



**Caracterização de misturas de poliolefinas
recicladas**

Diogo Alexandre Serra Cruz

UMinho | 2022

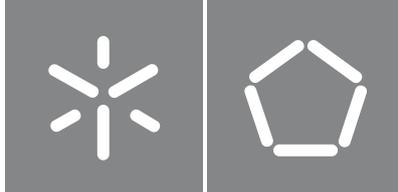


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Diogo Alexandre Serra Cruz

**Caracterização de misturas de poliolefinas
recicladas**

dezembro de 2022



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Diogo Alexandre Serra Cruz

Caracterização de misturas de poliolefinas recicladas

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de

**Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia
Martins**

Professor Doutor Júlio César Machado Viana

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição
CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Durante todo o curso, muitas foram as pessoas que intersetaram o meu caminho e, de alguma forma, me auxiliaram no desenvolvimento de capacidades a nível académico, profissional e pessoal. Desta forma, deixo um agradecimento geral a todos. Contudo, é necessário particularizar os agradecimentos:

À Universidade do Minho e a todo o corpo docente, pelo entrega, partilha, disponibilidade e empenho na dedicada forma de ensinar nos meus cinco anos de formação académica.

À minha orientadora, Professora Carla Martins, por todos os ensinamentos, pela disponibilidade, pelas oportunidades extracurriculares, pelo empenho em fazer de mim um bom profissional, pelas conversas e partilha de vivências pessoais e pela orientação em toda a dissertação.

Ao meu orientador, Professor Júlio Viana, pelos ensinamentos transmitidos, pela confiança em participar neste projeto e por todo o apoio e orientação fornecidos ao longo da dissertação.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, Engenheiro Maurício, Sr. João Paulo, Sr. Manuel e Sr. Mateus, pelo apoio na realização do trabalho experimental.

À minha mãe, por ter permitido que eu pudesse estudar e por me acompanhar e apoiar em todos os momentos da minha vida académica.

Aos meus avós, por estarem sempre prontos a ajudar, no que fosse preciso, e por saber que os tenho sempre do meu lado.

Ao meu irmão, a presença em todos os momentos académicos e pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos, Carolina Campos, Beatriz Castro, Francisca Marinho e Gonçalo Osório, agradeço o companheirismo, as vivências académicas, a interajuda e o apoio em todos os momentos bons e menos bons dos últimos cinco anos.

Ao projeto *Better Plastics – Plastics in a Circular Economy* (POCI-01-0247-FEDER-046091), por permitir participar e colaborar nos trabalhos desenvolvidos na PPS2 Linha 2.

A todos, muito obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 31/10/2022

Nome Completo: Diogo Alexandre Serra Cruz

Assinatura:

Assinado por: **DIOGO ALEXANDRE
SERRA CRUZ**
Num. de Identificação: 15927505
Data: 2022.10.31 00:05:50+00'00'

RESUMO

Na indústria transformadora de plásticos, aquando da produção de peças, existe também a produção de resíduos que devem ser devidamente encaminhados. Perante o conceito de economia circular, as empresas têm a necessidade de abandonar o conceito de economia linear.

As poliolefinas, particularmente o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), são bastante utilizadas na indústria das embalagens. Estes dois materiais possuem massas volúmicas muito semelhantes, tornando difícil a sua separação. Assim sendo, as misturas de PE e PP, são do interesse industrial para combater a dificuldade anteriormente mencionada.

No âmbito do projeto Better Plastics com o objetivo de criar soluções para recuperar os resíduos industriais, foi efetuado um estudo sobre a processabilidade e características de misturas de poliolefinas, nomeadamente as misturas de HDPE adequado ao processo de extrusão sopro (HDPE-s) com HDPE adequado para o processo de moldação por injeção (HDPE-i) e as misturas de HDPE-s com um PP de moldação por injeção (PP-i). Foram preparadas misturas com diferentes composições dos materiais (20/80, 40/60, 60/40 e 80/20) virgens e recicladas, sendo posteriormente produzidas peças por moldação por injeção. Os materiais e as peças foram caracterizados reologicamente (índice de fluidez (MFI)), termicamente (calorimetria diferencial de varrimento (DSC)), morfológicamente (microscopia ótica de luz polarizada e microscopia eletrónica de varrimento (SEM)) e mecanicamente (tração e tração-impacto).

As misturas de HDPE/ HDPE são compatíveis, enquanto as misturas de HDPE/ PP são incompatíveis, como era esperado. Evidencia-se que as propriedades das misturas são dependentes da composição e que o material virgem tem sempre melhores propriedades que os materiais reciclados, contudo não é uma diferença significativa para grande parte das composições analisadas. O uso destes materiais em processos de fabrico distintos daqueles para o qual foram concebidos é possível, mas recomenda-se a análise das propriedades requeridas para o produto final.

Palavras-Chave: Misturas, Poliolefinas, Reciclagem

ABSTRACT

In the plastics manufacturing industry, during the production of parts, there is also the production of waste that must be properly routed. Faced with the concept of circular economy, companies need to abandon the concept of linear economy.

Polyolefins, particularly polyethylene (PE) and polypropylene (PP), are widely used in the packaging industry. These two materials have very similar density, making their separation difficult. Therefore, blends of PE and PP are of industrial interest to combat the previous mentioned difficulty.

As part of the Better Plastics project, with the objective of creating solutions to recover industrial waste, a study was carried out on the processability and characteristics of polyolefin mixtures, namely HDPE mixtures suitable for the blow extrusion process (HDPE-s) with HDPE suitable for injection moulding process (HDPE-i) and blends of HDPE-s with an injection moulding PP (PP-i). Mixtures with different compositions of materials (20/80, 40/60, 60/40 and 80/20) were prepared, virgin and recycled, and parts were later produced by injection moulding. The materials and parts were characterized rheologically (flow index (MFI)), thermally (differential scanning calorimetry (DSC)), morphologically (optical polarized light microscopy and scanning electron microscopy (SEM)) and mechanically (traction and traction-impact).

HDPE/HDPE blends are compatible, while HDPE/PP blends are incompatible, as expected. It is evident that the properties of the mixtures are dependent on the composition and that the virgin material always has better properties than the recycled materials, however it is not a significant difference for most of the analysed compositions. The use of these materials in manufacturing processes other than those for which they were designed is possible, but it is recommended to analyse the properties required for the final product.

Keywords: Blends, Polyolefins, Recycling

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organização da Dissertação.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 Economia Circular.....	7
2.2 Poliolefinas.....	10
2.2.1 Polietileno (PE).....	11
2.2.2 Polipropileno (PP).....	12
2.3 Misturas e Compatibilidade de Polímeros.....	12
3. Componente Experimental.....	23
3.1 Matérias-Primas.....	23
3.2 Misturas de Matérias-Primas.....	24
3.3 Processamento.....	24
3.4 Condições de Processamento.....	26
3.5 Técnicas de Caracterização.....	26
3.5.1 Índice de Fluidez (MFI).....	27
3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	27
3.5.3 Microscopia.....	28
3.5.4 Ensaio de Tração e Tração-Impacto.....	28
4. Apresentação e Discussão de Resultados.....	31
4.1 Misturas de HDPE-s e HDPE-i.....	31

4.1.1	Caracterização dos Materiais e Misturas.....	31
4.1.2	Caracterização Morfológica e Mecânica ao Produto Injetado	35
4.2	Misturas de HDPE-s e PP-i	44
4.2.1	Caracterização dos Materiais e Misturas.....	44
4.2.2	Caracterização Morfológica e Mecânica ao Produto Injetado	49
4.3	Apresentação Resumida das Propriedades das Misturas	57
5.	Conclusão.....	61
6.	Propostas de Trabalhos Futuros	63
	Referências Bibliográficas	65
	Anexos.....	69
	Anexo I – Ficha Técnica do MARLEX HHM 5502BN Polyethylene.....	69
	Anexo II – Ficha Técnica do SABIC® HDPE PCG863	70
	Anexo III – Ficha Técnica do PP REPSOL ISPLEN PP080G2M.....	71
	Anexo IV – Gráficos DSC de Misturas HDPE-s/ HDPE-i	72
	Anexo V – Tabelas com propriedades relativas ao Material (Misturas HDPE-s/ HDPE-i)	73
	Anexo VI – Fotomicrografias de Misturas Virgens HDPE-s/ HDPE-i.....	74
	Anexo VII – Fotomicrografias de Misturas Recicladas HDPE-s/ HDPE-i.....	75
	Anexo VIII – Gráficos DSC de Misturas HDPE-s/ PP-i.....	76
	Anexo IX – Tabelas com propriedades relativas ao Material (Misturas HDPE-s/ PP-i)	77
	Anexo X – Fotomicrografias de Misturas Virgens HDPE-s/ PP-i.....	78
	Anexo XI – Fotomicrografias de Misturas Recicladas HDPE-s/ PP-i.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma com as etapas do trabalho desenvolvido.	4
Figura 2: Diagrama de fluxo do modelo de economia linear. Adaptado de [10].	7
Figura 3: Diagrama de fluxo do modelo de economia circular [11].	8
Figura 4: Influência do MFI na massa volúmica para vários tipos de polietilenos. Adaptado de [15].	11
Figura 5: Configurações atática e isotática do polipropileno, onde r e m correspondem ao grupo CH ₃ . Adaptado de [18].	12
Figura 6: Matriz das propriedades mecânicas na tabela de compatibilidade. Adaptado de [6].	15
Figura 7: Curvas de viscosidade complexa (η') versus frequência (ω) para HDPE, PP e respectivas misturas compatibilizadas (5% em peso MAHDPE, 5% em peso MAPP) e não compatibilizadas (PP75 + HDPE25). (a) puro e (b) reciclado.	20
Figura 8: Máquina de Moldação por Injeção BOY 22A.	25
Figura 9: Molde – (A) Completo, (B) Cavidade e (C) Bucha.	25
Figura 10: Granulador Grindo.	25
Figura 11: Variação do MFI (experimental e lei logarítmica) com o aumento do teor de HDPE-i.	32
Figura 12: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas virgens de HDPE-s/ HDPE-i.	33
Figura 13: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.	33
Figura 14: Temperatura de fusão em função do teor de HDPE-i na mistura de HDPE-s/ HDPE-i. (Segundo Varrimento em Aquecimento).	34
Figura 15: Grau de cristalinidade em função do teor de HDPE-i nas misturas de HDPE-s/HDPE-i (Segundo Varrimento em Aquecimento).	34
Figura 16: Exemplares de provetes produzidos com misturas de HDPE-s e HDPE-i e respectivas dimensões.	35
Figura 17: Grau de cristalinidade em função do teor de HDPE-i nas misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.	38
Figura 18: Curvas tensão-deformação relativo a misturas de HDPE-s com HDPE-i de matéria-prima virgem (V) e de matéria-prima reciclada (R) e respectivos provetes tracionados.	40

Figura 19: Módulo de Young em função do teor de HDPE-i nas misturas HDPE-s/ HDPE-i.	41
Figura 20: Energia absorvida por área transversal em função do teor de HDPE-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.	43
Figura 21: Variação do MFI com o teor de PP-i.	45
Figura 22: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas virgens HDPE-s/ PP-i.	46
Figura 23: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i.	46
Figura 24: Curvas de DSC relativas ao primeiro varrimento em arrefecimento das misturas virgens de HDPE-s/ PP-i.	46
Figura 25: Curvas de DSC relativas ao primeiro varrimento em arrefecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i.	47
Figura 26: Temperatura de fusão em função do teor de PP-i na mistura de HDPE-s/PP-i. (Segundo Varrimento em Aquecimento).	47
Figura 27: Grau de cristalinidade em função do teor de PP-i nas misturas de HDPE-s/PP-i (Segundo Varrimento em Aquecimento).	48
Figura 28: Exemplares de provetes produzidos com misturas de HDPE-s e PP-i e respectivas dimensões.	49
Figura 29: Grau de cristalinidade em função do teor de PP-i nas misturas virgens e recicladas HDPE-s/ PP-i.	51
Figura 30: Gráfico tensão-deformação relativo a misturas de HDPE-s com PP-i de matéria-prima virgem e de matéria-prima reciclada e respetivos provetes tracionados.	53
Figura 31: Módulo de Young em função do teor de PP-i nas misturas de HDPE-s/ PP-i.	54
Figura 32: Energia absorvida por área transversal em função do teor de PP-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s/PP-i.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compatibilidade entre plásticos. Adaptado de [24].	14
Tabela 2: Compatibilidade padrão da Renault. Legenda: 1 – boa compatibilidade; 2 – compatível em condições especiais; 3 – incompatível [6].	14
Tabela 3: Compatibilidade de Hense. Legenda: 1 (muito boa compatibilidade) a 6 (incompatível) [6].	15
Tabela 4: Simbologia utilizada para classificar as propriedades da mistura. Adaptado de [6].	16
Tabela 5: Compatibilidade baseada na literatura. Adaptado de [6].	16
Tabela 6: Propriedades mecânicas de HDPE e LDPE e respectivas misturas. Os números dentro de parênteses são os desvios-padrão de cada valor. Adaptado de [25].	17
Tabela 7: Composição das misturas. Adaptado de [8].	19
Tabela 8: Misturas de matérias-primas e respectivas proporções.	24
Tabela 9: Condições de Processamento.	26
Tabela 10: Fotomicrografia (luz polarizada) das amostras de misturas virgens e recicladas HDPE-s/ HDPE-i (4x0.55).	37
Tabela 11: Imagens obtidas por SEM para as misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.	39
Tabela 12: Tendência das propriedades mecânicas relativas aos ensaios de tração. (A) - Tensão de cedência; (B) - Tensão de rotura; (C) - Deformação de cedência; (D) - Deformação de rotura.	42
Tabela 13: Fotomicrografia (luz polarizada) das amostras de misturas virgens e recicladas HDPE-s/ PP-i (4x0.55).	50
Tabela 14: Imagens obtidas por SEM para as misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ PP-i à ampliação de 1000x e 50000x.	52
Tabela 15: Tendência das propriedades mecânicas relativas aos ensaios de tração. (A) - Tensão de cedência; (B) - Tensão de rotura; (C) - Deformação de cedência; (D) - Deformação de rotura.	56
Tabela 16: Propriedades das misturas de matéria-prima virgem.	58
Tabela 17: Propriedades das misturas de matéria-prima reciclada.	59
Tabela 18: Curvas de DSC das misturas HDPE-s/ HDPE-i obtidas diretamente do software.	72
Tabela 19: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas virgens de HDPE-s/ HDPE-i...	73
Tabela 20: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas recicladas HDPE-s/ HDPE-i. ...	73

Tabela 21: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s/ HDPE-i (20x0.55).....	74
Tabela 22: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas recicladas HDPE-s/ HDPE-i (20x0.55).....	75
Tabela 23: Curvas de DSC das misturas HDPE-s/ PP-i obtidas diretamente do software.....	76
Tabela 24: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas virgens de HDPE-s/ PP-i.....	77
Tabela 25: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i. ...	77
Tabela 26: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s / PP-i (20x0.55).	78
Tabela 27: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s / PP-i (20x0.55).	79

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

DMA – Análise Mecânica Dinâmica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos

HDPE – Polietileno de alta densidade

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade

MAHDPE – Polietileno de alta densidade – anidrido maleico

MAPP – Polipropileno – anidrido maleico

MDPE – Polietileno de média densidade

MFI – Índice de Fluidez

PBT – Polibutileno Tereftalato

PC – Policarbonato

P.C. – Pós-consumo

PE – Polietileno

PET – Polietileno Tereftalato

PP – Polipropileno

REACH – Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SEMAT – Serviços de Caracterização de Materiais

ULDPE – Polietileno de ultrabaixa densidade

XRD – Difração Raio-X

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

O aumento da quantidade de resíduos é comum em todo o mundo. Os resíduos plásticos, principalmente as embalagens, pela sua omnipresença e propriedades, têm sido alvo de todas as críticas e principal contribuinte para o problema da poluição ambiental. A legislação europeia, com o intuito de resolver o problema, formou uma hierarquia de soluções e a reciclagem está no topo da pirâmide. Assim sendo, os países, junto das indústrias transformadoras de plásticos, incentivaram a reciclagem e a reutilização dos resíduos plásticos, especialmente, e primeiramente, através da reciclagem primária [1]. A reciclagem de polímeros é uma das ações atuais mais importantes para atenuar os efeitos negativos, que a indevida utilização dos plásticos, por parte dos utilizadores, tem no ambiente. A reciclagem tem cada vez mais atenção por parte da sociedade e proporciona a redução do uso de matérias-primas, das emissões de dióxido de carbono, da quantidade de resíduos poliméricos e, por consequência, os impactos negativos que o descarte provoca. A utilização de reciclados permite diminuir a requisição de petróleo, uma vez que não é necessário para conceber tanta matéria-prima virgem, em aplicações como embalagens não alimentares e peças de automóveis, entre outras [2].

A reciclagem primária, ou reprocessamento, utiliza material pós-industrial para dar vida a novas peças, ou seja, transforma resíduos poliméricos industriais, chamados de sucatas, tais como, jitos, alimentadores, peças defeituosas, entre outros, em produtos com características equivalentes às dos produtos originais. As sucatas devem ser bem separadas para existir uma boa homogeneidade de materiais e para que não existam contaminações. Para isto, são utilizados os processos de transformação típicos, como por exemplo, extrusão, injeção, extrusão-sopro, termoformação, entre outros. Contudo, são necessárias uma série de etapas para que os resíduos possam ser reaproveitados. A reincorporação de resíduos segue as seguintes etapas: separação, granulação, lavagem, secagem e reprocessamento. No final é obtido um novo produto com uma mistura de matéria-prima virgem e reciclada com propriedades muito idênticas às do produto original. O facto das novas peças de plástico apresentarem propriedades inferiores às dos produtos concebidos apenas com matéria-prima virgem, está relacionado com a perda de propriedades adjacentes a fenómenos de degradação

que ocorrem durante o reprocessamento devido às temperaturas altas a que o polímero fica sujeito, bem como, as elevadas tensões de corte. Desta forma, os processos de reciclagem originam mudanças nas características reológicas do material originando um menor desempenho mecânico. Este processo é vantajoso em termos ambientais e económicos [1][2].

Diversos autores têm investigado o consumo de plásticos concluindo, através de vários estudos, que a quantidade anual de plástico produzida tem vindo a duplicar a cada quatro anos. O PE e o PP estão no topo das listas de plásticos mais utilizados nas produções de peças plásticas. Mundialmente, 31% dos plásticos transformados são polietilenos e 14% são polipropilenos. O HDPE e o PP, ou plástico do Tipo 2 e do Tipo 5, respetivamente, são considerados plásticos recicláveis [1]. M. K. Loultcheva et al. mencionam que o HDPE pode ser reciclado e que as propriedades reológicas e mecânicas são pouco alteradas [3].

Em suma, a reciclagem e o uso de matérias-primas recicladas são de enorme relevância económica e ambiental. Através das mais diversas tecnologias, as indústrias podem realizar a reciclagem dos materiais poliméricos. A reciclagem primária é um método bastante simples e com elevada importância na redução de resíduos [1].

As embalagens de produtos para o setor farmacêutico, por exemplo, as linhas de frascos, doseadores e conta-gotas, utilizam as poliolefinas, polietileno (PE) e polipropileno (PP), como principais matérias-primas. Estes materiais são tipicamente moldados por extrusão-sopro (corpo do frasco) e por moldação por injeção (tampas). Por questões de sustentabilidade ambiental, levanta-se a questão da reciclagem destes materiais e a utilização de misturas destes materiais reciclados nos mesmos ou em novos produtos. As poliolefinas possuem massas volúmicas semelhantes, o que torna difícil a sua separação. Os polietilenos e os polipropilenos apresentam massas volúmicas nas gamas de 0,915 g/cm³ a 0,970 g/cm³ e 0,900 g/cm³ a 0,910 g/cm³, respetivamente, o que torna difícil a separação dos dois materiais. A mistura de ambos pode ser benéfica para uma economia circular no âmbito industrial, podendo-se recorrer à reciclagem primária [4].

O estudo das misturas de poliolefinas tem sido investigado, sendo confirmada incompatibilidade entre o PP e o polietileno de alta densidade (HDPE), e uma boa compatibilidade entre polietileno de baixa densidade (LDPE) e HDPE e entre os próprios [5]. Misturas de poliolefinas com outros polímeros também são reportadas, por exemplo, polibutileno tereftalato (PBT), polietileno tereftalato (PET), policarbonato (PC) [5]. O efeito da incorporação de reciclado em misturas de poliolefinas virgens foi também estudado [6]–[8]. Contudo, estudos sobre misturas de poliolefinas recicladas têm sido pouco abordados. Importa caracterizar misturas recicladas em termos das propriedades reológicas, relacionadas

com os dois processos de fabrico acima referidos, e do produto final, por exemplo, dimensionais, estéticas e mecânicas.

Para efetuar um estudo sobre as misturas de poliolefinas recicladas, é essencial realizar o mesmo estudo para as mesmas misturas, mas obtendo peças com apenas um ciclo de processamento. A comparação entre os dois tipos de misturas pode indicar tendências nas propriedades e perceber a influencia que mais um ciclo de processamento tem nas peças.

A reciclagem primária sugere a incorporação dos resíduos provenientes dos processos industriais em formulações de misturas de polímeros virgens. O caminho para que os plásticos sejam íntimos parceiros da economia circular passa por inverter os fluxos de consumo crescente de produção e consumo, como também os respetivos desperdícios. A economia circular aponta uma série de medidas capazes de inverter as tendências atuais. Tais medidas devem ser cada vez mais valorizadas e aplicadas nas empresas transformadoras de plásticos [9][10].

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização de misturas de poliolefinas recicladas. Contudo, também existem objetivos secundários para alcançar o objetivo principal do trabalho, sendo eles:

1. Estudo do efeito das percentagens de incorporação dos materiais nas propriedades das misturas de poliolefinas virgens e recicladas, nomeadamente HDPE/ HDPE e HDPE/ PP;
2. Otimização das propriedades das misturas, de modo a cumprir requisitos de processamento (viscosidades) e de aplicação (propriedades mecânicas);
3. Investigação da possibilidade de misturar poliolefinas (PP e PE) de vários processos de fabrico (poliolefinas recicladas), e de conceber produtos com especificações idênticas às existentes na primeira transformação;

Na Figura 1 está ilustrado o fluxograma com as etapas do trabalho realizado, por forma a serem cumpridos os objetivos delineados anteriormente.

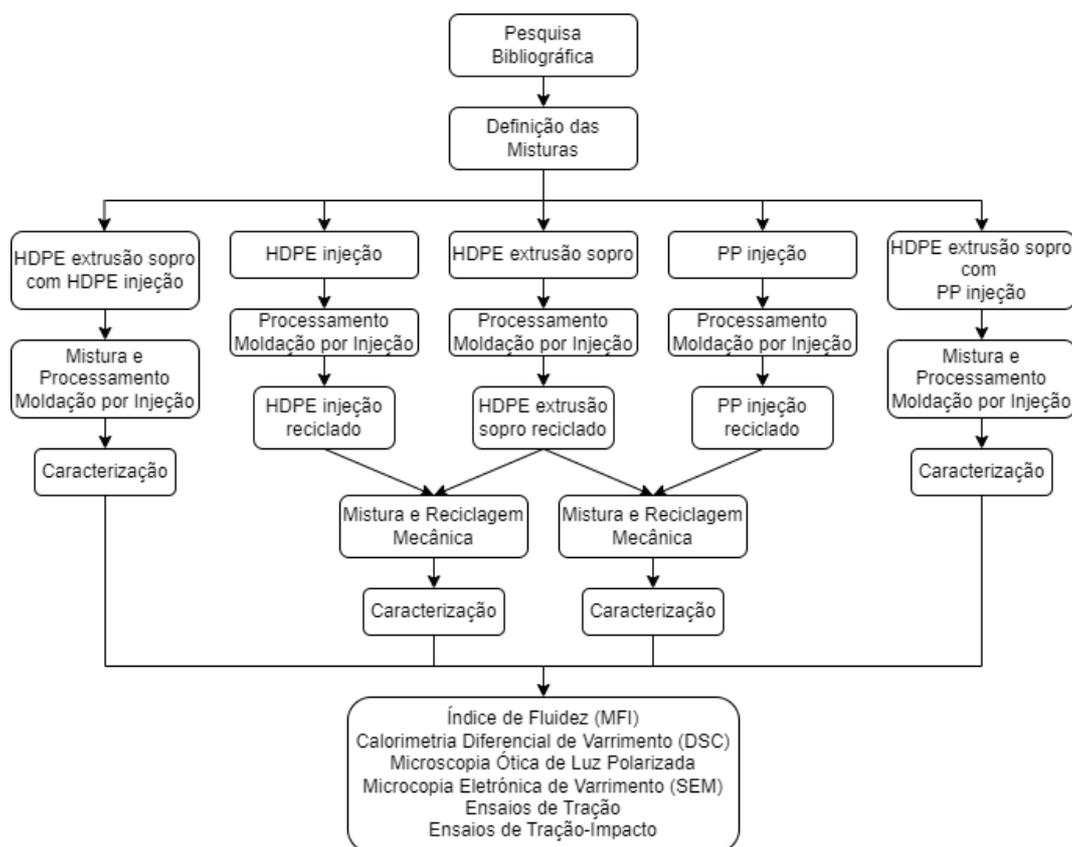


Figura 1: Fluxograma com as etapas do trabalho desenvolvido.

1.3 Organização da Dissertação

A estrutura da dissertação de mestrado foi fragmentada em seis capítulos principais.

