propriedades mecânicas - PEAD 7731T

Tabela 4.9 - Propriedades mecânicas - PEAD 7625

Tabela 4.10 - Propriedades mecânicas - PEAD 3H634

Tabela 4.11 - Propriedades mecânicas - PEAD 9089U

Tabela 4.12 - Propriedades mecânicas - PEAD 9089UT

Tabela 4.13 - Propriedades mecânicas - PEAD recuperado

Tabela 4.14 - Propriedades mecânicas - PEBD 2304

Tabela 4.15 - Resultados FTIR - PEAD 7731

Tabela 4.16 - Resultados FTIR - PEAD 7625

Tabela 4.17 - Resultados FTIR - PEAD 3H634

Tabela 4.18 - Resultados FTIR - PEAD 9089U

Tabela 4.19 - Resultados FTIR - PEAD recuperado

Tabela 4.20 - Resultados FTIR - PEBD 2304

Tabela 4.21 - Espectroscopia do ^1H - PEAD 7731

Tabela 4.23 - Espectroscopia do ^1H - PEAD 3H634

Tabela 4.24 - Espectroscopia do ^1H - PEAD 9089

Tabela 4.25 - Espectroscopia do ^1H - PEAD recuperado

Tabela 4.26 - Espectroscopia do ^1H - PEBD 2304

Tabela 4.27 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEAD 7731

Tabela 4.28 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEAD 7625

Tabela 4.29 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEAD 3H634

Tabela 4.30 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEAD 9089U

Tabela 4.31 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEAD recuperado

Tabela 4.32 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade - PEBD 2304

Anexo C

Tabela C.1 - Índice de Fluidez

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials	
atm	Atmosfera (pressão)	$1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
bar	Bar (pressão)	$1 \times 10^5 \text{ Pa}$
C_p	Capacidade térmica medida a pressão constante	JK^{-1}
F	Caudal de alimentação	
O	Caudal de material à saída	
R	Caudal de material reciclado	
V	Caudal de material virgem	
mW	Caudal térmico	miliwatts
HCl	Cloreto de hidrogénio	
h	Constante de Planck	$6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
ϵ_{ced}	Deformação à cedência	%
ϵ_{rot}	Deformação na rotura	%
$d_{n0k=0}$	Densidade do material antes de qualquer processamento	
$d_{n1k=0}$	Densidade do material obtido após o 1º ciclo de processamento	
ΔE	Diferença de energia entre o estado final (β) e o estado inicial (α) da matéria	J
DMS	Dimetilsilano	
ΔH_{tf}	Entalpia de fusão à temperatura do ensaio	J/g
$\Delta H_{\text{tf}100}$	Entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino	J/g
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier	
dH/dt	Fluxo de calor	Js^{-1}
$F_{\text{máx}}$	Força máxima	N
ν	Frequência da radiação	s^{-1}
χ_c	Grau de cristalinidade	%
C-OH	Grupo álcool	
C=O	Grupo carbonilo	
COOH	Grupo carboxilo	
C-O-C	Grupo éter	
I_{CI}	Índice de carbonilo I	
I_{CII}	Índice de carbonilo II	
I_c	Índice de cisão	
MFI	Índice de fluidez	g/10min
Iret	Índice de reticulação	
I_0	Intensidade da luz incidente	
I	Intensidade da luz transmitida	
ISO	International Organization for Standardization	
\overline{M}	Massa molecular média do polímero	g/mol
n_0	Material antes de entrar na máquina de injeção	
n_n	Material após o ciclo n	
$E_{\epsilon=1\%}$	Módulo a 1% de deformação	MPa
nm	nanómetro	10^{-9} m

α	Percentagem de $d_{n0k=0}$	
$1-\alpha$	Percentagem de $d_{n1k=0}$	
PE	Polietileno	
PEAD	Polietileno de alta densidade	
PEBD	Polietileno de baixa densidade	
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade	
PP	Polipropileno	
P_n	Propriedade do material à n ésima operação	
P_I	Propriedade do material após a 1ª injeção	
P_0	Propriedade do polímero antes do primeiro processamento	
RMN	Ressonância magnética nuclear	
T_{pm}	Temperatura correspondente à fusão do polímero	°C
T_{eim}	Temperatura correspondente à intersecção da linha de base com a tangente à curva inferior do pico de fusão	°C
T_{efm}	Temperatura correspondente à intersecção da linha de base com a tangente à curva superior do pico de fusão	°C
T_{im}	Temperatura correspondente ao limite inferior da área de fusão	°C
T_{fm}	Temperatura correspondente ao limite superior da área de fusão	°C
t	Tempo	s
σ_{rot}	Tensão na rotura	MPa
$k_{T=0}$	Teor de material virgem em misturas processadas a temperaturas elevadas	
$k = 0$	Teor de material virgem na mistura	
k	$V/V+R$ - razão de material virgem	
η	Viscosidade do polímero	Pa.s