No primeiro capítulo, denominado por Introdução, estão inseridos o enquadramento do trabalho desenvolvido e a sua pertinência de investigação na atualidade. Também são expostos os objetivos do trabalho. E por fim é apresentada a organização da dissertação.

O segundo capítulo, denominado por Revisão Bibliográfica, apresenta os conceitos teóricos, nomeadamente, poliolefinas, levantamento de misturas e respetiva compatibilidade entre polímeros, economia circular e reciclagem primária com exemplos reais. Para complementar a teoria, são referenciados diversos trabalhos científicos realizados na área em estudo e principalmente no que diz respeito às misturas de matérias-primas virgens e recicladas.

O terceiro capítulo, designado por Componente Experimental, engloba a exposição do procedimento experimental, a composição e mistura das matérias-primas, as condições de processamento utilizadas, a descrição dos equipamentos usados para o processamento das

peças, a preparação das amostras para os ensaios de caracterização e a descrição das técnicas de caracterização, de acordo com as propriedades a avaliar.

No quarto capítulo estão apresentados os resultados obtidos, e a sua respetiva discussão, provenientes das peças obtidas no processo de moldação por injeção e dos ensaios de caracterização realizados. Também se justificam alguns resultados com estudos semelhantes e comparáveis de outros autores.

No quinto capítulo reúnem-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

Finalmente, no sexto capítulo são apresentadas algumas propostas para trabalhos de investigação futuros, para confirmar ou suplementar o trabalho desenvolvido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Economia Circular

A economia linear, representada pelo esquema da Figura 2, consiste na extração de recursos necessários à produção, neste caso concreto, de artigos plásticos, que no seu fim de vida seguem diretamente para o fluxo de resíduos respectivo, normalmente deposição em aterros sanitários ou no ambiente [9]. Cerca de 95% das embalagens plásticas, depois de uma curta utilização, perdem-se no sistema de economia linear [9]. Segundo estatísticas da Ellen MacArthur Foundation, mundialmente, apenas 14% das embalagens plásticas chegavam a cooperativas de reciclagem [11]. Ainda assim, 40% das embalagens eram destinadas a aterros e cerca de 33% descartadas em ambientes marinhos e florestais [11]. A economia linear, até 2019, apenas conseguia deter 32% de todas as embalagens plásticas no seu sistema de recolha [9]. Este sistema de gestão de resíduos é o gerador da crise dos plásticos existente e reflete-se no ambiente e na economia [9]. Uma vez que existe uma crescente utilização de plásticos, é imperativo que esta indústria evolua e adquira novos hábitos. Assim sendo, surge o conceito de economia circular que foca na recuperação do valor do produto e na mitigação do número de resíduos [9].



Figura 2: Diagrama de fluxo do modelo de economia linear. Adaptado de [10].

A economia circular é fundamentada por três princípios basilares, a diminuição do desaproveitamento de plástico e da poluição através do design do produto, a retenção de recursos e produtos em uso e a regeneração e salvaguarda dos sistemas naturais. O esquema da Figura 3 ilustra este modelo [9].

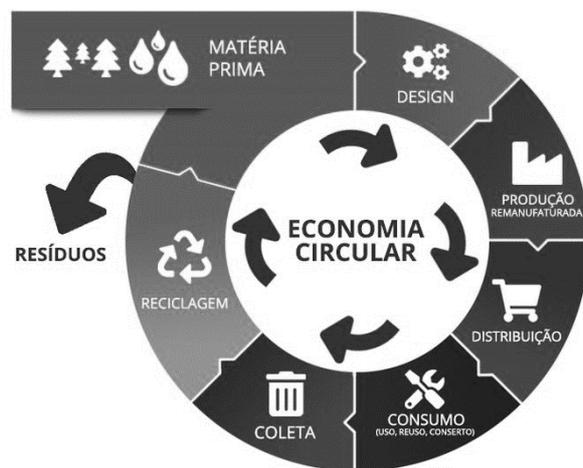


Figura 3: Diagrama de fluxo do modelo de economia circular [11].

Os princípios fundamentais da economia circular, adaptados à indústria plástica, resultam em benefícios como o desacoplamento dos plásticos dos combustíveis fósseis, através da substituição por matérias-primas recicláveis, e a recuperação do valor material dos resíduos para precaver a desmaterialização e a redução das perdas por ciclo de transformação [9]. A economia circular é a substituta atual da economia linear e surge como uma estratégia que se fundamenta pela redução, reutilização, recuperação e reciclagem dos materiais e da energia. Assim, o conceito de fim-de-vida, existente numa economia linear, foi substituído por conceitos como reutilização, restauração e renovação, o que proporcionou novos fluxos circulares para aumentar a vida útil dos recursos. Os novos fluxos de circulação dos recursos são fechados e incluem sistemas de produção e consumo. Desta forma, objetiva-se que exista a minimização da extração de recursos, a maximização da reutilização, a amplificação da eficiência e a conceção de novos planos de negócio. A disponibilidade, a procura e a utilização de recursos são questões pertinentes, e, por isso, o modelo linear de consumo é inviável para o futuro da sociedade. Os círculos fechados de consumo caracterizam-se pela inovação, e são o melhor caminho para valorizar a utilização dos recursos e minimizar as perdas [12].

Grande parte dos plásticos usados atualmente, são destinados à transformação na indústria das embalagens. As embalagens são projetadas para durar cerca de um ano, apesar de continuarem a existir no meio ambiente por longos anos, após o seu descarte. Este modo de conceber produtos, e neste caso particular, embalagens, originou a que estas sejam a principal ameaça à poluição ambiental, nomeadamente, a dos oceanos, onde se pensa que, até 2025, estejam cerca de 250 milhões de toneladas [9]. Devido a esta previsão, é suposto que a indústria de transformação de plásticos trabalhe de forma proativa, não apenas para combater

as necessidades do imediato, mas também para conseguir antecipar as preocupações futuras [9].

Para combater a produção e o uso de plásticos, foi necessária a criação de legislação, que tivesse efeito sobre a conceção inapropriada de peças plásticas e desmedida utilização das mesmas. Existem diversas etapas na cadeia de valor de um produto, tais como, conceção, produção, utilização e fim-de-vida do produto [10].

Quanto à conceção do produto, foi estabelecida a Diretiva da União Europeia 2019/904, a 5 de junho de 2019, com o intuito de diminuir o impacto ambiental de determinados produtos em plástico. Esta diretiva estabeleceu especificações que devem ser implementadas nos produtos a que a mesma diretiva se destina. As especificações são aplicadas no desenvolvimento do respetivo produto e são de acordo com o modelo circular de produção. Na mesma diretiva, os produtores das peças plásticas começam a ter responsabilidade sobre os produtos que fabricam, sendo esta uma estratégia utilizada no Canadá na campanha “Zero Plastic Waste”. A inclusão de responsabilidade do produtor nas peças que produz tem o objetivo de os incentivar a tornar as suas produções mais duráveis e sustentáveis, ou seja, os produtos devem ter um tempo de vida proporcional à sua capacidade de resposta na respetiva aplicação para que estão destinados. Consequentemente, o efeito de um melhor uso das peças de plásticas, permite reduzir as perdas para o ambiente. O design de produtos plásticos ainda contempla diretivas relativas ao uso, ou não, de matérias-primas consideradas perigosas em aplicações alimentares, farmacêuticas, entre outras, à proibição da incorporação intencional de microplásticos no fabrico de peças plásticas, ao teor de aditivos nas formulações poliméricas que cumpre a legislação europeia “Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas (REACH)”. A legislação REACH inclui todos os produtos químicos e poliméricos que garantem a circularidade das peças de plástico que compuserem [10].

A legislação em vigor para a produção é, normalmente, a proibição ou a aplicação de taxas para diminuir o fabrico de certas peças plásticas. A diretiva da União Europeia de plásticos de uso único é um exemplo de legislação voltada para a produção. Através de tal diretiva, a União Europeia proíbe alguns produtos plásticos, que apresentam uma aplicação única e depois são descartados. A mudança para uma economia mais circular refuta a elevada utilização de materiais originados de combustíveis fósseis e apadrinha a utilização de plásticos baseados em recursos renováveis com fluxos de resíduos orgânicos [10].

No que diz respeito à utilização de produtos plásticos pelos consumidores, também existem legislações aplicadas. A União Europeia, em 2015, implementou a Diretiva 2015/720 que deposita nos países-membros a responsabilidade de aplicar medidas nacionais que

diminuam a utilização de sacos de plástico leves. Exemplo de medidas podem ser a imposição de taxas por utilização ou até a restrição de uso. A União Europeia atribui ainda a responsabilidade aos estados-membros, o dever de consciencializar os respetivos cidadãos quanto ao uso de plásticos de uso único, ou seja, mitigar a sua utilização. Para além dos sacos de plástico leves, a diretiva também inclui recipientes para alimentos e copos para bebidas. De forma a substituir estes produtos de uso único, os países devem criar ou adotar soluções reutilizáveis para as soluções de uso único que estão a ser extintas [10].

O fim-de-vida dos plásticos acompanha legislações direcionadas para os resíduos. Desta forma, existem iniciativas, como o aumento da coleta de resíduos, proporcionando o desvio destes de aterros. Assim sendo, os resíduos plásticos podem ser reutilizados ou reciclados. Com a inclusão da responsabilidade dos produtores na reciclagem e na reutilização, através da Diretiva da União Europeia 94/62/EC sobre embalagens e resíduos das mesmas, a transição para a economia circular torna-se mais simples pois estes promovem a reutilização, a reciclagem e outras formas de recuperação de resíduos de embalagens. A Diretiva de Embalagens e Resíduos de Embalagens da União Europeia pretende desmaterializar e aumentar a reciclagem através de novos padrões para conteúdo reciclado. Portanto, através da incorporação de material reciclado em formulações com material virgem, a taxa de reciclagem aumenta, e tanto a extração de recursos como os custos diminuem [10].

A regulação referente à poluição dos plásticos permitiu, progressivamente, chegar ao conceito de economia circular, sendo que iniciou por algumas proibições relativas aos sacos plásticos leves. A economia circular foca-se, em todos os estágios, no ciclo de vida dos plásticos, e não apenas em etapas individuais. Deste modo, é necessário aplicar todas as medidas, a todos os plásticos, nomeadamente poliolefinas, e a toda a sua cadeia de valor. Sendo assim, através de legislações e diretivas é possível implementar uma transição gradual para o novo conceito de circularidade [10].

2.2 Poliolefinas

As poliolefinas são as matérias-primas poliméricas mais utilizadas no meio industrial. Estas são aplicadas numa grande gama de produtos, nomeadamente garrafas, tubos, peças do ramo automóvel, embalagens, entre outras [13]. Em 2021, segundo a Plastics Europe, foram produzidas 14,8 milhões de toneladas de polietileno e 10 milhões de toneladas de polipropileno, sem contabilizar processos de reciclagem [14]. Desta forma, as poliolefinas

mais simples, particularmente o polietileno e o polipropileno, lideram a lista de polímeros mais utilizados na indústria transformadora de plásticos [13].

2.2.1 Polietileno (PE)

O PE existe em diferentes graus e com índices de fluidez e densidades diferentes, tais como, polietileno de alta densidade, polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE), entre outros [15]. O PE apresenta uma das estruturas moleculares mais simples, sendo a sua unidade repetitiva $([-CH_2CH_2-]_n)$ [16]. A Figura 4 apresenta uma relação entre a massa volúmica e o índice de fluidez relativamente aos diferentes graus de polietileno existentes, relacionando-os também com os processos produtivos a que estão destinados [15][1]. Quanto maior o índice de fluidez, mais facilmente o material flui. Na moldação por injeção é importante que o material possua um índice de fluidez elevado para facilitar o fluxo dentro do molde e também para que as pressões utilizadas não sejam excessivas. Na extrusão sopro, o MFI tem de ser mais baixo para que o material consiga suportar o seu próprio peso depois de extrudido e enquanto não é soprado.

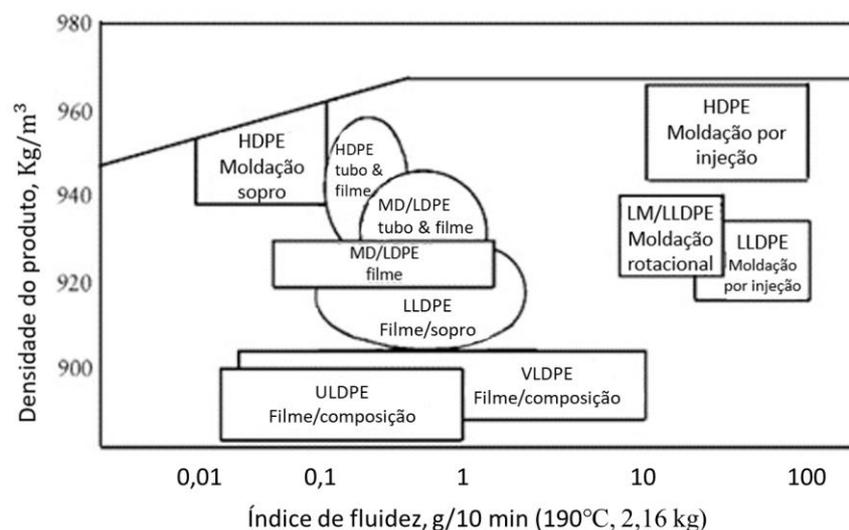


Figura 4: Influência do MFI na massa volúmica para vários tipos de polietilenos. Adaptado de [15].

O HDPE é um polímero que apresenta uma estrutura molecular linear e o LDPE apresenta uma estrutura molecular ramificada. Devido à existência de uma estrutura linear, o HDPE possui uma elevada velocidade de cristalização e, por conseguinte, uma elevada cristalinidade, entre 70% e 90%. Desta forma, a densidade e temperatura de fusão cristalina do HDPE será maior. O HDPE, em comparação com o LDPE, tem maior resistência à tração,

rigidez, resistência química e menor alongamento, resistência a tensões de rotura e resistência a baixas temperaturas. O HDPE apresenta uma temperatura de fusão entre os 130°C e os 138°C, uma massa volúmica entre 0,93 g/cm^3 e 0,97 g/cm^3 e um módulo de elasticidade entre 180 MPa e 1800 MPa [4]. Em termos de aplicações, o HDPE é empregado na indústria de embalagens, tubos, cabos elétricos, médica, automóvel, têxtil, entre outras [1][17].

2.2.2 Polipropileno (PP)

O PP é outra importante poliolefina que pode apresentar três configurações estereo químicas: isotático, sindiotático e atático. A sua estrutura molecular é originada através da sua unidade repetitiva, $(-CH_2CH(CH_3)-)_n$ [4][16]. Através destas configurações pode ser gerado um PP semicristalino, quando apresenta uma configuração isotática, ou PP amorfo, sempre que manifesta uma configuração atática. Estas duas configurações estão representadas na Figura 5 [18]. O PP apresenta uma massa volúmica entre 0,90 g/cm^3 e 0,91 g/cm^3 e uma temperatura de fusão por volta dos 165°C. Relativamente às características mecânicas, apresenta um módulo de elasticidade entre 1200 MPa e 2000 MPa [4]. O PP é usado numa gama de aplicações e indústrias, nomeadamente, automóvel, médica, eletrodomésticas, têxtil, embalagem, construção, entre outras [19].

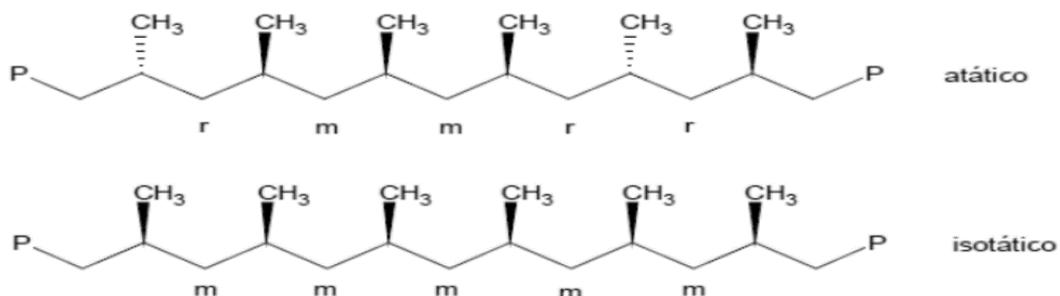


Figura 5: Configurações atática e isotática do polipropileno, onde r e m correspondem ao grupo CH_3 . Adaptado de [18].

2.3 Misturas e Compatibilidade de Polímeros

Uma mistura de polímeros é definida como uma mistura de duas matérias-primas, polímeros ou copolímeros, com um teor de massa superior a 2% [20]. Para que as misturas de polímeros tenham propriedades interessantes, é necessário haver compatibilidade e miscibilidade entre os materiais [21]. A compatibilização de uma mistura de polímeros é um processo de transformação das propriedades interfaciais numa mistura polimérica imiscível, originando uma diminuição do coeficiente de tensão interfacial e estabilização da morfologia

desejada, levando assim à criação de ligações ou interações físico-químicas fortes entre polímeros [20]. A tensão interfacial dos componentes da mistura define se a mistura é miscível ou imiscível. Se esta tensão for próxima de zero, a mistura é miscível e existe uma forte interação entre os componentes da mesma. Por outro lado, elevadas tensões superficiais resultam em imiscibilidade. Para aumentar a compatibilidade entre componentes da mistura, podem ser utilizados compatibilizadores, uma vez que a mistura entre dois polímeros resulta, principalmente, em misturas imiscíveis [22]. A miscibilidade de misturas poliméricas assenta fundamentalmente em dois critérios. O primeiro critério está relacionado com a variação da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), que é definido segundo a Equação 1 [22][23].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo ΔH_m a variação de entalpia da mistura, T a temperatura absoluta e ΔS_m a variação da entropia da mistura [22][23].

Se $\Delta G_m < 0$, existe miscibilidade entre os componentes da mistura. O valor de ΔH_m manifesta o tipo de interação existente, sendo que $\Delta H_m < 0$, significa que existem interações com alta intensidade e, por isso, a miscibilidade aumenta, uma vez que ΔG_m diminui. Assim sendo, a mistura é endotérmica, ou seja, há uma estabilização energética (estado de energia resultante mais baixo) quando são misturados os polímeros. Por outro lado, se $\Delta H_m > 0$, ΔG_m aumenta, logo as interações existentes são repulsivas, originando uma mistura imiscível. A variação de entropia associada à mistura de polímeros é muito pequena devido à elevada massa molecular das cadeias poliméricas. Assim, o valor de ΔG_m depende quase na totalidade do valor da variação da entalpia [22][23]. O segundo critério, representado pela Equação 2, é associado à miscibilidade do sistema polimérico e expõe a condição da separação de fases. A segunda derivada de ΔG_m em relação à fração volumétrica de um dos componentes tem de ser positiva para que a estabilidade termodinâmica das fases da mistura seja garantida, resultando na não separação de fases [24].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo ϕ a fração volumétrica do componente i [24].

Para esquematizar e facilitar a consulta das compatibilidades entre polímeros existem tabelas de compatibilidade, que são instrumentos utilizados na seleção de materiais. Contudo, nem todas as tabelas de compatibilidade fornecem informações completas e os resultados obtidos podem estar mascarados por condições não mencionadas. Vários autores apresentam tabelas de compatibilidade para uma elevada gama de polímeros, sendo que não existe concordância em certas misturas [5].

De acordo com os autores, a Tabela 1 apresenta a tabela de compatibilidade entre vários plásticos. Considerando o PE, o elemento principal da mistura, e PP, o aditivo, os autores constataam que a mistura é compatível. Contudo, se o componente base da mistura for o PP, e o PE, o aditivo, os autores consideram a mistura compatível em pequenas quantidades de PE. Porém, o facto de se referir apenas PE, impossibilita perceber se todos os polímeros com base de polietileno são compatíveis. Também não é referida as condições em que as misturas foram efetuadas [25]. R. K. Scalicea et al. referem que foi detetada a incompatibilidade entre LDPE e PP. No que diz respeito a misturas com o mesmo material, por exemplo, PE com PE, o autor considera compatível uma vez que os polímeros têm a mesma composição química [5].

Tabela 1: Compatibilidade entre plásticos. Adaptado de [24].

		Aditivo													
Material Base	Materiais Sintéticos Importantes	PE	PVC	PS	PC	PP	PA	POM	SAN	ABS	PBTP	PETP	PMMA		
	PE	●	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	● Compatível ● Compatibilidade limitada ○ Compatível em pequenas quantidades ○ Não Compatível
	PVC	○	●	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○		
	PS	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	PC	○	○	○	●	○	○	○	●	●	●	●	●		
	PP	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○		
	PA	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○		
	POM	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○		
	SAN	○	●	○	○	○	○	○	●	●	○	○	○		
	ABS	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○		
	PBTP	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○		
	PETP	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○		
PMMA	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

R. K. Scalicea et al. apresentam no seu estudo, a tabela de compatibilidade padrão da Renault, representada na Tabela 2. A compatibilidade entre PE e PP é considerada possível em condições especiais. Contudo, essas condições especiais são desconhecidas e o polietileno é referido no seu todo, não existindo a particularização para HDPE nem para LDPE [5].

Tabela 2: Compatibilidade padrão da Renault. Legenda: 1 – boa compatibilidade; 2 – compatível em condições especiais; 3 – incompatível [6].

	ABS	PA	PC	PE	PMMA	POM	PP	PBT	PVC	PC + PBT	ABS + PC
ABS	1										
PA	2	1									
PC	2	3	1								
PE	3	3	3	1							
PMMA	1	3	2	3	1						
POM	3	3	3	3	3	1					
PP	3	2	3	2	3	3	1				
PBT	2	2	1	3	3	2	3	1			
PVC	2	3	3	3	1	2	3	2	1		
PC + PBT	2	2	1	3	2	2	3	1	2	1	
ABS + PC	1	2	1	3	2	3	3	2	2	2	1

A tabela de compatibilidade de Hense, ilustrada na Tabela 3, especifica o PE, dividindo-o entre HDPE e LDPE. R. K. Scalicea et al. indicam na tabela, que a mistura entre PP e HDPE é classificada como incompatível [5].

Tabela 3: Compatibilidade de Hense. Legenda: 1 (muito boa compatibilidade) a 6 (incompatível) [6].

	PS	PSAI	SAN	ABS	PA	PC	PMMA	POM	PVC	PP	LDPE	HDPE	PBT
PS													
PASI	1												
SAN	6	6											
ABS	6	6	1										
PA	5	4	6	6									
PC	6	5	2	2	6								
PMMA	4	4	1	1	6	1							
POM	6	6	6	5	6	6	5						
PVC	6	6	2	3	6	5	1	6					
PP	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
LDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6			
HDPE	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	1		
PBT	6	6	6	5	5	1	6	6	6	6	6	6	
PET	5	5	6	5	5	1	6	6	6	6	6	6	6

Desta forma, é possível perceber que as opiniões divergem no que diz respeito à compatibilidade entre PP e PE (HDPE e LDPE). Assim, R. K. Scalicea et al. desenvolveram uma nova tabela com base na literatura, focando-se na alteração de certas propriedades mecânicas do material, quando aditivado com outro polímero. Para esquematizar toda a informação definiram uma matriz (Figura 6) na qual cada quadrante está associado a uma propriedade específica e utiliza a Tabela 4 para explicar o significado da simbologia utilizada na tabela de compatibilidade final. Na Tabela 5 colocou a informação extraída da literatura para as misturas consideradas. As propriedades alvo do estudo foram a resistência ao impacto, o módulo de Young, alongamento à rotura e tensão de cedência. Assim sendo, por exemplo, para uma mistura de PP com adição de HDPE e compatibilizadores, R. K. Scalicea et al. assumem que a resistência ao impacto e o alongamento à rotura melhoram, mas o módulo de Young e a tensão de cedência pioram. Se o aditivo for o PP e a base for HDPE, sem a utilização de compatibilizador, consideram que o módulo de Young e a tensão de cedência mantêm-se e que a resistência ao impacto melhora, quanto ao alongamento à rotura, não existe qualquer informação. Em relação a misturas com o mesmo polímero, as propriedades mantêm-se em todos os casos. Estas conclusões de compatibilidade não mencionam as condições em que aconteceram, nem o grau de material específico, apenas o nome comum HDPE ou PP [5].

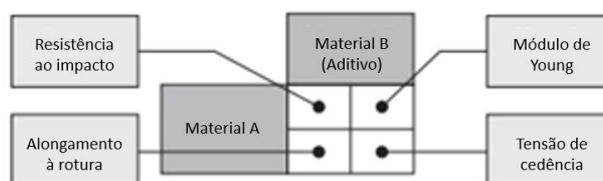


Figura 6: Matriz das propriedades mecânicas na tabela de compatibilidade. Adaptado de [6].

Tabela 4: Simbologia utilizada para classificar as propriedades da mistura. Adaptado de [6].

	Melhora as propriedades mecânicas	Mantem as propriedades mecânicas	Piora as propriedades mecânicas
Com compatibilizadores	↑	↔	↓
Sem compatibilizadores	↗	↔	↘

Tabela 5: Compatibilidade baseada na literatura. Adaptado de [6].

Aditivo	LDPE		HDPE		PP		PA6		ABS	
	Material									
LDPE		↔	↔			↑	↓		↔	
		↔	↔			↑	↔	↑	↔	
HDPE		↗	↗	↔	↔	↑	↔	↓	↗	
			↑	↔	↔		↔		↓	
PP		↑	↓	↑	↓	↔	↔	↑	↓	↑
		↑	↔	↑	↓	↔	↔		↓	↑
PA6			↑	↑	↓	↑	↓	↔	↔	↑
		↓	↑	↑	↔		↓	↔	↔	
ABS						↑	↑			↔
						↑				↔

Alguns autores têm efetuado investigação para estabelecer e avaliar as misturas entre diferentes polímeros. Para isso, desenvolveram trabalhos para compreender como a mistura de polímeros e a incorporação de material reciclado afeta as propriedades. A lei das misturas prevê a propriedade final da mistura com base nas propriedades dos polímeros individuais, tendo em conta a sua incorporação no composto. Porém, esta lei não é aplicável para todas as propriedades, e o valor real, por vezes, é bastante diferente do teórico [6].

W. Elhrari estudou o efeito da quantidade de LDPE nas propriedades mecânicas da mistura de LDPE/HDPE. Utilizou matérias-primas virgens com densidades semelhantes e índices de fluidez (MFI) diferentes. O LDPE com um MFI de 1,5 g/10 min (190°C, 2,16 kg) e uma massa volúmica de 919 g/cm³; o HDPE com um MFI igual a 0,15 g/10 min (190°C, 2,16 kg) e uma massa volúmica de 951 g/cm³. Foram efetuadas quatro misturas de LDPE/ HDPE através de uma extrusora duplo fuso (80%/ 20%, 60%/ 40%, 40%/ 60% e 20%/ 80%) [26].

Em relação às propriedades mecânicas das peças obtidas por moldação por injeção, W. Elhrari concluiu que:

- a resistência à tração diminuiu com o aumento do teor de LDPE na mistura;
- o alongamento à rotura aumenta com o incremento de LDPE;
- que a tenacidade foi maximizada para a mistura LDPE (60%) / HDPE (40%) e minimizada nas misturas que apenas continham 80% de HDPE e 20% de LDPE;
- que a incorporação de LDPE na mistura resulta num aumento da resistência ao impacto, atingindo valores maiores que os valores individuais dos dois polímeros nas misturas 2, 3 e 4;
- a dureza diminuiu com a inclusão de LDPE na mistura [26].

Na Tabela 6 apresentam-se os valores registados pelo autor para as propriedades quantificadas [26].

Tabela 6: Propriedades mecânicas de HDPE e LDPE e respetivas misturas. Os números dentro de parenteses são os desvios-padrão de cada valor. Adaptado de [25].

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Resistência ao impacto (KJ/m ²)	Dureza	Tenacidade (MPa)
HDPE	27.93(1.2)	213.1(5.8)	(35.7)247.2	91(0.6)	1.89(0.3)
Mistura 1	16.37(0.8)	214.3(3.7)	(30.4)461.1	85(0.4)	1.22(0.2)
Mistura 2	15.01(0.2)	219.7(8.9)	(55.2)1314	83.3(0.9)	1.29(0.1)
Mistura 3	16.04(0.4)	263.0(9.6)	1421(40.7)	81.9(0.9)	1.92(0.7)
Mistura 4	14.09(0.9)	314.5(2.9)	(68.1)1264	80(0.0)	2.47(0.1)
LDPE	9.93(0.3)	349.0(9.6)	(82.1)1134	72(1.9)	6.06(0.7)

J. Lin et al. estudaram a compatibilidade entre PP e HDPE através da obtenção do valor de algumas propriedades da mistura. Foram efetuadas cinco misturas PP/ HDPE (100%/ 0%, 95%/ 5%, 90%/ 10%, 85%/ 15%, 80%/ 20% e 75%/ 25%) via extrusão com apenas um fuso e obtidas peças via moldação por injeção [27]. Em termos de propriedades mecânicas, J. Lin et al. observaram que:

- a incorporação de HDPE na mistura com PP não tem influência no valor da resistência à tração;
- a resistência à flexão apenas diminuiu em composições onde HDPE esteja acima de 25% na mistura com PP;

- o módulo de elasticidade e o módulo de flexão diminuem com o aumento de HDPE na mistura;
- que a resistência ao impacto aumenta com o aumento de HDPE na mistura [27].

Através de observações efetuadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e da microscopia de luz polarizada, J. Lin et al. aferiram que o HDPE estava distribuído em PP na forma de partículas. Em ensaios de FTIR confirmaram que a mistura de HDPE e PP é uma mistura física. Por fim, na calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e na difração de raios X (XRD) perceberam que incorporar HDPE numa mistura com PP, pode melhorar as propriedades de cristalização do PP sem que a estrutura cristalina deste seja modificada [27].

A. Al-Mulla e H. Shaban efetuaram um estudo da compatibilidade de misturas de PP e HDPE. A Tabela 7 apresenta as misturas alvo do estudo. Nas misturas 6, 7 e 8 foi introduzido o compatibilizante PP-anidrido maleico (MAPP) numa percentagem de 5% em peso e nas misturas 14, 15 e 16, o compatibilizante HDPE-anidrido maleico (MAHDPE) num teor de 5% em peso. Da mistura 1 à mistura 8 utilizaram matéria-prima virgem e da mistura 9 à mistura 16 usaram material reciclado. A. Al-Mulla e H. Shaban verificaram que o valor da viscosidade complexa é maior para misturas compatibilizadas, e o maior valor para a mistura PP/HDPE (0%/ 100%) puro e reciclado. Através de ensaios de tração foi perceptível que as misturas compatibilizadas e com maior teor de HDPE eram as que apresentavam maior resistência à tração. Também foi possível verificar que, por comparação entre as misturas com polímeros virgens e as misturas de polímeros reciclados, a resistência à tração era praticamente a mesma. Ou seja, a incorporação de material reciclado não influencia a resistência à tração. Pelos gráficos de tensão-deformação, A. Al-Mulla e H. Shaban aferiram que quanto maior a quantidade de PP na mistura, menor é a deformação de rotura e menor é o valor da tensão de cedência e de rotura, mas a deformação de cedência manteve-se muito aproximada em todos os casos. O compatibilizante mostrou-se insignificante, uma vez que a mistura não apresentou otimização das propriedades mecânicas quando exposta a um esforço de tração. As curvas de viscosidade complexa em função da frequência, nos gráficos da Figura 7, das misturas à base de PP, demonstraram que, a distribuição de massa molecular é estreita, sendo as curvas muito próximas. As curvas parecem assumir uma forma linear e o valor da viscosidade complexa diminui com o aumento da frequência. Em polímeros virgens, aos 100 s⁻¹ de frequência, a viscosidade complexa parece fundir-se num valor único para ambas as misturas estudadas, sendo que o mesmo não acontece para polímeros reciclados. Por

último, através de análise de imagens recolhidas por SEM, avaliou que as misturas com compatibilizante e que contêm maiores quantidades de HDPE são as mais homogêneas [7].

Tabela 7: Composição das misturas. Adaptado de [8].

Amostra	Tipo de mistura (wt/wt%)	Tipo de compatibilizador	Reciclado/Puro
1	PP	–	Puro
2	HDPE		
3	PP 75 + HDPE 25		
4	PP 50 + HDPE 50		
5	PP 25 + HDPE 75		
6	PP 70 + HDPE 25	5 wt% MAPP	
7	PP 50 + HDPE 45		
8	PP 25 + HDPE 70		
9	PP	–	Reciclado
10	HDPE		
11	PP 75 + HDPE 25		
12	PP 50 + HDPE 50		
13	PP 25 + HDPE 75		
14	PP 70 + HDPE 25	5 wt% MAHDPE	
15	PP 50 + HDPE 45		
16	PP 25 + HDPE 70		

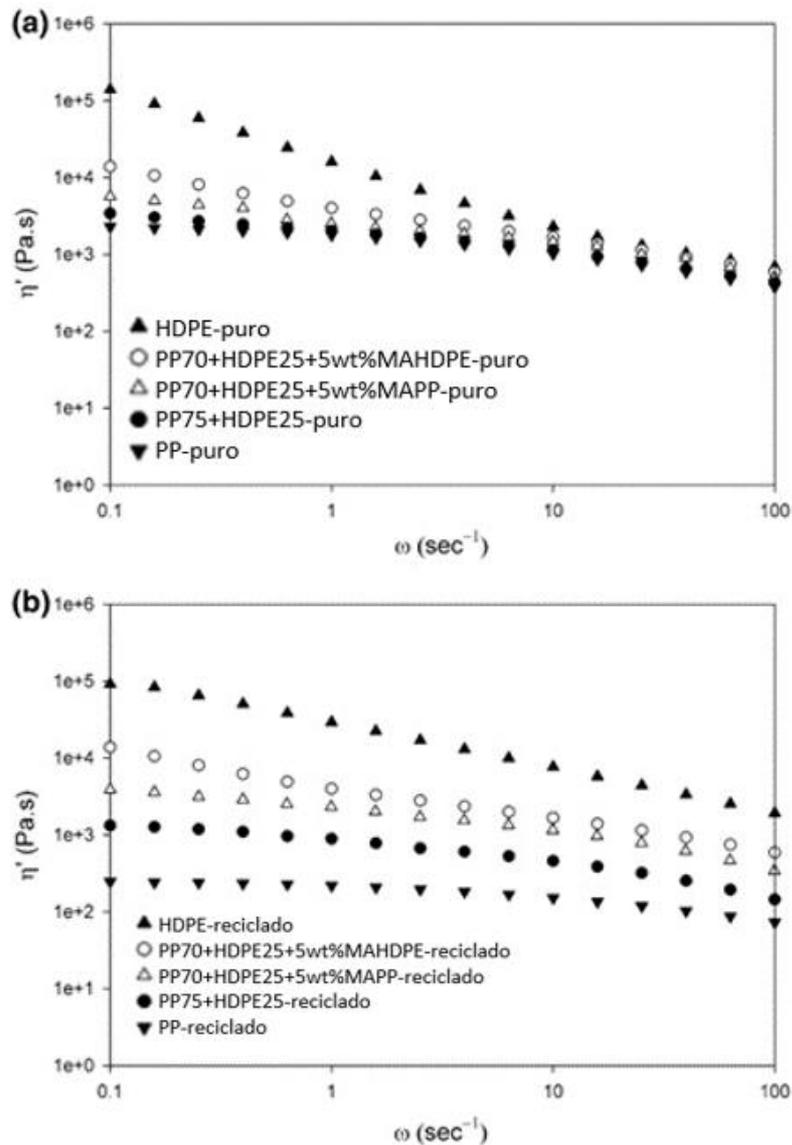


Figura 7: Curvas de viscosidade complexa (η') versus frequência (ω) para HDPE, PP e respectivas misturas compatibilizadas (5% em peso MAHDPE, 5% em peso MAPP) e não compatibilizadas (PP75 + HDPE25). (a) puro e (b) reciclado.

C. Aumnate et al. prepararam misturas, através de uma extrusora duplo fuso, de PP/HDPE e PP/LDPE reciclados com as seguintes proporções em peso 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100. As peças para caracterização foram obtidas por moldação por injeção. A matéria-prima reciclada utilizada é resultado de resíduos industriais. Focando apenas na parte que se refere à mistura de PP/HDPE, C. Aumnate et al. verificaram que as temperaturas de cristalização se sobrepuseram, proporcionando o aumento da taxa de cristalização, e que quanto maior o teor de HDPE na mistura, menor era o tamanho das estruturas esferulíticas. C. Aumnate et al. apuraram que, com um teor de 75% de HDPE na mistura, houve uma melhoria nas propriedades mecânicas, apesar da tensão de rotura e do módulo de elasticidade serem menores [8].

S. Hubo et al. utilizaram três materiais no seu estudo: duas poliolefinas mistas pós-consumo (PP+HDPE, designada por pós-consumo (P.C.) 1 e PP+HDPE+LDPE, designada por P.C.2) e PP reciclado proveniente de resíduos industriais. As misturas foram feitas pela adição de PP reciclado às poliolefinas mistas pós-consumo em etapas de 10% até aos 50%. As peças foram obtidas através de moldação por injeção. S. Hubo et al. obtiveram uma ligeira diminuição da massa volúmica com o aumento do teor de PP reciclado na mistura e uma grande variação nos valores do MFI, não sendo possível tirar conclusões. A resistência à tração aumentou com o aumento do teor de PP reciclado. O módulo de elasticidade tem um crescimento, acompanhado pelo aumento de PP reciclado na mistura com P.C.2, mas decresce na mistura com P.C.1. Só nos 50% de PP reciclado na mistura é que, o módulo de elasticidade, volta ao valor superior, que apresentava na inexistência de PP reciclado. Por fim, a resistência ao impacto surge com uma tendência crescente na mistura PP reciclado com P.C.1 e com uma variação irregular na mistura PP reciclado com P.C.2 [6].

Em suma, as misturas de materiais virgens, virgens e reciclados e reciclados podem originar efeitos positivos e negativos nas propriedades gerais da mistura. Contudo, existem misturas que podem maximizar certas propriedades, originando produtos com propriedades melhores, relativamente às que eram apresentadas enquanto produtos de um só material virgem ou reciclado. A incorporação de material reciclado, em comparação com produtos de materiais virgens, por vezes, pode não ter um efeito muito grande nas propriedades, contudo existem exceções, tornando pouco previsível as propriedades que uma dada mistura apresentará. [6]–[8], [26], [27].

3. COMPONENTE EXPERIMENTAL

3.1 Matérias-Primas

Neste projeto foram utilizadas três matérias-primas. Nos Anexos I, II e III estão as fichas técnicas de cada uma.

Um dos materiais é o polietileno de alta densidade tipicamente usado em processos de extrusão sopro. Este é designado por HHM 5502BN Polyethylene e foi produzido, em grânulos, pela empresa Marlex®. Esta matéria-prima é usada em aplicações como caixas de gelo e refrigeradoras, recipientes químicos domésticos e industriais e embalagens alimentares e farmacêuticas. Caracteriza-se como sendo um material com excelente rigidez, muito boa processabilidade, elevada durabilidade e capacidade para ser reciclado. Apresenta uma massa volúmica de $0,955 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fluidez de $0,35 \text{ g/10 min}$ a 190°C com um peso de $2,16 \text{ kg}$. Devido às suas aplicações no âmbito da saúde, esta matéria-prima atende às especificações da FDA (Food and Drug Administration). No âmbito desta dissertação, este material será designado por HDPE-s.

Outra das matérias-primas utilizadas foi um polietileno de alta densidade apropriado para o processo de moldação por injeção, designado por HDPE PCG863 e produzido, em grânulos, pela empresa SABIC®. Esta matéria-prima destina-se à produção de embalagens e tampas para fins médicos. Também se caracteriza pela facilidade em ser processada. Apresenta uma massa volúmica de $0,963 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fluidez de 8 g/10 min a 190°C com um peso de $2,16 \text{ kg}$. Para além disto, e por ser utilizado em fins medicinais, este material cumpre as normas relevantes da Farmacopeia Europeia e da Farmacopeia dos Estados Unidos. No âmbito desta dissertação, este material será referido como HDPE-i.

Na última fase do trabalho utilizou-se um polipropileno típico para o processo de moldação por injeção. Este designa-se por ISPLEN PP080G2M e foi produzido, em grânulos, pela empresa Repsol. Esta matéria-prima é altamente utilizada na produção de recipientes para alimentos e embalagens rígidas, frascos de vácuo e cosméticos e mobiliário de jardim e doméstico. Apresenta uma massa volúmica de $0,905 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fluidez de 20 g/10 min a 230°C com um peso de $2,16 \text{ kg}$. Por causa das suas aplicações no ramo alimentar, este material cumpre as Diretivas Europeias relativas a materiais que contactam com alimentos. No âmbito desta dissertação, este material será designado por PP-i.

3.2 Misturas de Matérias-Primas

Para a mistura das matérias-primas utilizou-se um recipiente fechado, o qual sofreu ciclos oscilatórios e rotativos durante cinco minutos, para promover a mistura mecânica dos grânulos de polímeros. A mistura foi efetuada com grânulos a seco e à temperatura ambiente. Os materiais foram pesados de acordo com as proporções indicadas na Tabela 8 e colocados no recipiente antes de proceder à sua mistura mecânica. Foram preparados os seguintes pares de misturas: HDPE-S/ HDPE-i e HDPE-s/PP-i. Para cada par foi decidido efetuar seis composições, ou seja, de 0% a 100% dos componentes, em etapas de 20%. Na Tabela 8 estão descritos os componentes das misturas e as respectivas proporções.

Tabela 8: Misturas de matérias-primas e respectivas proporções.

Componente 1	Proporção do Componente 1	Componente 2	Proporção do Componente 2
HDPE-s	0%	HDPE-i	100%
		PP-i	100%
	20%	HDPE-i	80%
		PP-i	80%
	40%	HDPE-i	60%
		PP-i	60%
	60%	HDPE-i	40%
		PP-i	40%
	80%	HDPE-i	20%
		PP-i	20%
	100%	HDPE-i	0%
		PP-i	0%

3.3 Processamento

Para a produção de peças utilizou-se a máquina de moldação por injeção BOY 22A presente no Departamento de Engenharia de Polímeros na Universidade do Minho, representada na Figura 8.

O molde utilizado é um molde em aço de duas placas. O sistema de arrefecimento deste molde recorre a água para circular nos canais de arrefecimento do mesmo. O sistema de alimentação é um sistema de canais frios. Na Figura 9 é possível visualizar o molde utilizado, bem como as respetivas cavidade e bucha.

Numa primeira fase do trabalho foram processados os provetes com a mistura das matérias-primas efetuadas. Esta foi considerada a matéria-prima virgem. Posteriormente, parte da matéria-prima virgem processada foi granulada para obter matéria-prima reciclada. Depois de efetuadas as misturas de matéria-prima reciclada, sendo esta sujeita a um novo ciclo de processamento para obter peças provenientes de matéria-prima reciclada. A granulação dos provetes foi efetuada num granulador Grindo presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho e representado na Figura 10.



Figura 8: Máquina de Moldação por Injeção BOY 22A.

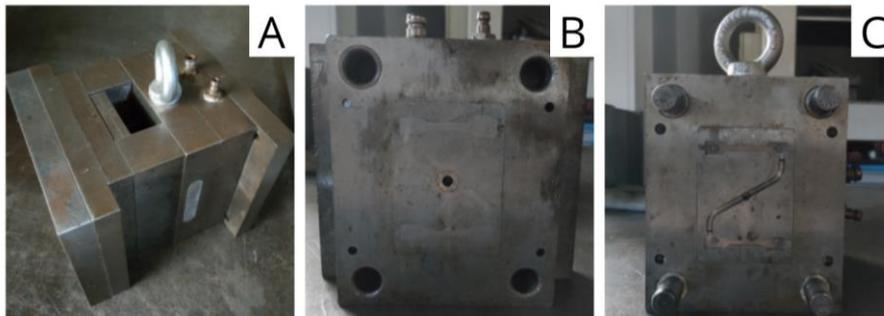


Figura 9: Molde – (A) Completo, (B) Cavidade e (C) Bucha.



Figura 10: Granulador Grindo.

3.4 Condições de Processamento

As condições de processamento utilizadas na mistura HDPE-s/ HDPE-i e HDPE-s/ PP-i são diferentes, sendo as mesmas apresentadas na Tabela 9. Ambos os materiais, virgens ou reciclados, foram processados nas mesmas condições de processamento.

Tabela 9: Condições de Processamento.

Condições de Processamento	Misturas	
	HDPE-s/ HDPE-i	HDPE-s/ PP-i
Velocidade de Injeção (cm ³ /s)	5	35
Pressão de Injeção (bar)	1000	1000
2ª Pressão (bar)	400	250
Tempo de 2ª Pressão (s)	6	6
Tempo de Arrefecimento (s)	20	20
Contrapressão (bar)	90	90
Velocidade de Rotação do Fuso (mm/mm)	240	200
Curso de Dosagem (cm ³)	7,70	7,50
Almofada (cm ³)	2,25	3
Temperatura do Molde (°C)	20	40
Temperatura do Cilindro (Zona 1) (°C)	205	215
Temperatura do Cilindro (Zona 2) (°C)	210	220
Temperatura do Cilindro (Zona 3) (°C)	220	230
Temperatura do Cilindro (Zona 4) (°C)	220	230
Temperatura do Bico de Injeção (°C)	220	230

3.5 Técnicas de Caracterização

As peças, depois de terem sido produzidas por moldação por injeção, foram caracterizadas quanto às suas propriedades reológicas, térmicas, morfológicas e mecânicas. De seguida descrevem-se as condições de ensaios utilizadas.

3.5.1 Índice de Fluidez (MFI)

O MFI caracteriza a matéria-prima quanto ao escoamento do fundido. Realizou-se a medição do MFI, segundo a norma ASTM D 1238 – 04c, no equipamento Serial N°3/ 2606 (DAVENSTEST LTD). As misturas HDPE-s/ HDPE-i foram ensaiadas a 190°C e as misturas HDPE-s/ PP-i foram realizadas a 230°C. Em ambas as medições, utilizou-se um peso de 2,16 kg. Por cada mistura foram retiradas 5 amostras.

3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O DSC foi realizado para avaliar as características térmicas da mistura, nomeadamente, temperatura de fusão e também entalpia de fusão, com vista à determinação do grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade do HDPE (χ_{HDPE}), no caso das misturas HDPE-s/ HDPE-i, foi calculado segundo a Equação 3, que corresponde ao quociente entre a entalpia de fusão do HDPE ($\Delta H_{f,HDPE}$) recolhida através da curva de DSC e a entalpia de fusão do HDPE puro 100% cristalino ($\Delta H_{f,HDPE}^0$), cujo valor é de 295,8 J/g [8].

$$\chi_{HDPE} = \left(\frac{\Delta H_{f,HDPE}}{\Delta H_{f,HDPE}^0} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

O grau de cristalinidade, no caso das misturas HDPE-s/ PP-i, foi calculado segundo as Equações 3 a 6. As Equações 3 e 4 foram consideradas para o cálculo do grau de cristalinidade do HDPE (χ_{HDPE}) e do PP (χ_{PP}); as Equações 5 e 6 foram utilizadas para as suas misturas. A entalpia de fusão do PP puro 100% cristalino ($\Delta H_{f,PP}^0$) tem o valor de 205 J/g [28].

$$\chi_{PP} = \left(\frac{\Delta H_{f,PP}}{\Delta H_{f,PP}^0} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

$$\Delta H_{f,HDPE} = \frac{\Delta h_{f,HDPE}}{(1-x) \times w} \quad (\text{Equação 5})$$

$$\Delta H_{f,PP} = \frac{\Delta h_{f,PP}}{x \times w} \quad (\text{Equação 6})$$

$\Delta H_{f,PP}$ é a entalpia de fusão do PP, $\Delta h_{m,HDPE}$ e $\Delta h_{m,PP}$ são as entalpias de fusão do HDPE e do PP, respetivamente, obtidas pela integração de cada um dos picos de fusão na curva de DSC. x e w são o teor de PP-i na mistura e a massa da amostra colocada para o ensaio de DSC [29]. Os ensaios foram realizados no equipamento DSC 200 F3 Maia da Netzsch. Foram efetuados três ensaios diferentes para cada tipo de mistura. A massa das amostras de polímero, colocadas dentro de uma cápsula de alumínio, estava compreendida entre 4 e 6 mg. As cápsulas foram fechadas através de uma prensa manual e foi efetuado um furo em cada tampa. Estas foram colocadas, juntamente com uma cápsula vazia de referência,

no equipamento, sendo adotado o seguinte programa para a realização do ensaio. Primeiramente, no caso das misturas de HDPE-s/ HDPE-i utilizou-se uma rampa de aquecimento entre 30°C e 180°C a uma velocidade de 10°C/min. Seguiu-se um arrefecimento à mesma velocidade e, por fim, um segundo aquecimento, nas condições anteriores. Relativamente às misturas de HDPE-s/ PP-i, utilizou-se uma rampa de aquecimento entre 30°C e 200°C a uma velocidade de 10°C/min. Quanto ao arrefecimento, foi realizado a uma velocidade de 20°C/min, seguindo-se novamente um segundo aquecimento nas mesmas condições anteriores. Em todos os ensaios utilizou-se azoto como gás de purga.

3.5.3 Microscopia

O recurso à microscopia ótica de luz polarizada tem o objetivo de observar o tipo de morfologia apresentada pelos provetes e perceber a homogeneidade na estrutura morfológica das misturas. Na preparação das amostras, recorrendo-se a um micrótopo, Micrótopo Leica EM UC6, e usou-se uma faca de aço para realizar os cortes longitudinais de cerca de 10 µm de espessura em amostras dos provetes injetados. Depois do corte, as amostras foram colocadas entre uma lâmina e uma lamela e embebidas em bálsamo do Canadá. As amostras foram observadas no Microscópio Ótico Leica DM 2500 P, em modo de transmissão com luz polarizada, observando-se as amostras com diferentes aplicações. As imagens foram analisadas com o software Leica Application Suit. Todos os equipamentos estão localizados no Laboratório de Microscopia no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

Para obter mais informação quanto à morfologia dos provetes e compreender o estado das diversas misturas efetuadas, recorreu-se a ensaios de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Estes foram realizados no laboratório de serviços de caracterização de materiais (SEMAT) da Universidade do Minho. O equipamento utilizado foi o microscópio de alta resolução NanoSEM – FEI Nova 200. As amostras foram fraturadas criogenicamente, após terem sido arrefecidas em azoto líquido. De seguida estas foram revestidas com Au-Pd (ouro-paládio) com cerca de 20 nm de espessura para tornar cada amostra eletricamente condutora. As imagens foram adquiridas recorrendo a uma voltagem de 5 kV.

3.5.4 Ensaio de Tração e Tração-Impacto

Para a caracterização mecânica dos provetes foram realizados dois tipos de ensaios, nomeadamente tração e tração-impacto.

Os ensaios de tração das misturas HDPE-s/ HDPE-i foram realizados no Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP), segundo a norma ISO 527-1 a 23°C, numa máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu AG-X. Os ensaios de tração das misturas HDPE-s/ PP-i foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, segundo a norma ASTM D882 à temperatura ambiente, 23°C, na máquina de ensaios universal Instron 5969, com uma célula de carga de 50 kN. O ensaio decorreu à velocidade de 1 mm/min, no caso das misturas de HDPE-s/ HDPE-i, e a 20 mm/min, no caso das misturas de HDPE-s/ PP-i. A distância entre amarras, ou seja, o comprimento inicial do provete (l_0), no caso das misturas de HDPE-s/ HDPE-i, foi de 10 mm e, no caso das misturas HDPE-s/ PP-i, foi de 32,56 mm. A tensão e deformação de cedência, a tensão e deformação de rotura e o módulo de Young foram obtidos através das curvas de tensão-deformação obtidas em cada ensaio. Para cada condição foram testados sete provetes.

Os ensaios de tração-impacto decorreram no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho no equipamento Pêndulo de Impacto CEAST 6545 à temperatura ambiente, 23°C, segundo a norma ASTM D1822. Este ensaio inicia pela correta colocação do provete de tração no equipamento. De seguida, o pêndulo é largado com uma determinada energia, e com uma velocidade constante, e impacta o provete através de um esforço de tração, a uma taxa de deformação constante. A energia com que o pêndulo impactou os provetes nos ensaios realizados foi de 7,5 J. A correção em vazio apresentou o valor de 0,15 J. Depois de obtida a energia absorvida pelo provete, é possível determinar a energia que o provete absorve por metro quadrado. Ao resultado das medições nos provetes foi sempre subtraído o valor da correção em vazio [28]. Foram efetuados dez ensaios para cada mistura.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Misturas de HDPE-s e HDPE-i

Nesta secção do trabalho é efetuado o estudo da mistura de dois HDPE com características diferentes em termos reológicos, por se tratarem de polímeros adaptados a processos de transformação diferentes, nomeadamente o processo de moldação por injeção, cuja fluidez do material deve ser elevada, e o processo de extrusão-sopro, cuja fluidez deve ser mais baixa. É feita também a comparação entre o material virgem e reciclado, que neste caso se considera ter tido mais um ciclo de processamento quando comparado com o material virgem.

4.1.1 Caracterização dos Materiais e Misturas

A Figura 11 mostra a variação do índice de fluidez com o aumento do teor de HDPE-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i (materiais obtidos a partir de provetes injetados). As matérias-primas apresentam índices de fluidez muito díspares, $0,35 \text{ g}/10 \text{ min}$ (HDPE-s) e $8 \text{ g}/10 \text{ min}$ (HDPE-i) (190°C ; 2,16 kg), segundo a ficha técnica. No gráfico é possível observar que, com aumento do teor de HDPE-i, o MFI aumenta. M. Sánchez-Soto et al., no estudo das propriedades de resíduos de HDPE, concluiu que, a incorporação de HDPE típico do processo de transformação de sopro, numa mistura de HDPE (moldação por injeção), o valor do MFI diminuiu, tal como o que acontece na Figura 11 [28]. Relativamente à ligeira diferença de valores entre a curva de material virgem e a curva de material reciclado, as misturas de material reciclado em comparação com as misturas de material virgem resultam numa perda máxima de 11%. Tal diferença é mais evidente a partir dos 60% de HDPE-i. P. Oblak et al., no seu estudo, concluíram que o MFI do HDPE diminui. Contudo, também verificaram que o MFI pode aumentar ou manter-se, mas para números de ciclos de reprocessamento maiores [30]. Na Figura 11 estão ainda apresentadas as tendências que melhor aproximação têm aos pontos experimentais, sendo estas regidas pelas Equações 7 e 8.

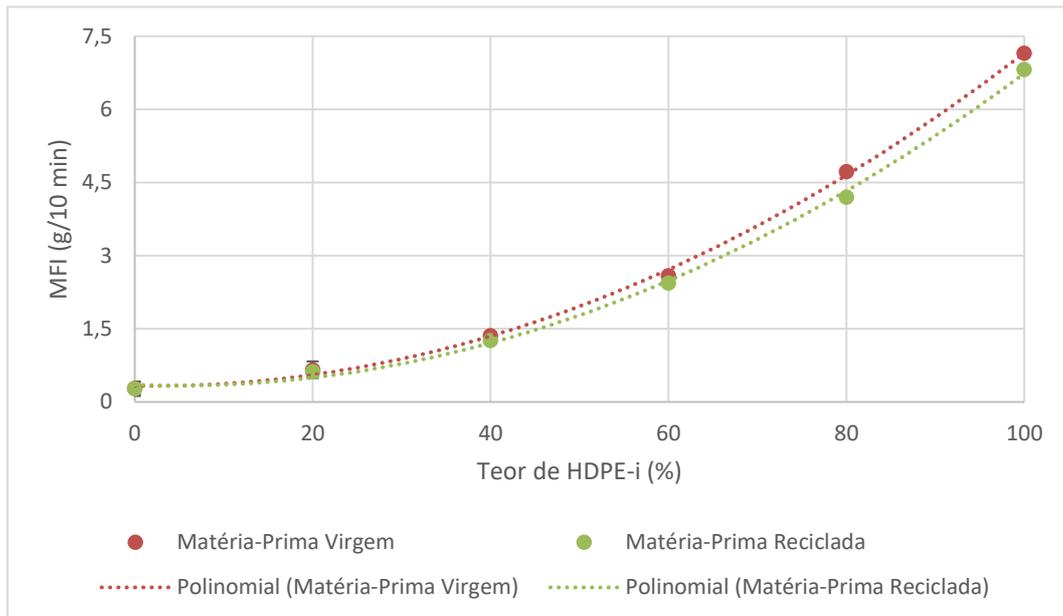


Figura 11: Variação do MFI (experimental e lei logarítmica) com o aumento do teor de HDPE-i.

$$MFI_{virgem} = 0,0007x^2 - 0,0031x + 0,3325 \quad (\text{Equação 7})$$

$$MFI_{reciclado} = 0,0007x^2 - 0,0069x + 0,3532 \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo x o teor de HDPE-i, entre 0 e 1.

A Figura 12 e a Figura 13 apresentam as curvas de DSC correspondentes ao segundo varrimento em aquecimento para as diferentes misturas de matéria-prima virgem e reciclada de HDPE-s com HDPE-i, respetivamente. Note-se que foi considerado o segundo varrimento em DSC para eliminar o historial de processamento induzido na amostra pelo processo de moldação por injeção. É possível verificar que existe apenas um pico em cada curva, sempre na mesma gama de temperaturas, entre os 133°C e os 137°C. Este facto é esperado por se tratar da mistura do mesmo tipo de matéria-prima, HDPE. Algumas curvas aparentam ter um pico seguido de um ombro. Isto indica que existe a tendência para a formação de duas populações cristalinas, uma ligeiramente mais bem formada ou de maiores dimensões que a outra, induzindo a sua fusão em gamas de temperaturas ligeiramente diferentes. No caso do HDPE-i é exibida uma curva com um pico sem ombro, havendo uma população de estruturas cristalinas que funde homogeneamente na gama indicada. Quando se misturam os dois materiais, o ombro vai atenuando até que deixa de existir nos 100% de HDPE-i. A largura do pico também afere a existência de esferulites de várias dimensões. As curvas de DSC obtidas diretamente do software estão no Anexo IV. Salienta-se ainda que não se notam diferenças aparentes nas curvas obtidas para os materiais virgens e reciclados.

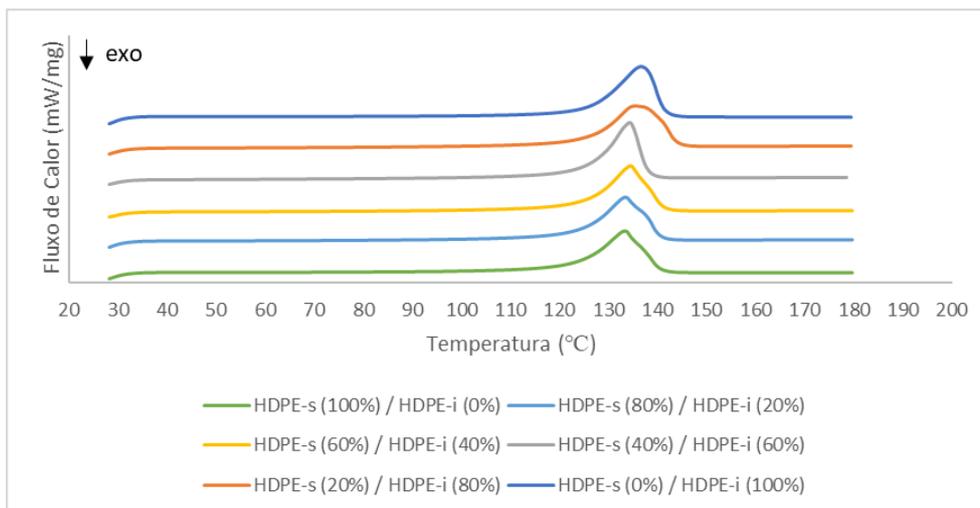


Figura 12: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas virgens de HDPE-s/ HDPE-i.

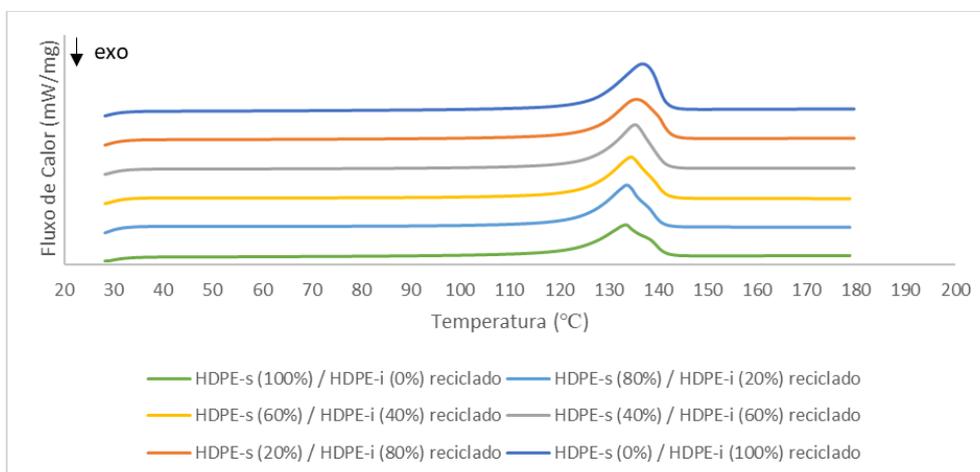


Figura 13: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.

Relativamente às propriedades das misturas, a Figura 14 mostra a influência do teor de HDPE-i na temperatura de fusão, correspondente ao pico de fusão das misturas de HDPE-s com HDPE-i. Existe uma tendência linear ligeiramente crescente. Os dois componentes da mistura são polietilenos de alta densidade e, por isso, não se diferenciam muito na temperatura de fusão, uma vez que são polímeros com a mesma origem. Tal como acontece no estudo de M. Sánchez-Soto et al., a mistura de polietilenos de alta densidade diferentes não influencia a temperatura de fusão [28]. A temperatura de fusão é afetada na mistura de polímeros ou compostos compatíveis de origem diferente, com temperaturas de fusão diferentes, tal como acontece no estudo de M. W. Spencer et al. e no estudo de L. Zhu et al. [31][32]. Quanto à utilização de matéria-prima reciclada, é visível que não existem diferenças em relação às misturas de matéria-prima virgem. Desta forma, conclui-se que o acréscimo de

mais um ciclo de processamento às misturas, não afeta a temperatura de fusão, tal como acontece no estudo de M. Sánchez-Soto et al. [28].

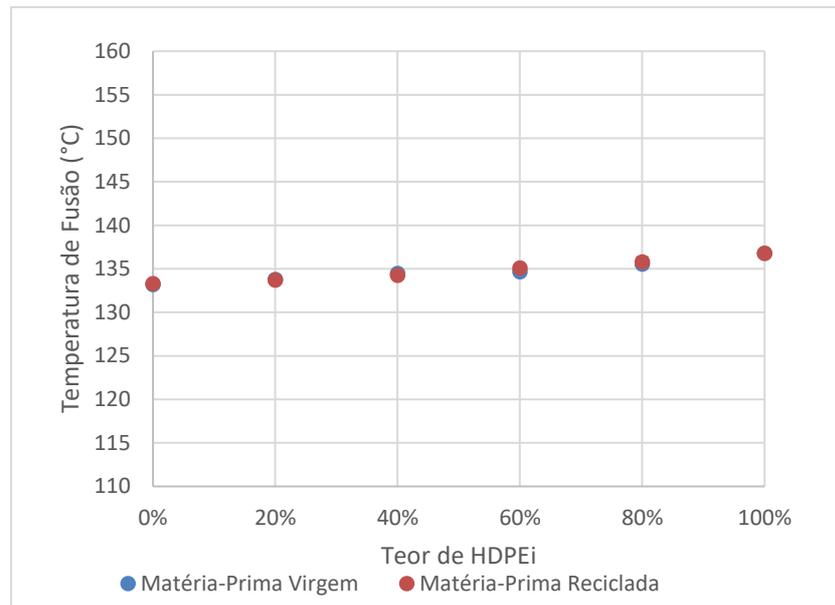


Figura 14: Temperatura de fusão em função do teor de HDPE-i na mistura de HDPE-s/HDPE-i. (Segundo Varrimento em Aquecimento).

A Figura 15 mostra a influência do teor de HDPE-i no grau de cristalinidade das misturas de HDPE-s/HDPE-i. É possível observar um ligeiro aumento no valor do grau de cristalinidade com o aumento do HDPE-i. No estudo de M. Sánchez-Soto et al., também existe uma tendência crescente do grau de cristalinidade em misturas de matéria-prima virgem e matéria-prima reciclada [28]. O HDPE-s cristaliza até 67% e o HDPE-i cristaliza até 75%. O grau de cristalinidade das misturas segue a lei de misturas, segundo a Equação 9. As misturas de matéria-prima reciclada apresentam valores semelhantes aos das misturas de matéria-prima virgem.

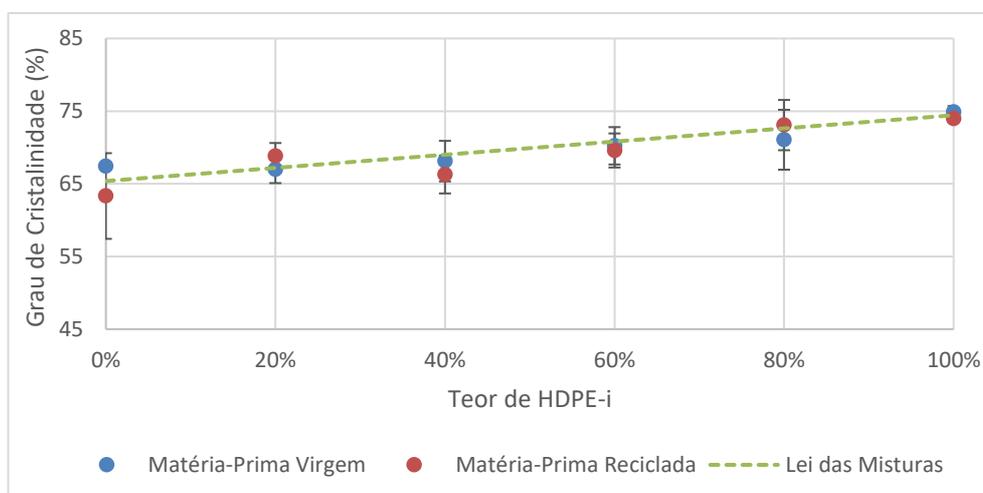


Figura 15: Grau de cristalinidade em função do teor de HDPE-i nas misturas de HDPE-s/HDPE-i (Segundo Varrimento em Aquecimento).

$$\chi = 9,06t + 65,38 \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo χ o grau de cristalinidade e t o teor de HDPE-i nas misturas, entre 0 e 1.

Em sumário dos resultados obtidos em relação à matéria-prima, evidencia-se a diferença de índices de fluidez do HDPE-s e do HDPE-i e a sua tendência, seguindo a lei logarítmica, pelo que, com o aumento do teor de HDPE-i, o MFI aumenta. O HDPE-s tem um MFI muito mais baixo para ter uma resistência do fundido adequada ao processo de extrusão-sopro, que por isso, se manifesta também numa percentagem de cristalinidade mais baixa, porque a mobilidade molecular é mais dificultada, enquanto o HDPE-i tem um MFI mais elevado para facilitar a injeção do material nos canais de alimentação e cavidade do molde, para a produção da peça. Este material apresenta uma capacidade de cristalização muito mais elevada, até 75%. As curvas, obtidas nos ensaios de DSC, apresentam apenas um pico de fusão na mesma gama de temperaturas. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade aumentam ligeiramente. Em geral, existe uma perda geral pouco significativa de propriedades com o aumento de um ciclo de processamento no material.

4.1.2 Caracterização Morfológica e Mecânica ao Produto Injetado

A Figura 16 ilustra três provetes exemplo, de misturas de HDPE-s/HDPE-i, com as respetivas dimensões.

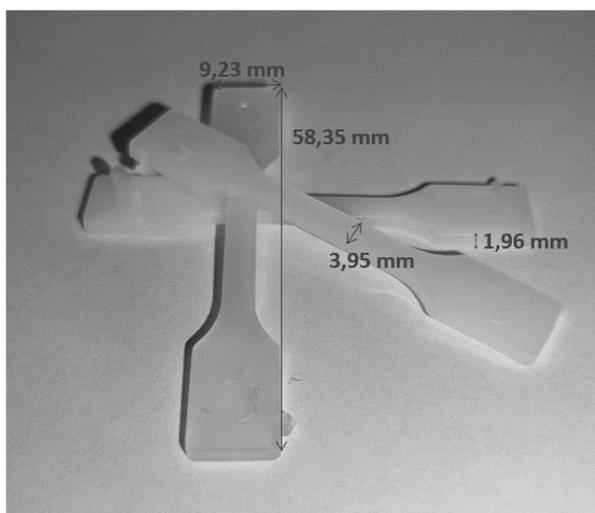
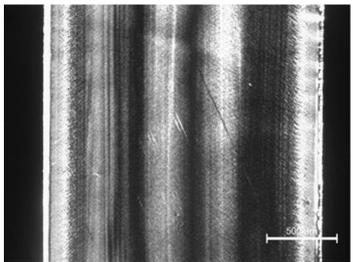
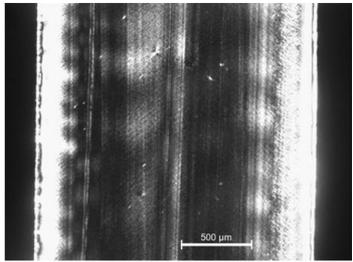
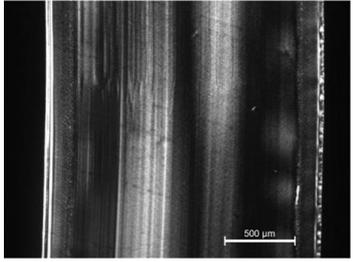
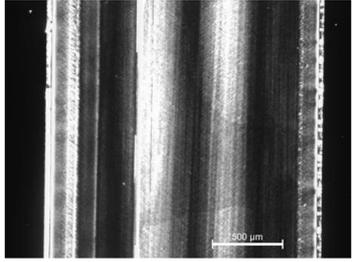
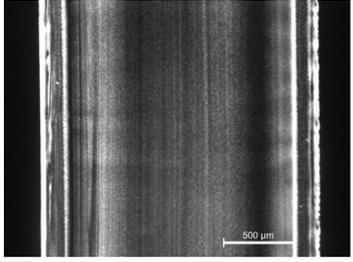
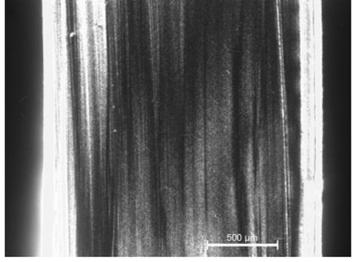
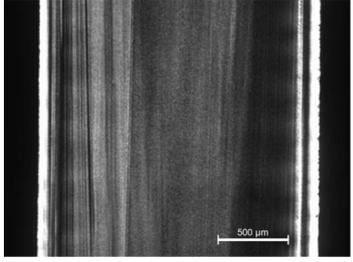
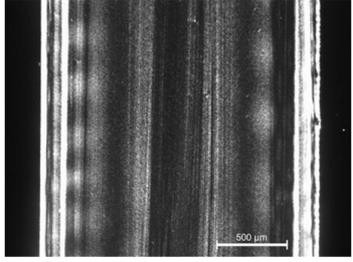
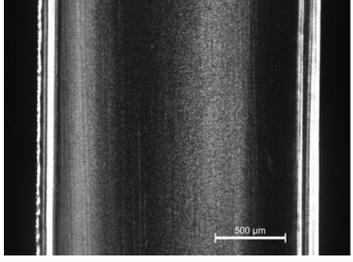
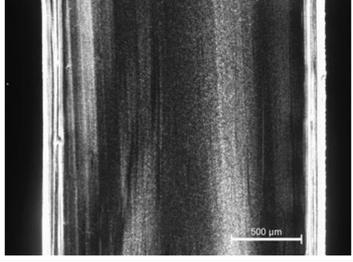
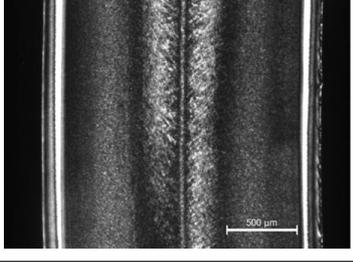
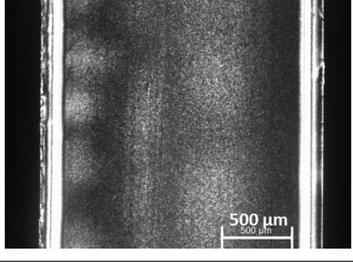


Figura 16: Exemplos de provetes produzidos com misturas de HDPE-s e HDPE-i e respetivas dimensões.

Na Tabela 10 e nos Anexos VI e VII é possível visualizar imagens obtidas por microscopia ótica de luz polarizada. Eventuais riscos nas imagens devem ser ignorados, pois resultam da preparação da amostra. Através da observação da Tabela 10 verifica-se a estrutura típica casca-núcleo do processo moldação por injeção. A estrutura morfológica fica mais bem

definida com o aumento do teor de HDPE-i e esferulites aparentemente maiores. O facto de o HDPE-s não ser típico do processo de moldação por injeção, ou seja, a viscosidade ser muito diferente daquela que devia ser utilizada no processo, pode alterar ligeiramente a morfologia final da peça. Na zona do núcleo, a estrutura é esferulítica e bastante homogénea, sendo o tamanho das esferulites muito reduzido. A casca e a subcasca são visíveis na maioria dos casos e varia mediante a composição da mistura, sendo a casca e subcasca aparentemente mais finas para o HDPE-s em comparação com o HDPE-i. As misturas de matéria-prima virgem apresentam uma casca mais pequena em comparação com as misturas de matéria-prima reciclada. Contudo, não existe diferença significativa na morfologia das peças obtidas com material virgem ou reciclado.

Tabela 10: Fotomicrografia (luz polarizada) das amostras de misturas virgens e recicladas HDPE-s/ HDPE-i (4x0.55).

Misturas HDPE-s / HDPE-i	Virgens	Recicladas
100/0		
80/20		
60/40		
40/60		
20/80		
0/100		

Na Figura 17 visualiza-se a influência do teor de HDPE-i no grau de cristalinidade. Em todas as misturas, em termos médios, o grau de cristalinidade ronda os 60% e os 70%, não dependendo da origem da matéria-prima, virgem ou reciclada. Estes valores são ligeiramente inferiores aos reportados na Figura 15, como consequência das condições termomecânicas envolvidas no processo de injeção, que condicionam a cristalização do polímero.

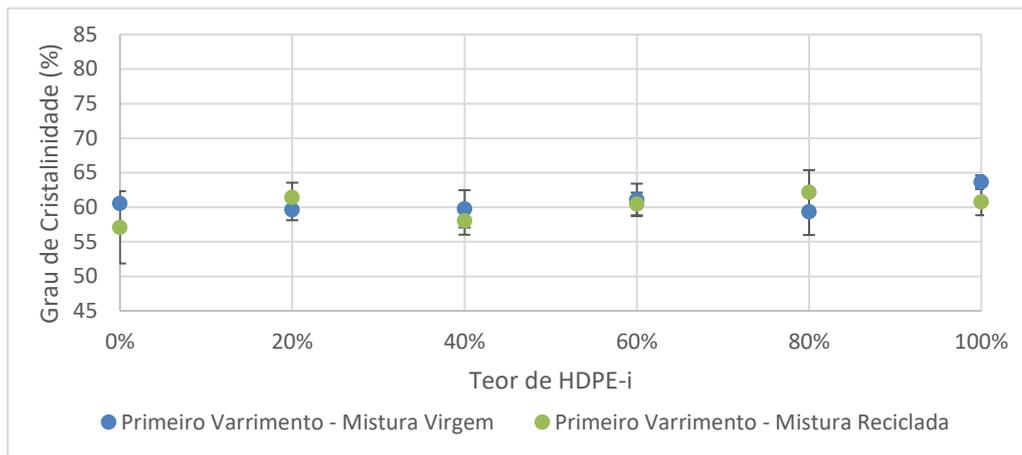
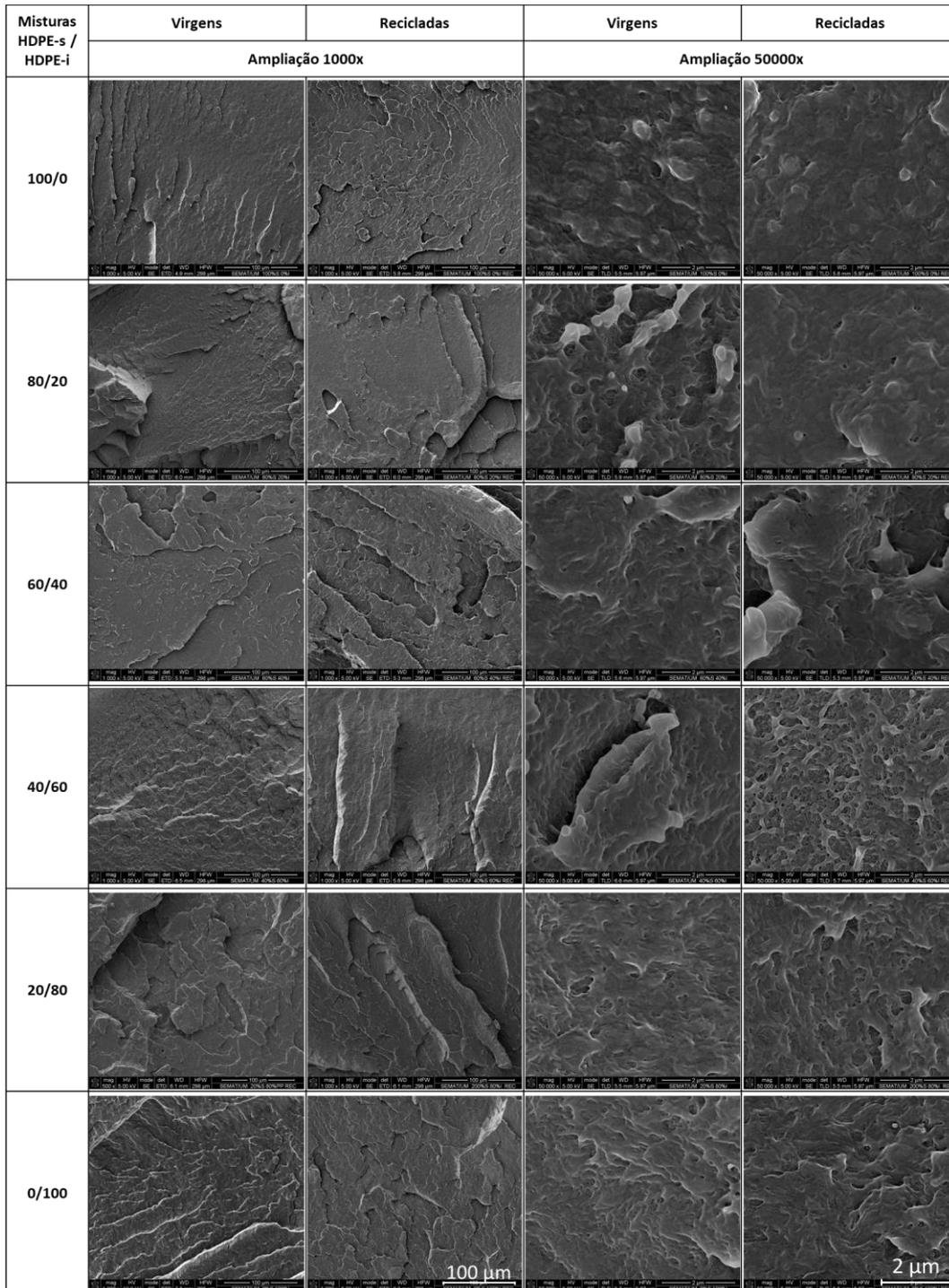


Figura 17: Grau de cristalinidade em função do teor de HDPE-i nas misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.

Na Tabela 11 é possível observar as imagens recolhidas por SEM, relativamente às misturas HDPE-s/ HDPE-i de matéria-prima virgem e reciclada. Através da visualização das imagens verifica-se que não há a formação de fases distintas quando se misturam os materiais, verificando-se uma boa compatibilidade entre os mesmos. L. Zhu et al. e R. K. Scalicea obtiveram o mesmo tipo de resultados [5] [31]. A superfície de fratura observada por SEM (vista em maior ampliação) é diferente para o HDPE-s e o HDPE-i, sendo mantida idêntica para composições em que a incorporação seja até 20% (de qualquer um dos materiais). A transição do comportamento da fratura de um material para o outro parece dar-se para composições de 40/60 HDPE-s/ HDPE-i, onde há o aparecimento de uma estrutura rendilhada, distinta das outras composições, e a partir daí, torna-se idêntica à fratura do HDPE-i. Para composições ricas em HDPE-s, a estrutura caracteriza-se por apresentar alguns domínios esféricos, que não são visíveis para composições ricas em HDPE-i. Relativamente às misturas de matéria-prima virgem em comparação com as misturas de matéria-prima reciclada, não são visíveis diferenças significativas. Deve-se referir que, possíveis fendas nas superfícies das fraturas foram originadas pelo varrimento de eletrões que foi incidido durante a experiência.

Tabela 11: Imagens obtidas por SEM para as misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.



Na Figura 18 estão representadas as curvas tensão-deformação relativas às misturas HDPE-s/ HDPE-i, bem como imagens dos provetes tracionados. As duas matérias-primas são dúcteis e diferenciam-se, principalmente, no alongamento a que resistem. O HDPE-s alonga até 36% e o HDPE-i alonga até 940%. Através da observação das curvas constata-se que existem grandes diferenças no comportamento mecânico, apesar das duas matérias-primas

serem dúcteis. De facto, a incorporação de HDPE-i nas misturas com HDPE-s proporciona uma mudança no seu comportamento. Com o aumento do teor de HDPE-i nas misturas de HDPE-s/ HDPE-i, existe uma tendência para aumentar a tenacidade do material. Nos provetes tracionados existe uma diferença significativa na mistura HDPE-s (60%) / HDPE-i (40%) virgem e reciclada, sendo visível pelas imagens dos provetes e curvas tensão-deformação

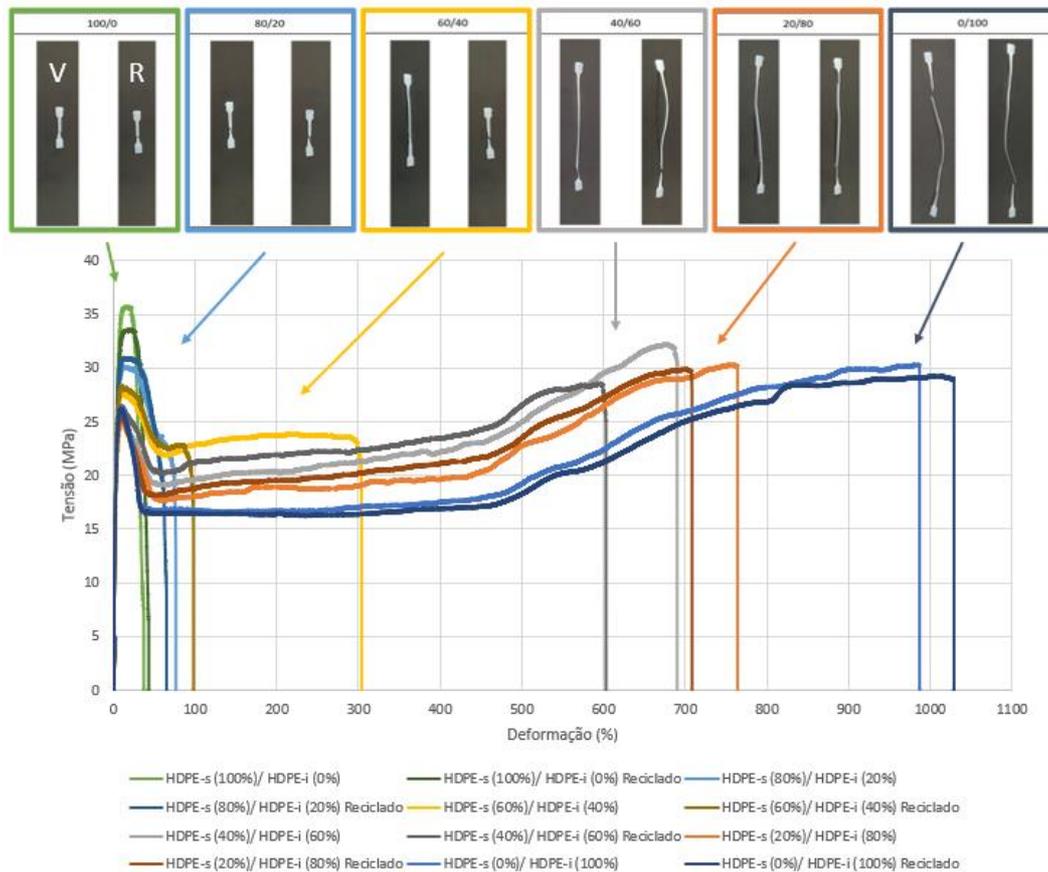


Figura 18: Curvas tensão-deformação relativo a misturas de HDPE-s com HDPE-i de matéria-prima virgem (V) e de matéria-prima reciclada (R) e respetivos provetes tracionados.

As propriedades recolhidas a partir das curvas tensão-deformação podem ser observadas na Figura 19 e na Tabela 12. A Figura 19 apresenta a variação do módulo de Young em função do teor de HDPE-i nas misturas de HDPE-s/ HDPE-i. O módulo de Young é semelhante nos dois materiais e apresenta um comportamento muito semelhante entre matérias-primas virgens e recicladas, a partir dos 40%, inclusive, de teor de HDPE-i (indicado pela seta verde). Até aos 40%, as misturas de matéria-prima reciclada são mais rígidas. Apenas nos 0% e nos 20% de HDPE-i existe uma maior diferença entre matérias-primas virgens e recicladas. Tal como no estudo de P. Oblak et al., a existência de mais um ciclo tem pouca influência nas propriedades da mistura [30]. Uma vez que os dois polímeros apresentam módulos de Young semelhantes, é normal que seja idêntico na sua mistura.

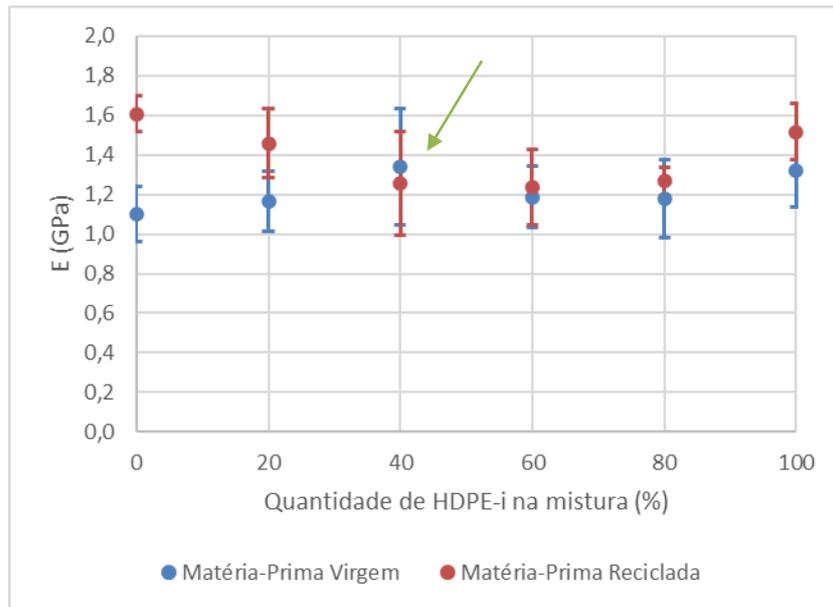


Figura 19: Módulo de Young em função do teor de HDPE-i nas misturas HDPE-s/ HDPE-i.

Na Tabela 12 apresentam-se as propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração, nomeadamente a tensão de cedência (σ_c) e de rotura (σ_r) e a deformação de cedência (ε_c) e de rotura (ε_r) para misturas de HDPE-s/ HDPE-i.

A variação da tensão de cedência em função do teor de HDPE-i, imagem A, evidencia que o HDPE-s tem uma maior tensão de cedência que o HDPE-i. Assim sendo, com a incorporação de HDPE-i nas misturas, a tensão de cedência tende a diminuir. Relativamente à comparação entre as misturas de matéria-prima virgem e as misturas de matéria-prima reciclada, existem diferenças mínimas entre os valores, 5%.

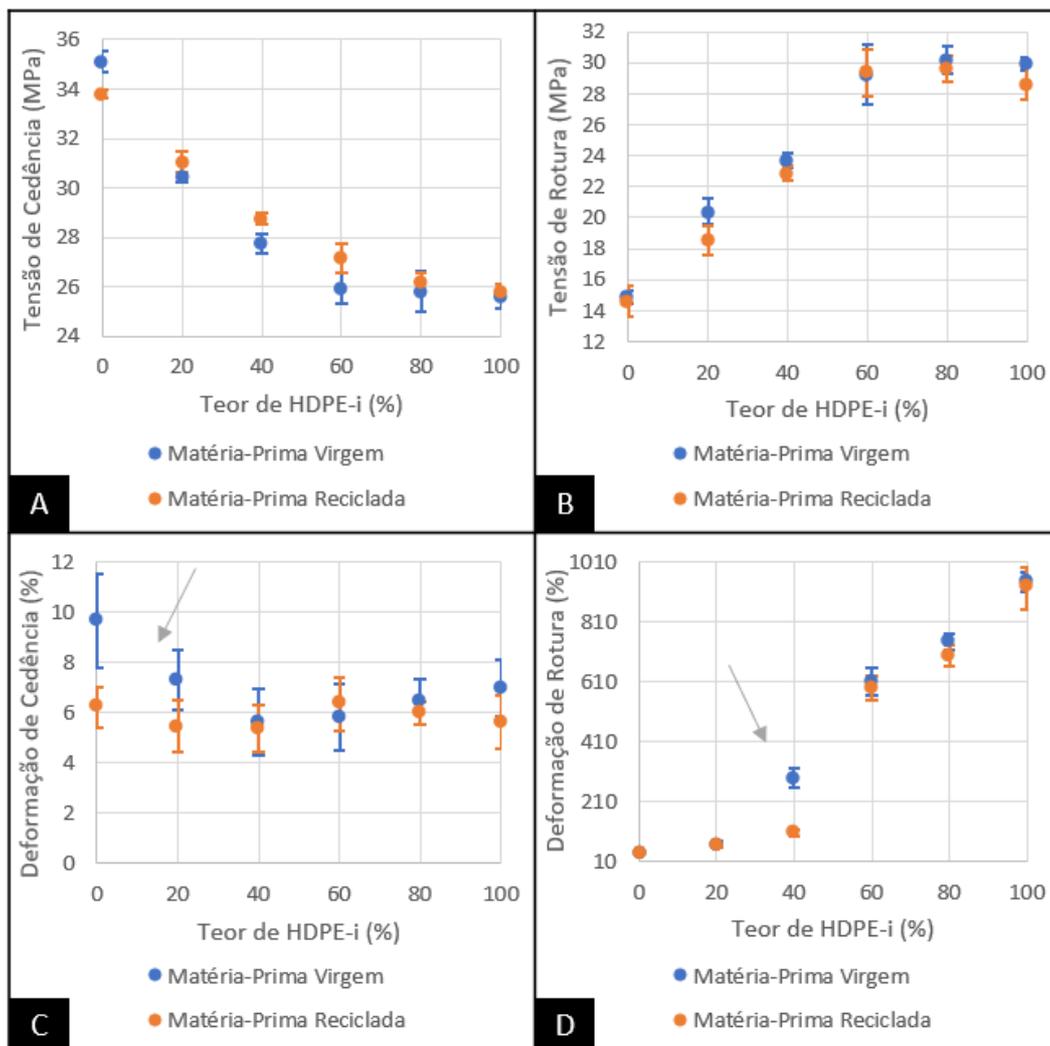
Na imagem B está representado o gráfico da tensão de rotura em função do teor de HDPE-i, no qual é evidente que o HDPE-s apresenta uma menor tensão de rotura que o HDPE-i. O aumento do teor de HDPE-i na mistura proporciona o aumento da tensão de rotura até composições superiores a 60% de HDPE-i, no qual é atingido um patamar que iguala a tensão de rotura do HDPE-i. Relativamente às matérias-primas virgens, em comparação com as matérias-primas recicladas, quase não existe interferência nesta propriedade mecânica, sendo a diferença máxima inferior a 10%.

A deformação de cedência está apresentado na imagem. O HDPE-s apresenta uma deformação de cedência por volta dos 10% enquanto o HDPE-i apresenta uma deformação de cedência cerca de 7%, em média. Até aos 40% do teor de HDPE-i, a deformação de cedência decresce, adquirindo o valor típico do HDPE-i a partir dessa composição. No caso de materiais reciclados, a deformação de cedência é mais ao menos contante e por volta dos 6%, qualquer que seja a composição. A diferença entre as misturas de matéria-prima virgem e

reciclada é no máximo cerca de 35%, uma vez que existe uma grande diferença para o HDPE-s e misturas de 80/20 HDPE-s/ HDPE-i.

Na imagem D está representada a variação da deformação de rotura com o aumento do teor de HDPE-i. O HDPE-i apresenta uma deformação à rotura muito superior ao HDPE-s. É evidente que existe uma tendência crescente provocada pelo aumento do teor de HDPE-i na deformação de rotura, tornando-se notório que a transição se dá para composições entre os 40% e os 60% de teor de HDPE-i. Comparando as misturas de matéria-prima virgem com as recicladas, é notória uma pequena perda geral desta propriedade, inferior a 9%, com o aumento de um ciclo de processamento ao material. Apenas nos 40% de HDPE-i existe maior diferença, cerca de 64%.

Tabela 12: Tendência das propriedades mecânicas relativas aos ensaios de tração. (A) - Tensão de cedência; (B) - Tensão de rotura; (C) - Deformação de cedência; (D) - Deformação de rotura.



Na Figura 20 apresentam-se os resultados obtidos através de ensaios de tração-impacto. Os resultados mostram a energia absorvida até a fratura total do provete. É evidente

que o HDPE-s absorve menos energia que o HDPE-i. Existe uma tendência crescente até aos 40% de teor de HDPE-i. Entre os 40% e os 60% existe uma zona de transição, relativa à concentração dos materiais na mistura. Posteriormente, existe uma tendência decrescente pouco acentuada. É visível que a mistura de materiais apresenta valores superiores em relação aos materiais puros, ou seja, existe uma boa sinergia entre os dois materiais. Neste caso, as matérias-primas recicladas absorvem menos energia do que as matérias-primas virgens, sendo a diferença no máximo de 24%.

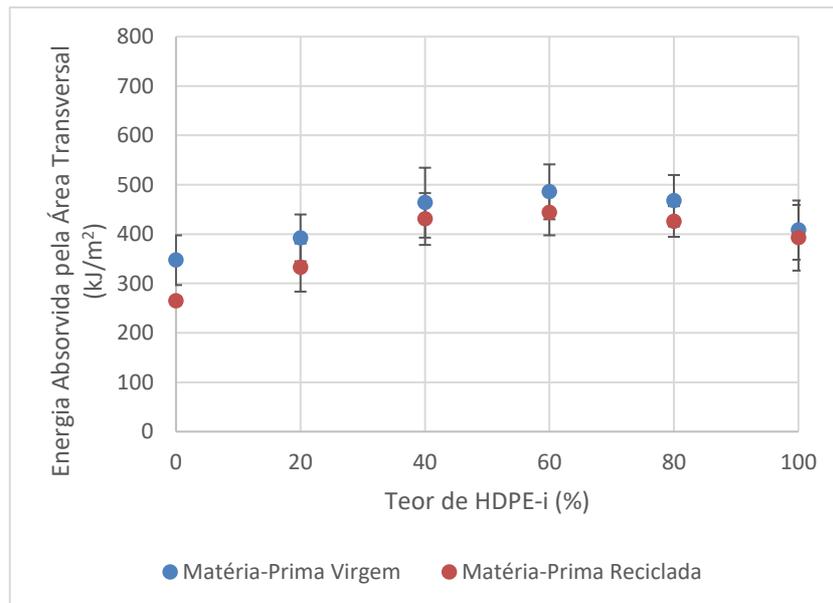


Figura 20: Energia absorvida por área transversal em função do teor de HDPE-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ HDPE-i.

Em resumo da caracterização efetuada aos produtos injetados salienta-se a existência de uma estrutura casca-núcleo tipicamente obtida em peças processadas por moldação por injeção. A estrutura do núcleo é esferulítica e homogénea, não se verificando alterações significativas para os materiais virgens e reciclados. O grau de cristalinidade ronda os 60%, não variando também com a composição ou material virgem e reciclado. As condições utilizadas no processo não permitiram maximizar a capacidade de cristalizar do material, como seria de esperar, uma vez que se as condições operatórias favorecem o arrefecimento rápido do material, para diminuir o tempo de ciclo, não favorecendo as condições ótimas de cristalização. Nas propriedades mecânicas, nomeadamente relativas aos ensaios de tração, existe uma diferença significativa no comportamento do HDPE-s em relação ao HDPE-i. Como tal, dependendo da composição da mistura, as propriedades mecânicas também vão sendo alteradas. Contudo, não existe uma perda significativa de propriedades, quando acrescido um ciclo de processamento aos materiais, e neste caso, às suas respetivas misturas. Existe uma perda máxima de 5% na tensão de cedência, 10% na tensão de rotura, 35% na

deformação de cedência e 9% na deformação de rotura. Os resultados indicam existir uma alteração nas propriedades na gama dos 40% a 60% de teor de HDPE-i, tornando-se o comportamento mais aproximado ao material que estiver em maior proporção. Nos ensaios de tração-impacto verifica-se uma diminuição ligeira da energia absorvida ao impacto nos materiais reciclados. Contudo, verifica-se um efeito sinérgico para composições entre 40 e 80% de HDPE-i onde esta propriedade é na mistura superior aos materiais puros.

4.2 Misturas de HDPE-s e PP-i

Nesta secção do trabalho é efetuado o estudo da mistura de um HDPE e de um PP com características diferentes em termos reológicos, por se tratarem de polímeros adaptados a processos de transformação díspares, o processo de moldação por injeção e o processo de extrusão-sopro. É também comparado o material virgem com o reciclado, que neste caso se considera ter tido mais um ciclo de processamento quando comparado ao material virgem.

4.2.1 Caracterização dos Materiais e Misturas

A Figura 21 mostra a variação do índice de fluidez com o aumento do teor de PP-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s com PP-i. As matérias-primas apresentam índices de fluidez muito díspares, $0,35 \text{ g}/10 \text{ min}$ (HDPE-s) (190°C ; 2,16 kg) e $20 \text{ g}/10 \text{ min}$ (PP-i) (230°C ; 2,16 kg), segundo a ficha técnica. No gráfico é possível observar que, com aumento do teor de PP-i, o MFI aumenta. No estudo de D. S. Rosa et al., que mistura PP e HDPE com índices e fluidez bastante diferentes, também se observa o aumento do MFI com o aumento do teor de PP, uma vez que este tem uma viscosidade menor do que o HDPE [33]. Relativamente à comparação entre misturas de material virgem e reciclado, é notório que o valor do MFI das misturas recicladas é muito semelhante, mas ligeiramente menor, uma perda média de cerca de 13%, em todas as misturas, exceto na mistura de 60% de PP-i, que apresenta uma maior diferença, 31%. Tal acontece no estudo de L. G. Barbosa et al., no qual a incorporação de material reciclado influencia muito ligeiramente o MFI da mistura, ou seja, o facto de incorporar ou adicionar material reciclado torna o valor do MFI ligeiramente menor [34]. Os dados recolhidos experimentalmente podem ser ajustados por uma função polinomial descritos pelas Equações 10 e 11, respetivamente para a matéria-prima virgem e reciclada.

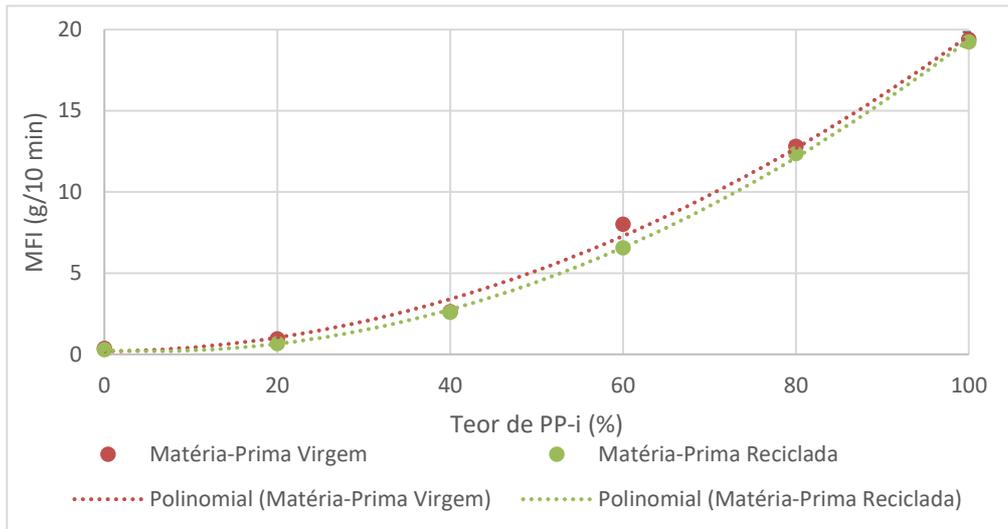


Figura 21: Variação do MFI com o teor de PP-i.

$$MFI_{virgem} = 0,0019x^2 + 0,0043x + 0,1869 \quad (\text{Equação 10})$$

$$MFI_{reciclado} = 0,0021x^2 + 0,0233x + 0,2575 \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo x o teor de PP-i, entre 0 e 1.

Nas Figuras 22, 23, 24 e 25 são apresentadas as curvas de DSC relativas à fusão e cristalização do material. Pretende-se com estes gráficos obter informação relativa à matéria-prima, sem influência do seu processamento, pelo que correspondem ao segundo varrimento em aquecimento. No que diz respeito às curvas de arrefecimento, estas exibem apenas um pico de cristalização, que acontece entre os 105°C e os 125°C, uma vez que as temperaturas de cristalização do HDPE e do PP são muito próximas, aproximadamente 114,87°C e 110°C, respetivamente [35] [36]. Quanto à fusão do material, verifica-se que o HDPE-s apresenta um pico de fusão aos 135°C e o PP-i aos 165°C. Como esperado, as suas misturas apresentam dois picos de fusão em cada curva. O primeiro pico com uma temperatura de fusão na gama dos 131°C aos 133°C, correspondente à fusão do HDPE-s, e o outro pico entre os 163°C e os 165°C, correspondente à fusão do PP-i. Pelo facto de existirem dois picos distintos, significa que os polímeros são incompatíveis. Se houvesse compatibilidade entre os dois polímeros, o pico seria único e teria propriedades de acordo com a proporção da mistura. A mesma incompatibilidade foi registada por R. K. Scalicea et al. [5]. As curvas de DSC obtidas diretamente do software estão no Anexo VIII.

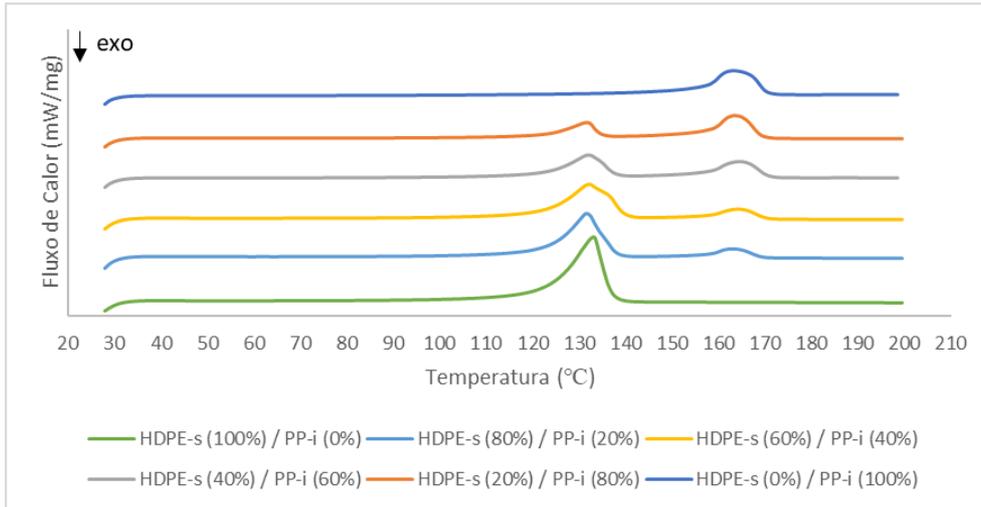


Figura 22: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas virgens HDPE-s/ PP-i.

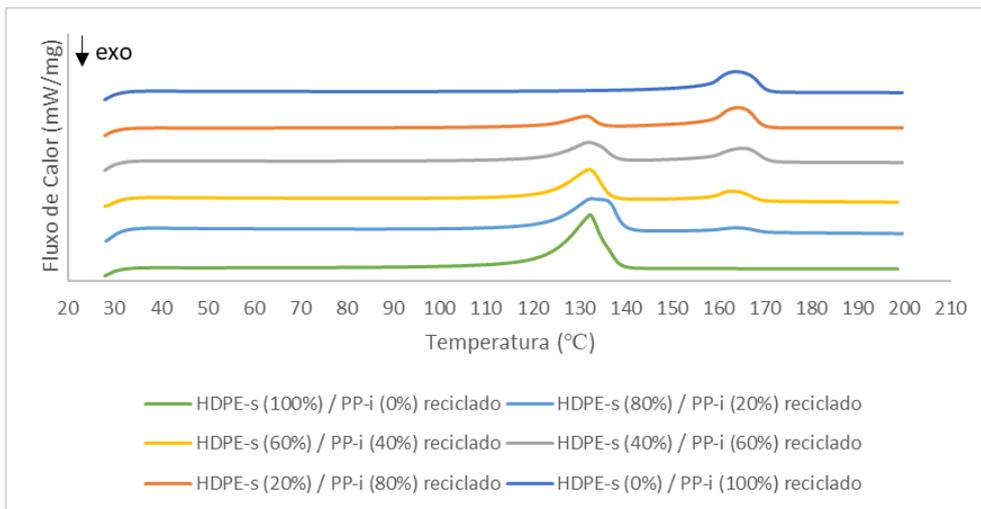


Figura 23: Curvas de DSC relativas ao segundo varrimento em aquecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i.

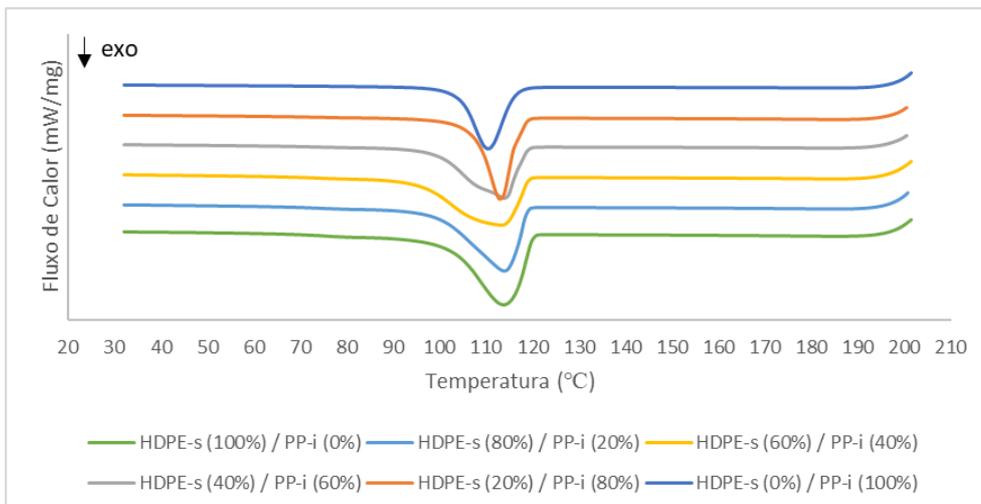


Figura 24: Curvas de DSC relativas ao primeiro varrimento em arrefecimento das misturas virgens de HDPE-s/ PP-i.

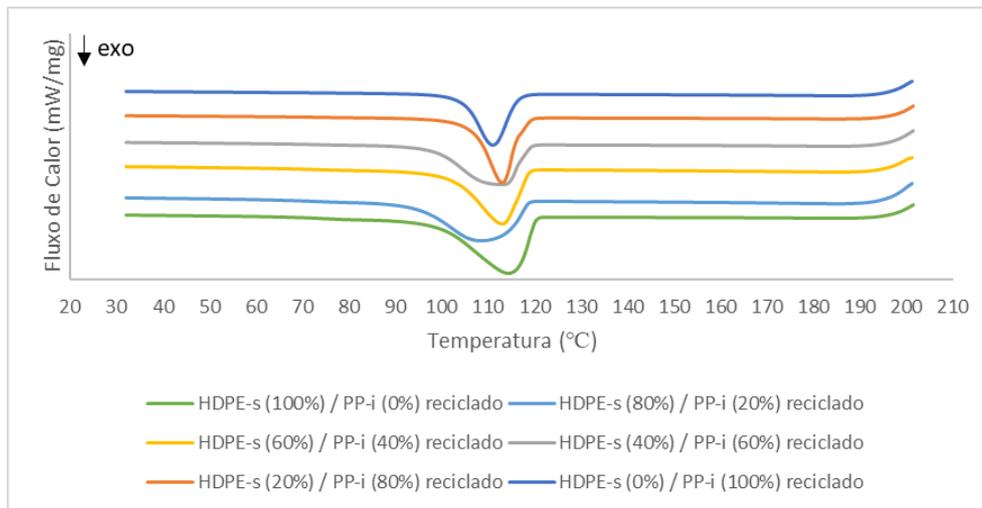


Figura 25: Curvas de DSC relativas ao primeiro varrimento em arrefecimento das misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i.

Na Figura 26 apresenta-se a temperatura de fusão das misturas de HDPE-s com PP-i. O HDPE e o PP são polímeros quimicamente diferente e como tal, apresentam temperatura de fusão distintas. O mesmo foi verificado no estudo de C. Aumnate et al. [8]. Uma vez que os polímeros são incompatíveis, e as temperaturas de fusão não são iguais, nem semelhantes, as curvas apresentam dois picos de fusão. No gráfico é visível uma tendência quase linear e constante das temperaturas de fusão, ou seja, o facto de existir mais ou menos teor de qualquer um dos componentes da mistura, não influencia a temperatura de fusão do outro. Quanto à utilização de matéria-prima reciclada, é visível que não existem diferenças significativas relativamente às misturas de matéria-prima virgem. Desta forma, conclui-se que o acréscimo de mais um ciclo de processamento às misturas, não afeta a temperatura de fusão de cada fase, tal como acontece no estudo de M. Sánchez-Soto et al. [28].

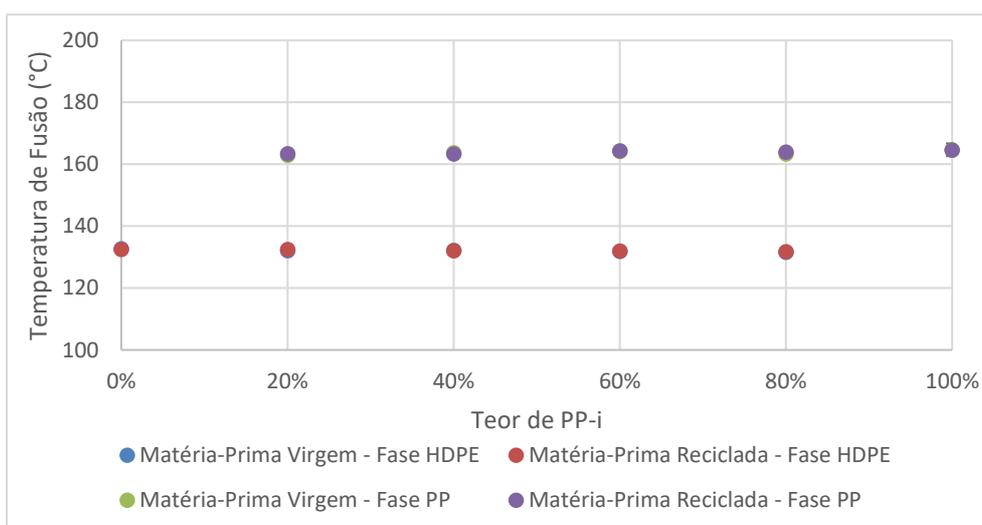


Figura 26: Temperatura de fusão em função do teor de PP-i na mistura de HDPE-s/PP-i. (Segundo Varrimento em Aquecimento).

A Figura 27 mostra a influência do teor de PP-i no grau de cristalinidade. No gráfico é possível observar uma tendência ligeiramente decrescente relativamente à fase de HDPE e uma tendência ligeiramente crescente relativamente à fase de PP. Isto significa que a incorporação de PP-i proporciona um menor grau de cristalinidade à fase de HDPE-s e um maior grau de cristalinidade à sua própria fase. O mesmo comportamento é visível nos gráficos obtidos no estudo de C. Aumnate [8]. O HDPE-s é um polímero que consegue atingir um maior grau de cristalinidade comparativamente ao PP-i. Os máximos de cada fase, 66% e 49%, são atingidos nos 100% de HDPE-s e nos 100% de PP-i, respetivamente. Os mínimos de cada fase, 51% e 32%, são atingidos nas misturas HDPE-s/ PP-i de teores 20%/80% e 80%/20%, respetivamente. Neste caso, existe um aumento de cerca de 15% e 17%, respetivamente, no valor da cristalinidade. Quanto às misturas de material reciclado em comparação com as misturas de material virgem não existem diferenças significativas no grau de cristalinidade. Apenas existe um pequeno desvio na mistura HDPE-s (80%) / PP-i (20%) na fase de PP e na mistura HDPE-s (60%) / PP-i (40%) e HDPE-s (20%) / PP-i (80%) na fase de HDPE-s.

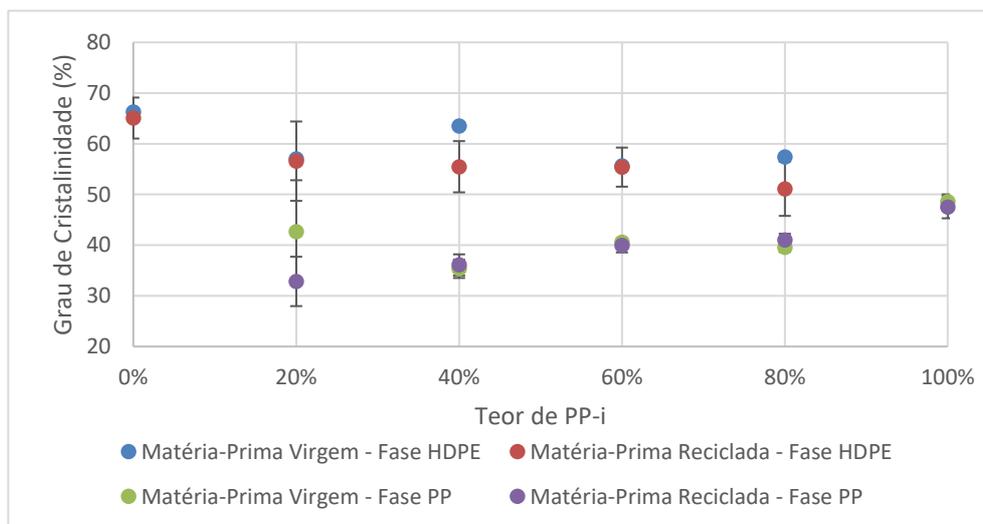


Figura 27: Grau de cristalinidade em função do teor de PP-i nas misturas de HDPE-s/PP-i (Segundo Varrimento em Aquecimento).

Como resumo, relativamente à caracterização dos materiais de HDPE-s e PP-i e suas misturas, evidencia-se a diferença significativa entre os índices de fluidez do HDPE-s e do PP-i. O MFI aumenta com o teor de PP-i na composição da mistura, numa função do tipo polinomial. Pelos ensaios de DSC, as curvas correspondentes às misturas dos materiais apresentam duas transições endotérmicas (em aquecimento), correspondentes à fusão distinta dos materiais contidos na mistura, que evidencia incompatibilidade entre os mesmos e uma única transição endotérmica (em arrefecimento), pelos materiais cristalizarem a temperaturas semelhantes. O grau de cristalinidade diminui na fase de HDPE-s e aumenta na fase de PP-i

com o aumento do teor de PP-i. Em geral, existe uma perda pouco significativa de propriedades com o aumento de um ciclo de processamento ao material.

4.2.2 Caracterização Morfológica e Mecânica ao Produto Injetado

A Figura 28 ilustra três provetes exemplo, de misturas de HDPE-s/PP-i, com as respectivas dimensões.

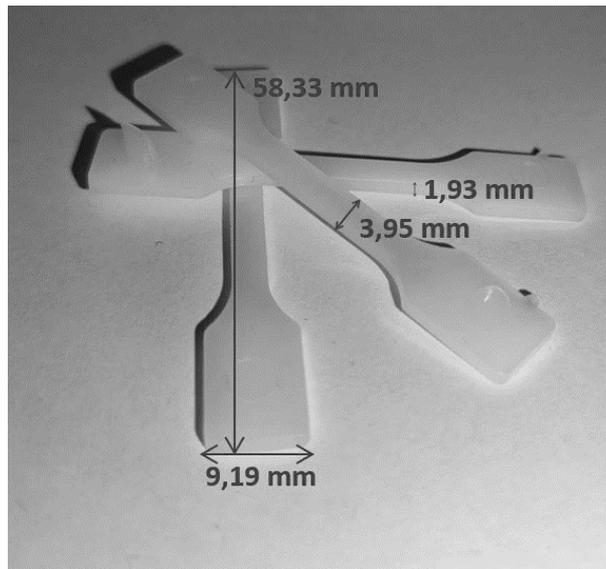
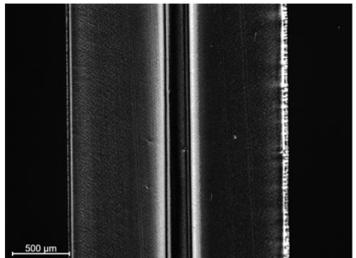
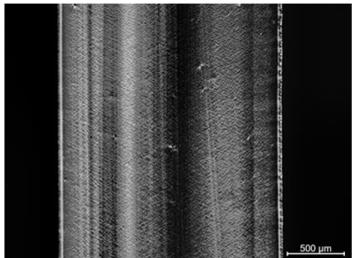
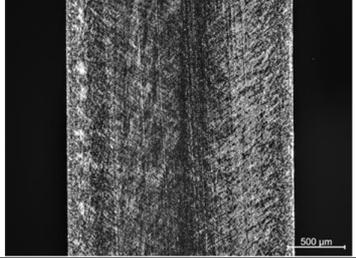
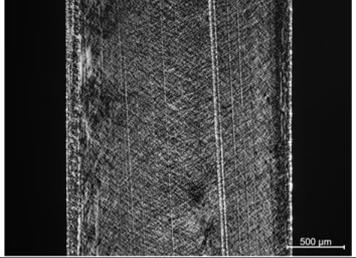
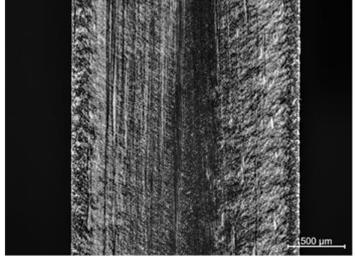
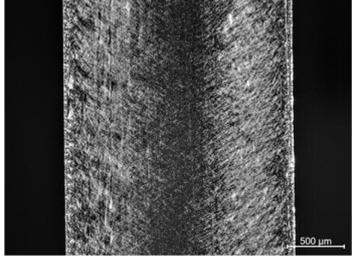
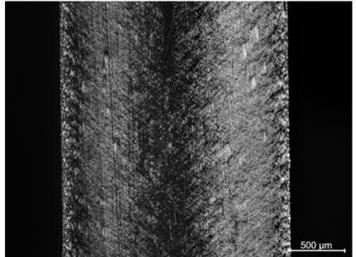
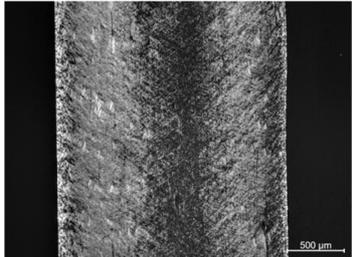
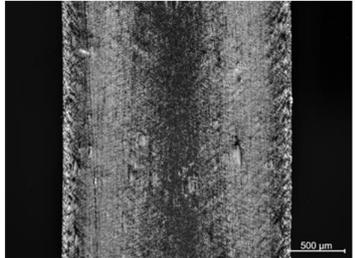
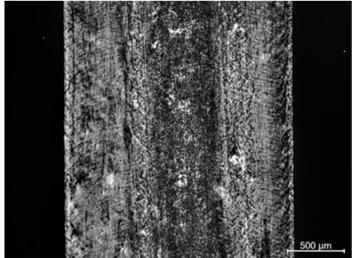
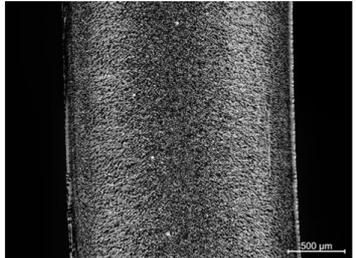
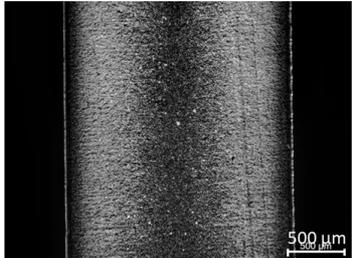


Figura 28: Exemplos de provetes produzidos com misturas de HDPE-s e PP-i e respectivas dimensões.

Na Tabela 13 e nos Anexos X e XI é possível visualizar imagens da morfologia do polímero, obtidas por microscopia ótica de luz polarizada. Eventuais riscos nas imagens devem ser ignorados pois resultam da preparação da amostra. Verifica-se uma estrutura típica casca-núcleo obtida pelo processo de moldação por injeção para os materiais de HDPE e PP (100%), onde a casca é muito fina, observando-se estruturas esferulíticas com dimensões muito reduzidas em relação à zona do núcleo. Nas misturas favorece-se o desenvolvimento de uma estrutura esferulítica na região da casca, observando-se também estruturas alongadas na subcasca e no núcleo, cuja natureza carece de estudos mais detalhados. Não há diferenças significativas entre o material virgem e o material reciclado.

Tabela 13: Fotomicrografia (luz polarizada) das amostras de misturas virgens e recicladas HDPE-s/ PP-i (4x0.55).

Misturas HDPE-s / PP-i	Virgens	Recicladas
100/0		
80/20		
60/40		
40/60		
20/80		
0/100		

Na Figura 29 mostra-se a influência do teor de PP-i no grau de cristalinidade. É evidente que, no caso da fase de HDPE-s, a capacidade de cristalização diminui, como resultado das condições de processamento aplicadas. Relativamente à fase de PP-i, não existem diferenças significativas no grau de cristalinidade, exceto nos 20% de PP-i. Desta forma, pode-se generalizar que o grau de cristalinidade do PP-i não é afetado pelas condições de processamento.

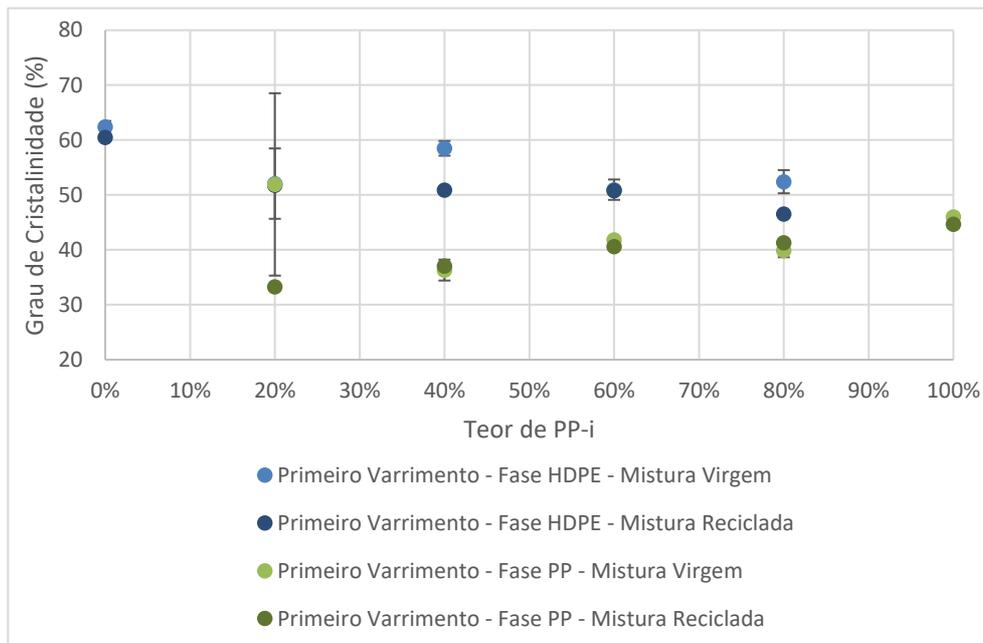
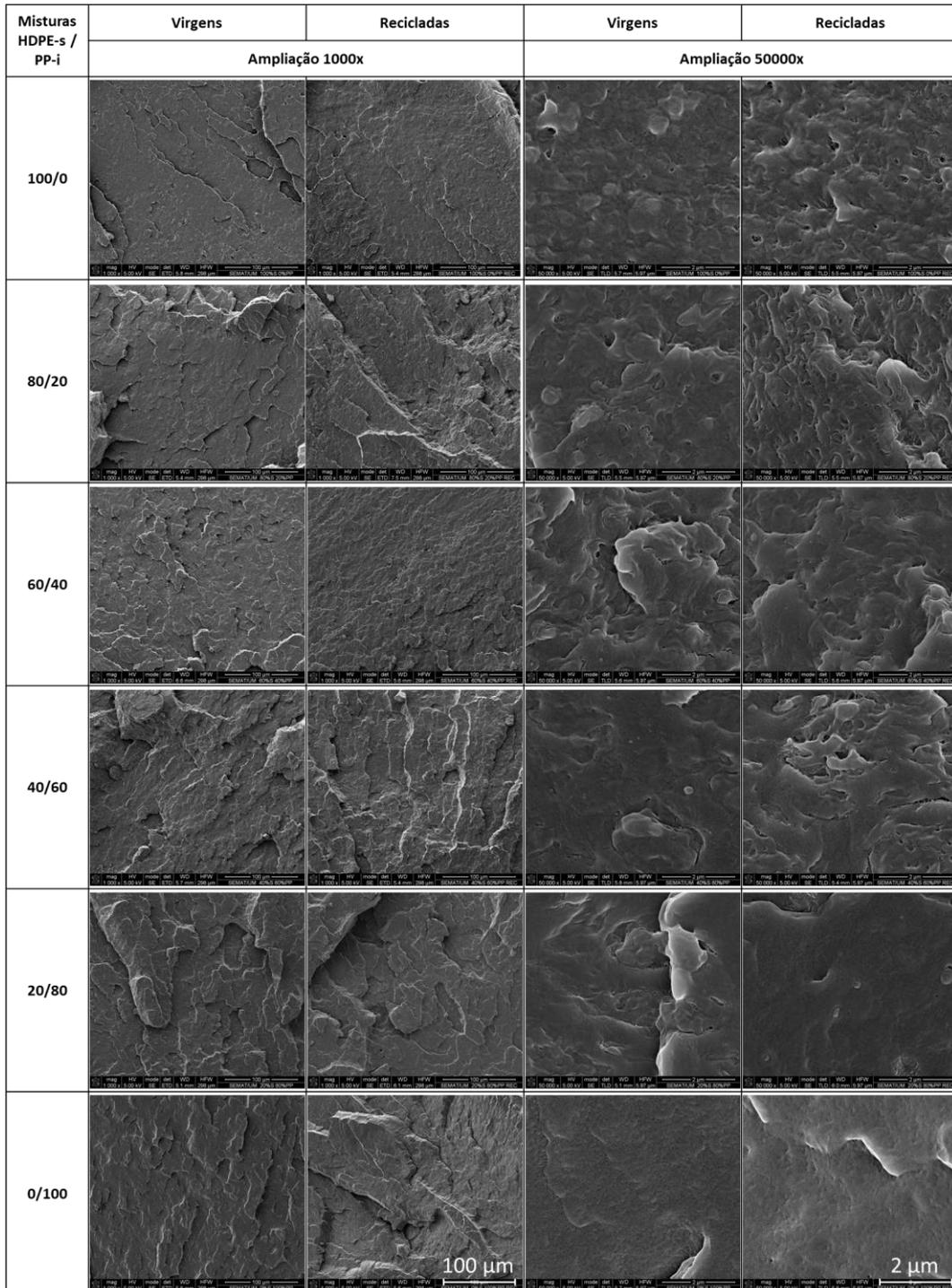


Figura 29: Grau de cristalinidade em função do teor de PP-i nas misturas virgens e recicladas HDPE-s/ PP-i.

Na Tabela 14 é possível observar as imagens recolhidas por SEM. Num estudo de J. H. Lin et al. é indicado que, a morfologia principal de uma mistura composta por uma fase contínua e uma fase dispersa depende da viscosidade dos componentes da mistura, percentagens dos componentes e condições de processamento utilizadas [27]. Neste caso, o HPDE-s é muito mais viscoso que o PP-i. O material com mais viscosidade oferece maior resistência à fratura [27]. A interface entre os dois materiais resulta na formação de partículas [27]. Assim sendo, quando existe a fratura, as partículas não se dividem e ficam apenas num dos lados, deixando vazios no lugar que ocupavam no outro lado da fratura. A falta de compatibilidade também resulta em sulcos e a inexistência de uma fase única de material. A incompatibilidade do HDPE e do PP também foi verificada num estudo anterior de R. K. Scalicea [5]. No presente estudo verifica-se uma transição no comportamento dos materiais observada a partir dos 60% de PP-i. Para composições com 20 e 40% de PP-i, a fratura assemelha-se mais ao comportamento do HDPE-s e para composições de 60 e 80 % de PI-i assemelha-se mais ao comportamento do PP, que apresenta uma superfície quase lisa.

Relativamente às misturas de matéria-prima virgem em comparação com as misturas de matéria-prima reciclada, não são visíveis diferenças significativas.

Tabela 14: Imagens obtidas por SEM para as misturas virgens e recicladas de HDPE-s/ PP-i à ampliação de 1000x e 50000x.



Os ensaios mecânicos permitiram obter informações relativas ao comportamento mecânico das peças obtidas por moldação por injeção. Na Figura 30 estão representadas as curvas tensão-deformação relativas às misturas HDPE-s/PP-i, bem como os provetes

tracionados. Através da observação das curvas constata-se que existem grandes diferenças no comportamento mecânico. De facto, a incorporação de PP-i, matéria-prima dúctil, nas misturas com HDPE-s, matéria-prima menos dúctil, proporciona uma mudança no seu comportamento. Com o aumento do teor de PP-i nas misturas de HDPE-s/ PP-i, existe uma tendência para aumentar a ductilidade do material e a sua tenacidade. Nos provetes tracionados existe uma diferença significativa na mistura HDPE-s (20%) / PP-i (80%) virgem e reciclada, sendo visível pelas imagens dos provetes.

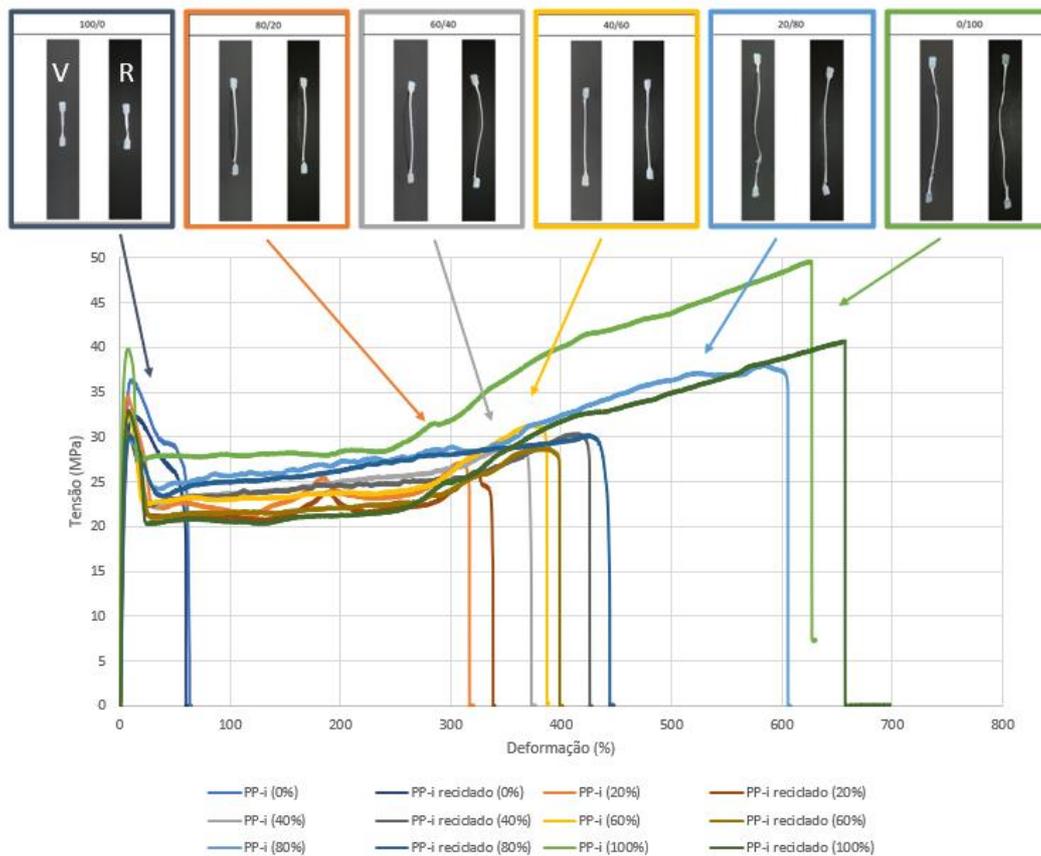


Figura 30: Gráfico tensão-deformação relativo a misturas de HDPE-s com PP-i de matéria-prima virgem e de matéria-prima reciclada e respetivos provetes tracionados.

Na Figura 31 e na Tabela 15 apresentam-se as principais propriedades mecânicas recolhidas a partir das curvas de tensão-deformação. A Figura 31 apresenta a variação do módulo de Young em função do teor de PP-i na mistura HDPE-s/PP-i. O PP-i tem um módulo de Young superior em relação ao HDPE-s. Com a incorporação de PP-i, o módulo de Young tende a aumentar seguindo uma boa aproximação à lei das misturas. Uma vez que os dois polímeros apresentam módulos de Young diferentes, é normal que o mesmo varie de forma crescente com o aumento do teor de PP-i, aumentando a sua rigidez. A mesma tendência ocorre no estudo de J. H. Lin et al. [27]. O módulo de Young apresenta uma tendência muito semelhante entre matérias-primas virgens e recicladas. Contudo, as misturas de matéria-prima

reciclada exibem um módulo de Young inferior em comparação com misturas de matéria-prima virgem, diferindo num máximo de 15%. As aproximações lineares dos dados experimentais são descritas pela Equação 12 e pela Equação 13. Tal como no estudo de P. Oblak et al., a existência de mais um ciclo tem pouca influência nas propriedades da mistura [30].

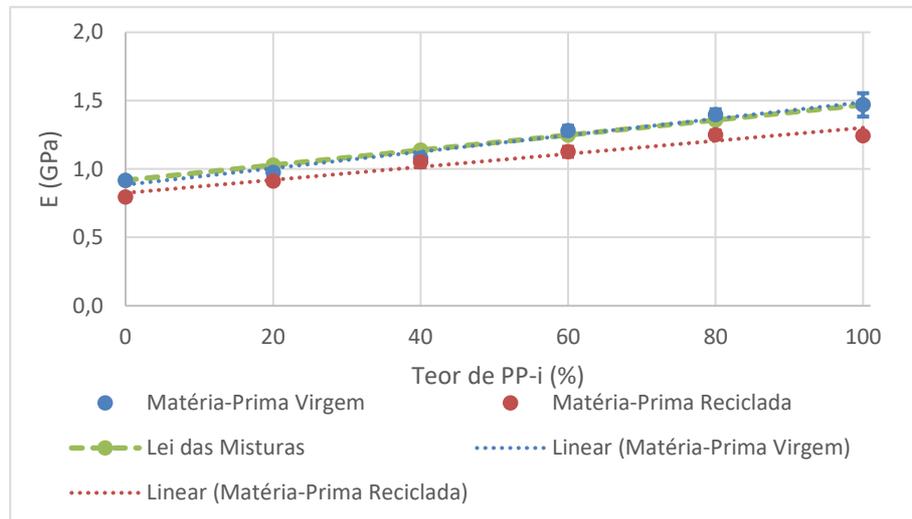


Figura 31: Módulo de Young em função do teor de PP-i nas misturas de HDPE-s/ PP-i.

$$E = 0,0060x + 0,8845 \quad (\text{Equação 12})$$

$$E = 0,0048x + 0,8249 \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo E o módulo de Young e x o teor de PP-i na mistura, entre 0 e 1.

Na Tabela 15 apresentam-se a tensão de cedência e de rotura e a deformação de cedência e de rotura.

A variação da tensão de cedência em função do teor de PP-i, imagem A, evidencia que o PP-i apresenta uma tensão de cedência ligeiramente superior à do HDPE-s. A tensão de cedência tende a diminuir com o aumento do teor de PP-i, contudo apresenta um máximo nos 100% de PP-i. O acréscimo de um ciclo de processamento às misturas tem alguma influência na propriedade. Esta propriedade apresenta uma tendência aproximadamente linear e constante na curva, tal como no estudo de A. Al-Mulla e H. Shaban [7]. Relativamente à comparação entre as misturas de matéria virgem e as misturas de matéria-prima reciclada, existem diferenças mínimas, num máximo de 24%, sendo o valor obtido para misturas de matéria-prima reciclada, em geral, menor do que as misturas de matéria-prima virgem. Apenas na mistura de 100% de PP-i, existe maior diferença.

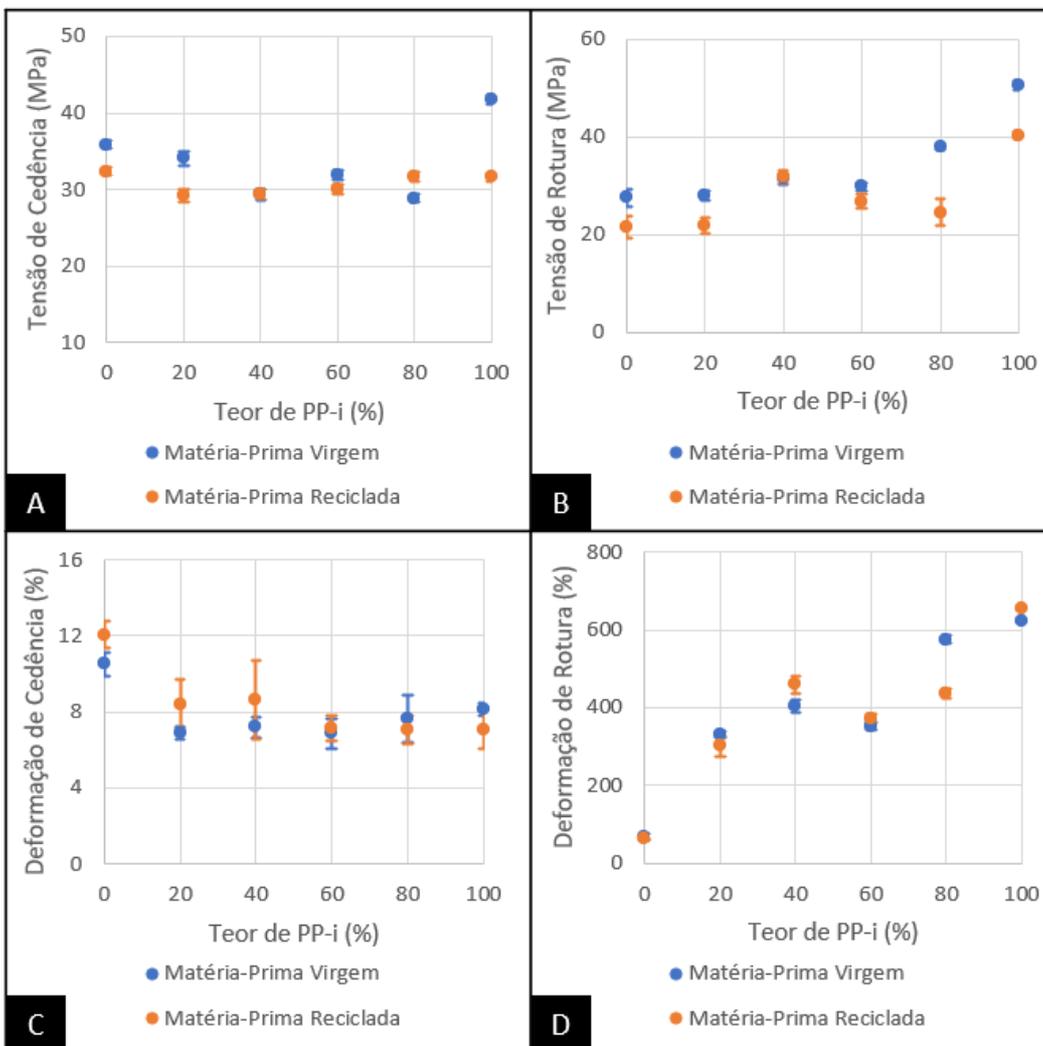
Na imagem B está representado o gráfico com a influência do teor de PP-i na tensão de rotura. O PP-i apresenta uma tensão de rotura maior do que o HDPE-s. Até cerca de 60% de PP-i incorporado, a tensão de rotura é semelhante ao HDPE-s, aproximando-se a partir daí

ao comportamento do PP-i. A tensão de rotura para as misturas de matéria-prima reciclada são quase sempre inferiores à tensão de rotura das matérias-primas virgens, sendo a diferença máxima 35%.

O gráfico da deformação de cedência em função do teor de PP-i está apresentado na imagem C. O HDPE-s apresenta uma deformação de cedência maior do que o PP-i. Pode-se visualizar que, nas misturas virgens o comportamento das misturas é idêntico sempre ao comportamento do PP-i. No entanto, no caso das misturas recicladas, até cerca dos 60% do teor de PP-i, a tendência da deformação de cedência é decrescente, mantendo-se constante e nos valores do PP-i a partir dessa composição. A diferença máxima entre material virgem e reciclado é de 22%.

A imagem D apresenta o gráfico da variação da deformação de rotura com o aumento do teor de PP-i. O PP-i apresenta uma maior deformação à rotura do que o HDPE-s. É evidente que existe uma tendência crescente provocada pelo aumento do teor de PP-i na deformação de rotura. Esta tendência não é seguida para a composição de 60% de teor de PP-i. Comparando as misturas de matéria-prima virgem com as de matéria-prima reciclada, os valores são semelhantes, apesar de as misturas de matéria-prima reciclada apresentarem um valor superior, mas pouco significativo. A única diferença significativa está na mistura HDPE-s (20%) / PP-i (80%) virgem e reciclada, existindo uma perda de propriedade de 24%.

Tabela 15: Tendência das propriedades mecânicas relativas aos ensaios de tração. (A) - Tensão de cedência; (B) - Tensão de rotura; (C) - Deformação de cedência; (D) - Deformação de rotura.



Na Figura 32 apresentam-se os resultados obtidos através de ensaios de tração-impacto. Os resultados mostram a energia absorvida até à fratura total do provete. O HDPE-s absorve mais energia do que o PP-i, sendo notório o decréscimo da mesma logo que seja incorporado o PP-i na composição da mistura e atingindo um mínimo para os 100% de teor de PP-i. Neste caso, as matérias-primas recicladas absorvem menos energia do que as matérias-primas virgens, numa diferença máxima de 19%.

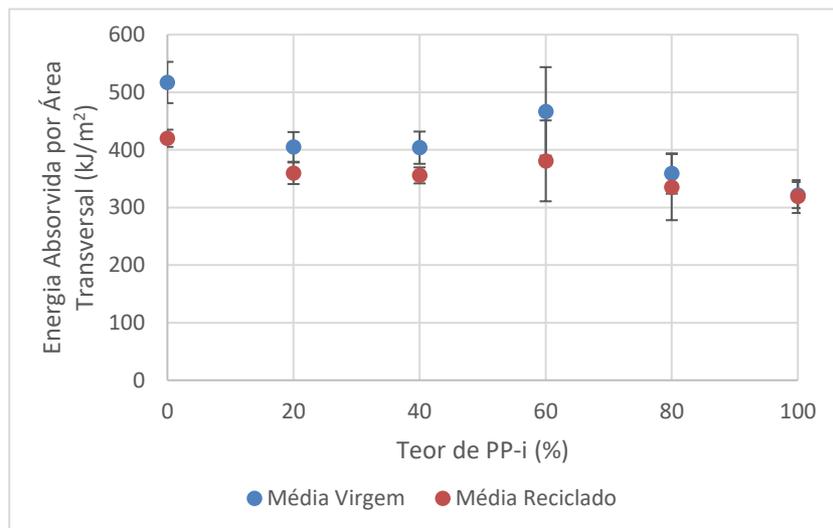


Figura 32: Energia absorvida por área transversal em função do teor de PP-i em misturas virgens e recicladas de HDPE-s/PP-i.

Em resumo da caracterização efetuada aos produtos injetados em HDPE-s e PP-i, a análise morfológica evidencia uma estrutura casca-núcleo para o HDPE-s e para o PP-i, contudo as suas misturas parecem ser completamente esferulíticas, mesmo na zona da casca. Tratando-se de misturas incompatíveis, verifica-se por DSC que o HDPEi diminui a sua cristalinidade e o PPi aumenta à medida que a composição de PP-i aumenta na mistura. Nas propriedades mecânicas, nomeadamente relativas a ensaios tração, existem algumas perdas de propriedades, quando acrescido um ciclo de processamento aos materiais, e neste caso, às suas respetivas misturas. Existe uma perda máxima de 24% na tensão de cedência, 35% na tensão de rotura, 22% na deformação de cedência e 24% na deformação de rotura. A energia de impacto decresce com a incorporação de PP-i e é ligeiramente inferior quando se tratam de materiais reciclados. Na gama dos 40% a 60% de teor de PP-i nas misturas, em especial para 60%, há alteração de propriedades que podem estar relacionadas com as alterações da morfologia observadas por SEM. Uma vez que as matérias-primas não têm a mesma viscosidade e estão misturados em proporções diferentes podem existir duas fases: a matriz e a fase dispersa. A matriz é a fase que está em maior quantidade e, por isso, tem um maior domínio em termos de propriedades. A fase dispersa, ou seja, o componente em menor quantidade, contribui para a alteração da propriedade do outro componente, mas com menor capacidade.

4.3 Apresentação Resumida das Propriedades das Misturas

Em suma de toda a discussão resulta a Tabela 16 e a Tabela 17 que possuem os valores das propriedades das misturas HDPE-s/ HDPE-i e HDPE-s/ PP-i.

Tabela 16: Propriedades das misturas de matéria-prima virgem.

Matéria-Prima	HDPE-s	HDPE-s/HDPE-i				HDPE-i	HDPE-s	HDPE-s/PP-i				PP-i	
		20%	40%	60%	80%			20%	40%	60%	80%		
Misturas	0,3±0,0	0,7±0,0	1,4±0,0	2,6±0,1	4,7±0,2	7,2±0,1	0,4±0,0	1,0±0,0	2,6±0,0	8,0±0,2	12,8±0,3	19,4±0,4	
MFI (g/10min)	133,2±0,1	133,8±0,5	134,5±0,3	134,7±0,3	135,5±0,2	136,8±0,26	132,7±0,5	132,0±0,4	132,2±0,2	131,9±0,2	131,5±0,2	164,7±2,0	
T_f (°C)	HDPE	67,4±0,5	67,0±1,9	68,1±2,8	70,2±2,6	71,1±4,1	74,9±0,8	66,3±0,8	57,0±6,4	63,5±1,3	55,6±1,9	57,4±1,8	48,6±1,4
	PP								162,9±0,1	163,7±0,8	164,1±0,3	163,4±0,2	164,7±2,0
χ (%)	HDPE								42,6±10,2	35,3±1,8	40,6±0,2	39,6±0,9	48,6±1,4
	PP								1,0±0,0	1,1±0,1	1,3±0,0	1,4±0,0	1,5±0,1
E (GPa)	1,1±0,1	1,2±0,2	1,3±0,3	1,2±0,2	1,2±0,2	1,3±0,2	0,9±0,0	1,0±0,0	1,1±0,1	1,3±0,0	1,4±0,0	1,5±0,1	
σ_c (MPa)	35,1±0,4	30,5±0,2	27,8±0,4	26,0±0,6	25,8±0,9	25,6±0,5	35,9±0,5	34,1±0,9	29,3±0,7	31,9±0,6	28,9±0,4	41,7±0,6	
σ_r (MPa)	14,9±0,5	20,4±0,8	23,7±0,5	29,2±1,9	30,2±0,9	29,9±0,4	27,5±1,8	27,9±0,9	31,4±1,1	29,8±0,9	37,9±0,5	50,5±1,0	
ϵ_c (%)	9,6±1,9	7,3±1,2	5,6±1,3	5,8±1,3	6,4±0,9	7,0±1,2	10,5±0,6	6,9±0,4	7,2±0,5	6,9±0,8	7,7±1,3	8,1±0,3	
ϵ_r (%)	35,9±1,7	66,5±7,8	287,3±31,2	609,2±45,8	740,1±26,7	939,6±32,0	66,6±6,7	329,4±8,9	403,1±16,0	352,9±10,8	575,5±11,6	622,1±4,6	
Energia absorvida (kJ/m ²)	347,2±50,4	392,4±48,8	463,7±70,8	485,7±55,6	467,8±52,0	408,2±60,0	517,0±35,8	405,1±25,8	403,8±28,0	466,7±76,9	358,9±34,9	321,6±22,7	

Tabela 17: Propriedades das misturas de matéria-prima reciclada.

Matéria-Prima	HDPE-s	HDPE-s/HDPE-i				HDPE-i	HDPE-s	HDPE-s/PP-i				PP-i	
		20%	40%	60%	80%			20%	40%	60%	80%		
MFI (g/10min)	0,3±0,0	0,6±0,0	1,3±0,0	2,4±0,0	4,2±0,1	6,8±0,2	0,3±0,0	0,7±0,0	2,6±0,0	6,6±0,2	12,4±0,2	19,3±0,3	
T_f (°C)	HDPE	133,3±0,0	133,7±0,2	134,3±0,3	135,1±0,2	135,8±0,5	132,5±0,4	132,5±0,1	132,0±0,2	132,0±0,1	131,8±0,1	164,6±1,1	
	PP	163,4±0,3	163,3±0,3	164,4±1,1	163,9±0,4	163,4±0,3	163,3±0,3	164,4±1,1	163,3±0,3	164,4±1,1	163,9±0,4	163,9±0,4	
χ (%)	HDPE	63,3±5,9	68,8±1,8	66,3±2,6	69,6±2,3	73,1±3,5	74,0±0,5	65,1±4,0	56,6±7,8	55,5±5,1	55,4±3,9	51,1±5,3	47,5±2,2
	PP								32,9±4,9	36,1±2,1	40,0±1,4	41,0±1,2	
E (GPa)	1,6±0,1	1,5±0,2	1,3±0,3	1,2±0,2	1,3±0,1	1,5±0,1	0,8±0,0	0,9±0,0	1,1±0,0	1,1±0,0	1,3±0,0	1,2±0,0	
σ_c (MPa)	33,8±0,2	31,1±0,4	28,8±0,2	27,2±0,6	26,2±0,4	25,8±0,2	32,3±0,6	29,1±0,8	29,4±0,7	30,0±0,6	31,6±0,6	31,7±0,5	
σ_r (MPa)	14,6±1,0	18,5±0,9	22,9±0,4	29,3±1,5	29,6±0,8	28,6±1,0	21,5±2,3	21,8±1,6	31,8±1,3	26,8±1,4	24,5±2,8	40,3±0,7	
ϵ_c (%)	6,2±0,8	5,4±1,0	5,4±1,0	6,3±1,1	6,0±0,5	5,6±1,1	12,1±0,7	8,4±1,3	8,6±2,1	7,2±0,7	7,0±0,8	7,1±1,0	
ϵ_r (%)	38,5±2,6	61,0±7,0	103,5±12,7	586,0±40,1	695,8±34,8	922,2±70,7	61,4±2,2	300,7±25,9	458,4±21,4	372,5±12,4	436,9±11,8	655,2±4,4	
Energia absorvida (kJ/m ²)	265,0±8,4	332,4±48,8	430,7±52,5	443,9±46,3	425,6±31,1	392,6±66,5	420,1±14,9	359,4±18,8	355,7±13,9	380,9±70,2	335,4±57,4	318,9±28,5	

5. CONCLUSÃO

Neste projeto foram produzidos e caracterizados dois tipos de misturas: HDPE-s com HDPE-i e HDPE-s com PP-i, em proporções de 0% a 100%, em etapas de 20%. Primeiramente, cada mistura sofreu um processamento, via moldação por injeção, e as matérias-primas simples (HDPE-s, HDPE-i e PP-i) sofreram dois processamentos para obter material reciclado e, conseqüentemente, misturas recicladas. A combinação das matérias-primas demonstrou que se obtêm misturas com propriedades distintas.

A caracterização das misturas está dividida em dois tópicos, a caracterização dos materiais e a caracterização ao produto injetado. Nas misturas HDPE-s e HDPE-i observou-se que o MFI do HDPE-i foi superior ao do HDPE-s e que, o aumento de um ciclo de processamento aos materiais resultou na perda de 11% desta propriedade. Através dos ensaios de DSC visualizou-se apenas um pico de fusão e as curvas obtidas apenas variaram no formato e na entalpia de fusão. A temperatura de fusão do HDPE-s foi ligeiramente inferior à do HDPE-i e não houveram alterações nas misturas recicladas. O grau de cristalinidade do HDPE-s foi inferior ao do HDPE-i e houve uma perda máxima de 6% nas misturas recicladas. Quanto ao produto injetado, na análise morfológica evidenciou-se a estrutura típica de moldação por injeção casca-núcleo, cascas com elevada orientação molecular e esferulites desenvolvidas de tamanho reduzido. As misturas virgens exibiam cascas de menores dimensões em relação às recicladas. O grau de cristalinidade das peças plásticas foi influenciado pelas condições de processamento, ou seja, a capacidade de cristalizar do material é superior ao grau de cristalinidade obtido nas peças. Nas imagens recolhidas por SEM aferiu-se que os dois materiais se misturaram adequadamente resultando numa mistura homogênea. Nos ensaios mecânicos foi visível o comportamento dúctil do HDPE-s e HDPE-i, contudo a deformabilidade do HDPE-i é muito superior. Os dois materiais apresentaram um módulo de Young semelhante e o aumento de um ciclo de processamento resultou numa perda média de 16% nesta propriedade. A tensão de cedência do HDPE-s foi maior que a do HDPE-i e existiu uma perda de menos de 5% nas misturas recicladas. A deformação de cedência foi semelhante para os dois materiais e nas misturas recicladas existiu uma perda máxima de 10%. Na tensão e na deformação de rotura, o HDPE-i apresentou melhores propriedades e houveram perdas de 35% e 9%, respetivamente. Nos ensaios de tração-impacto, o valor de energia absorvida por área transversal do HDPE-s foi inferior ao do HDPE-i. O aumento de um ciclo de processamento originou uma perda máxima de 24%.

Nas misturas HDPE-s e PP-i observou-se que o MFI do PP-i foi superior ao do HDPE-s e que houve uma perda até 31% nas misturas recicladas. Através dos ensaios de DSC visualizaram-se dois picos de fusão (em aquecimento) e um de cristalização (em arrefecimento) e as curvas obtidas apenas variaram no formato e na entalpia. A fase de HDPE-s obteve uma temperatura de fusão inferior à fase de PP-i. O acréscimo de um ciclo de processamento não influenciou esta propriedade. O grau de cristalinidade do HDPE-s foi inferior ao do PP-i e o acréscimo de um ciclo de processamento aos materiais refletiu-se numa perda máxima de 13% e 23%, respetivamente. Quanto ao produto injetado, na análise morfológica evidenciou-se a estrutura típica de moldação por injeção casca-núcleo para os materiais puros e uma estrutura completamente esferulítica para as misturas. Por DSC verifica-se que a mistura dos materiais é incompatível. Quanto ao grau de cristalinidade das peças plásticas, apenas o HDPE foi influenciada pelas condições de processamento, diminuindo ligeiramente. Não existiram diferenças significativas entre misturas virgens e recicladas. Nos ensaios mecânicos foi evidenciado o carácter dúctil do HDPE-s e PP-i, sendo eu a deformabilidade do PP-i é muito superior. O módulo de Young do HDPE-s foi menor em comparação com o de PP-i e as misturas recicladas perderam até 15% desta propriedade. A tensão e a deformação de cedência do HDPE-s foram maiores que as do PP-i e existiu uma perda de 24% e 22%, respetivamente, nas misturas recicladas. Na tensão e na deformação de rotura, o PP-i apresentou melhores valores e uma perda de 35% e 24%, respetivamente, nas misturas recicladas. Nos ensaios de tração-impacto, o valor de energia absorvida por área transversal do HDPE-s foi inferior ao do PP-i com uma perda máxima de 19%.

As misturas dos materiais estudados podem ser processadas adequadamente pelo processo de moldação por injeção (único método de processamento usado), sendo que as propriedades obtidas são dependentes da composição utilizada. O material virgem tem sempre as propriedades melhores em relação aos materiais reciclados, mas a perda de propriedades em grande parte das composições analisadas não é significativa. O uso destes materiais em processos de fabrico distintos daqueles para a qual foram concebidos é possível, mas recomenda-se a análise das propriedades requeridas para o produto final.

6. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

De forma a confirmar e suplementar o trabalho desenvolvido são sugeridas algumas recomendações para trabalhos de investigação futuros.

O facto de se misturarem matérias-primas típicas de processos de transformação de plásticos bastante diferentes, ou seja, com viscosidade muito díspares, resulta, neste caso, numa mistura de matérias-primas com maior viscosidade, em relação à viscosidade da matéria-prima típica do processo de moldação por injeção. Assim sendo, sugere-se a adição de um plasticizante às respetivas misturas e respetiva caracterização. O intuito é melhorar as propriedades reológicas através da obtenção de uma mistura com um índice de fluidez mais adequado ao processo de moldação por injeção.

A caracterização das misturas pode ser ainda mais aprofundada. Desta forma, sugere-se que se efetue uma análise dinâmica mecânica (DMA) e também ensaios de tração, mas com temperatura, para perceber o comportamento das misturas com altas temperaturas.

Uma vez que o processo de extrusão-sopro está intimamente ligado com este trabalho, devido à matéria-prima HDPE-s, também se sugere que as mesmas misturas sejam testadas no processo de extrusão-sopro, de forma a perceber se as misturas são processáveis nessa técnica de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. A. H. Roslan, “Mixing Ratio on the Tensile Strength of High Density,” Universiti Malaysia Pahang, 2013.
- [2] N. B. Agostini, “Provindos do Processo FDM Nicole Bohm Agostini Orientadora : Dra . Ruth Marlene Campomanes Santana Porto Alegre,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [3] M. K. Loultcheva, M. Proietto, N. Jilov, and F. P. La Mantia, “Recycling of high density polyethylene containers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 1, pp. 77–81, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0141-3910(96)00230-3.
- [4] M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook*, Second Edi. Elsevier, 2017. ISBN 9780323390408.
- [5] R. K. Scalicea, D. Beckera, and R. C. Silveiraa, “Developing a new compatibility table for design for recycling,” *Prod. Manag. Dev.*, vol. 7, no. 2, p. 141, 2009.
- [6] S. Hubo, L. Delva, N. Van Damme, and K. Ragaert, *Blending of recycled mixed polyolefins with recycled polypropylene: Effect on physical and mechanical properties*, vol. 1779, no. October 2016. 2016. ISBN 9780735414419.
- [7] A. Al-Mulla and H. Shaban, “Study on compatibility of recycled polypropylene/high-density polyethylene blends using rheology,” *Polym. Bull.*, vol. 71, no. 9, pp. 2335–2352, Sep. 2014, doi: 10.1007/s00289-014-1191-5.
- [8] C. Aumnate, N. Rudolph, and M. Sarmadi, “Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behaviors,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 9, p. 1456, Sep. 2019, doi: 10.3390/polym11091456.
- [9] J. Payne, P. McKeown, and M. D. Jones, “A circular economy approach to plastic waste,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, pp. 170–181, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014.
- [10] K. Syberg *et al.*, “Regulation of plastic from a circular economy perspective,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 29, p. 100462, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100462.
- [11] “O plástico é realmente um vilão? Economia circular pode provar que não,” 2020. <https://gauchazh.clicrbs.com.br/economia/conteudo-publicitario/2020/04/o-plastico-e-realmente-um-vilao-economia-circular-pode-provar-que-nao-ck9n6fnn900bv015nq7dmhmdx.html> (accessed Oct. 24, 2022).

- [12] “O que é a Economia Circular?,” 2022. <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias> (accessed Jan. 27, 2022).
- [13] S. C. O. Ugbolue, *Polyolefin fibres: Structure, properties and industrial applications: Second edition*, Second Edi. Elsevier, 2017. ISBN 9780081012512.
- [14] Plastics Europe, “Plastics - The Facts 2021,” 2022. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> (accessed Oct. 26, 2022).
- [15] C. Vasile and M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*, First Edit. Rapra Technology Limited, 2005. ISBN 1859574939.
- [16] M. H. Irfan, “Chemistry of polymers,” in *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*, Third Edit., Springer, Dordrecht, 1998, pp. 8–77. ISBN 9789401149549.
- [17] Mark A. Spalding and Ananda M. Chatterjee, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, First. USA: Wiley, 2018. ISBN 9781119159773.
- [18] A. C. S. Rodrigues, J. F. M. Moreira, L. B. de S. Souza Filho, and V. D. B. Nunes, “Vias de reciclagem dos polímeros polipropileno (PP) e poliestireno (PS): um estudo bibliográfico,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 18, no. 3, pp. 145–160, 2017.
- [19] C. Maier and T. Calafut, *Polypropylene*. Norwich, USA: Plastics Design Library, 1998. ISBN 1884207588.
- [20] L. A. Utracki and C. A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook*, Second Edi. 2014. ISBN 9789400760646.
- [21] F. Bondan, “Preparação E Caracterização De Elastômeros Reticulados Dinamicamente De Pa 6-12 / Eva Preparação E Caracterização De Elastômeros Reticulados Dinamicamente De Pa 6-12 / Eva,” Universidade de Caxias do Sul, 2014.
- [22] É. Kiss, “Characterization of Polymer Blends: Ellipsometry,” in *Characterization of Polymer Blends*, First., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 299–326. ISBN 9783527645602.
- [23] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth Edi. USA: John Wiley & Sons, Inc, 1999. ISBN 0471166286.
- [24] O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, First Edit. USA: Academic Press, 1979. ISBN 0125250509.
- [25] G. Ryder Richardson, P. Matthews, and P. Guest, *Traffic Engineering Design, Second Edition*, Second Edi. 2005. ISBN 9783540199175.
- [26] W. Elhrari, “The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of

- HDPE/LDPE Blends,” *Res. Dev. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 5, Aug. 2018, doi: 10.31031/RDMS.2018.07.000672.
- [27] J.-H. Lin *et al.*, “Preparation and Compatibility Evaluation of Polypropylene/High Density Polyethylene Polyblends,” *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 12, pp. 8850–8859, Dec. 2015, doi: 10.3390/ma8125496.
- [28] M. Sánchez-Soto, A. Rossa, A. J. Sánchez, and J. Gámez-Pérez, “Blends of HDPE wastes: Study of the properties,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 12, pp. 2565–2573, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.10.010.
- [29] S. Doroudiani, C. B. Park, and M. T. Kortschot, “Processing and characterization of Microcellular Foamed High-Density Polyethylene/ Isotactic Polypropylene Blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1205–1215, 1998, doi: 10.1007/978-3-319-68255-6_98.
- [30] P. Oblak, J. Gonzalez-Gutierrez, B. Zupančič, A. Aulova, and I. Emri, “Processability and mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, pp. 133–145, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.012.
- [31] L. Zhu, H. Wang, M. Liu, Z. Jin, and K. Zhao, “Effect of Core-Shell Morphology on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of HDPE/HDPE-g-MA/PA6 Ternary Blends,” *Polymers (Basel)*., vol. 10, no. 9, p. 1040, Sep. 2018, doi: 10.3390/polym10091040.
- [32] M. W. Spencer, L. Cui, Y. Yoo, and D. R. Paul, “Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends,” *Polymer (Guildf)*., vol. 51, no. 5, pp. 1056–1070, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2009.12.047.
- [33] D. S. Rosa, C. G. F. Guedes, and C. L. Carvalho, “Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 551–557, Jan. 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1049-9.
- [34] L. G. Barbosa, C. R. Dalberto, and E. L. Francesquetti, “Obtaining an Empirical Equation for Correcting the Melt Flow Index of Virgin and Recycled Polypropylene Mixtures and Analysis of Mechanical Properties of the Blends,” *Glob. J. Res. Eng.*, vol. 20, no. 5, pp. 27–34, Oct. 2020, doi: 10.34257/GJREJVOL20IS5PG27.
- [35] B. C. Gary, A. M. Costa, A. F. Bragil, and W. Costa, “Estudo térmico do PEAD e PEBD através de análise térmica diferencial scanning calorimeter (DSC),” pp. 1–11, 2018.

- [36] S. M. L. S. Ramos, L. H. De Carvalho, E. Spieth, and R. S. M. Rivadula, “Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas , mecânicas e termomecânicas de compósitos de Propileno/Atapulgita,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 3, pp. 26–31, 1993.

ANEXOS

ANEXO I – FICHA TÉCNICA DO MARLEX HHM 5502BN

POLYETHYLENE

For more information and technical assistance contact:

Chevron Phillips Chemical Company LP
P.O. Box 4910
The Woodlands, TX 77387-4910
800.231.1212



PREMIUM EXTRUSION AND RIGID PACKAGING RESINS

Marlex® HHM 5502BN Polyethylene

HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)

This high molecular weight, ethylene-hexene copolymer is tailored for lightweight blow molded containers that require:

- Excellent stiffness
- Exceptional processability
- Durability
- Recyclability

This resin meets these specifications:

- ASTM D4976 - PE 235
- FDA 21 CFR 177.1520(c) 3.2a, use conditions B through H per Table 2 off 21 CFR 176.170(c)
- Listed in the Drug Master File

Typical blow molded applications for HHM 5502BN include:

- Ice chests and coolers
- Household and industrial chemical containers
- Food packaging
- Pharmaceuticals

NOMINAL PHYSICAL PROPERTIES ⁽¹⁾	English	SI	Method
Density	---	0.955 g/cm ³	ASTM D1505
Flow Rate (MI, 190 °C/2.16 kg)	---	0.35 g/10 min	ASTM D1238
Tensile Strength at Yield , 2 in/min, Type IV bar	4,000 psi	27 MPa	ASTM D638
Elongation at Break , 2 in/min, Type IV bar	600 %	600 %	ASTM D638
Flexural Modulus , Tangent - 16:1 span:depth, 0.5 in/min	200,000 psi	1,370 MPa	ASTM D790
ESCR , Condition B (100 % Igepal), F50	24 h	24 h	ASTM D1693
Brittleness Temperature , Type A, Type I specimen	< -103 °F	< -75 °C	ASTM D746

1. The nominal properties reported herein are typical of the product, but do not reflect normal testing variance and therefore should not be used for specification purposes. Values are rounded. The physical properties were determined on compression molded specimens that were prepared in accordance with Procedure C of ASTM D4703, Annex A1.

Revision Date: January, 2019

Another quality product from



Before using this product, the user is advised and cautioned to make its own determination and assessment of the safety and suitability of the product for the specific use in question and is further advised against relying on the information contained herein as it may relate to any specific use or application. It is the ultimate responsibility of the user to ensure that the product is suited and the information is applicable to the user's specific application. Chevron Phillips Chemical Company LP does not make, and expressly disclaims, all warranties, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, regardless of whether oral or written, express or implied, or allegedly arising from any usage of any trade or from any course of dealing in connection with the use of the information contained herein or the product itself. The user expressly assumes all risk and liability, whether based in contract, tort or otherwise, in connection with the use of the information contained herein or the product itself. Further, information contained herein is given without reference to any intellectual property issues, as well as federal, state or local laws which may be encountered in the use thereof. Such questions should be investigated by the user.

Page 1 of 1

ANEXO II – FICHA TÉCNICA DO SABIC® HDPE PCG863

SABIC® HDPE PCG863

HIGH DENSITY POLYETHYLENE

DESCRIPTION

SABIC® HDPE grades for healthcare applications are produced under controlled conditions resulting in high product quality, consistency and a high level of purity.

SABIC® HDPE PCG863 is typically used for the injection molding of healthcare packaging, caps and closures and other parts for medical packaging. It is an easy-to-process, stiff grade.

Compliance to regulations.

SABIC® HDPE PCG863 complies with the relevant monographs of the European Pharmacopoeia (EP) and the United States Pharmacopoeia (USPVI).

TYPICAL PROPERTY VALUES

Revision 20191018

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
POLYMER PROPERTIES			
Melt Flow Rate			
at 190 °C and 2,16 kg	8	dg/min	ISO 1133
at 190 °C and 5 kg	23	dg/min	ISO 1133
Density ⁽¹⁾	963	kg/m ³	ISO 1183
MECHANICAL PROPERTIES ^{(1) (2)}			
Tensile test ^{(3) (4)}			
stress at yield	31	MPa	ISO 527-2
stress at break	15	MPa	ISO 527-2
strain at break	200	%	ISO 527-2
tensile modulus	1450	MPa	ISO 527-2
Flexural test			
Flexural modulus	1650	MPa	ISO 178
Flexural strength	32	MPa	ISO 178
Izod impact notched			
at 23 °C	4	kJ/m ²	ISO 180/A
Hardness Shore D	65	-	ISO 868
ESCR on Caps ⁽⁵⁾	8	h	SABIC method
THERMAL PROPERTIES			
Heat deflection temperature ^{(1) (2)}			
at 0,45 MPa (HDT/B)	94	°C	ISO 75-2
Vicat Softening Temperature ^{(1) (2)}			
at 10 N (VST/A)	129	°C	ISO 306
DSC test			
melting point	134	°C	ISO 11357-3
enthalpy change	226	J/g	ISO 11357-3

(1) Compression moulding of test specimen according to ISO 1872-2

(2) Conditioning of test specimen: temp. 23 °C, relative humidity 50 %, 24 hours

(3) Speed of testing: 50 mm/min

(4) Test specimen according to ISO 527-2 type 1BA, thickness 2 mm

(5) Determined in 10% Igepal CO-630 at 40 °C, 6 bar internal water pressure, thickness 1 mm

© 2019 Copyright by SABIC. All rights reserved

CHEMISTRY THAT MATTERS™

ANEXO III – FICHA TÉCNICA DO PP REPSOL ISPLEN PP080G2M

Technical data sheet

Chemicals



PP REPSOL ISPLEN PP080G2M

REPSOL ISPLEN PP080G2M is a homopolymer grade with a high fluidity intended for injection moulding. It is characterised by good flow properties that enables to fill the mould easier and by short cycle times with big articles. Articles manufactured with this grade have excellent chemical resistance, are easily decorated and can accept different colouring systems.

Applications

REPSOL ISPLEN PP080G2M is widely used for the production of consumer goods such as:

- Food containers and rigid packaging.
- Vacuum and cosmetic flasks.
- Garden and domestic furniture
- Base product for compounds

Recommended melt temperature range from 190 to 250°C. Processing conditions should be optimised for each production line.

PROPERTIES	VALUE	UNIT	METHOD
General			
Melt flow rate (230°C/ 2,16 kg)	20	g/10 min	ISO 1133
Density at 23°C	905	kg/m ³	ISO 1183
Mechanical			
Flexural modulus of elasticity	1.600	MPa	ISO 178
Charpy impact strength (23°C, notched)	3	kJ/m ²	ISO 179
Thermal			
HDT 0,45 MPa	85	°C	ISO 75
Others			
Shore Hardness	70	-	ISO 868

REPSOL ISPLEN PP080G2M complies with the European Directives regarding materials intended for contact with foodstuffs. The product mentioned herein is not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications. For further information, please contact our Technical Service and Development Laboratory or our Customer Care Service.

Storage

REPSOL ISPLEN PP080G2M should be stored in a dry atmosphere, on a paved, drained and not flooded area, at temperatures under 60°C and protected from UV radiation. Storage under inappropriate conditions could initiate degradation processes or undesired migration of additives included in its formulation which may have a negative influence on the processability and properties of the transformed product.

January 2017

This information is offered in good faith and meant only as a guide. The transformer or user will be, in each case, responsible for the processing conditions and the final use of the product. Freedom under patents, copyright and registered designs cannot be assumed.

Technical Service and Development:
Repsol Technology Centre
Ctra. de Extremadura AS, Km 18
28931 Móstoles, Madrid
Tel. +34 91 753 86 00
rttd_poliolfines@repsol.com

Headquarters:
Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid
Spain
www.chemicals.repsol.com

Customer Care:
secr@repsol.com

ANEXO IV – GRÁFICOS DSC DE MISTURAS HDPE-s/ HDPE-i

Tabela 18: Curvas de DSC das misturas HDPE-s/ HDPE-i obtidas diretamente do software.

Misturas HDPE-s/ HDPE-i	Virgem	Reciclada
100/0		
80/20		
60/40		
40/60		
20/80		
0/100		

ANEXO V – TABELAS COM PROPRIEDADES RELATIVAS AO MATERIAL (MISTURAS HDPE-S/ HDPE-I)

Tabela 19: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas virgens de HDPE-s/ HDPE-i.

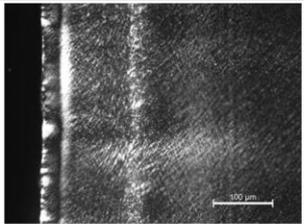
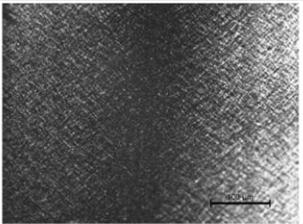
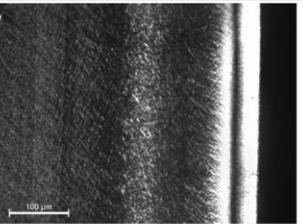
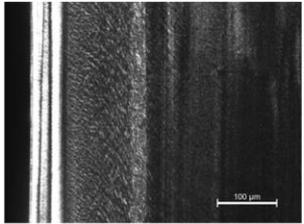
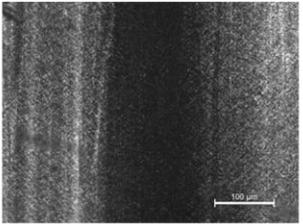
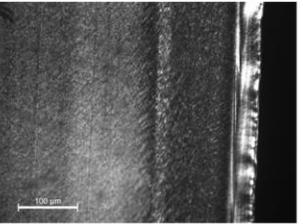
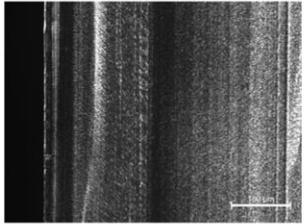
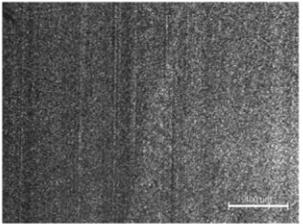
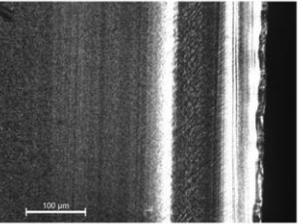
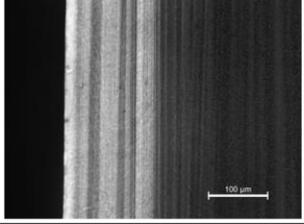
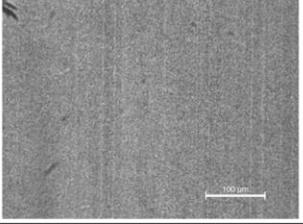
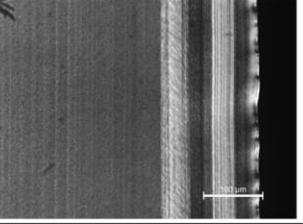
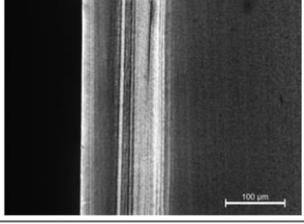
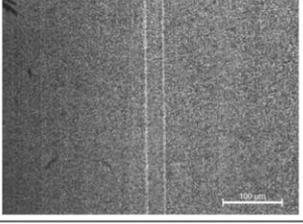
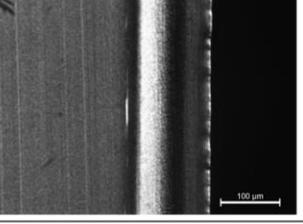
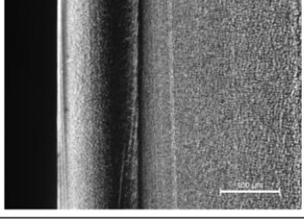
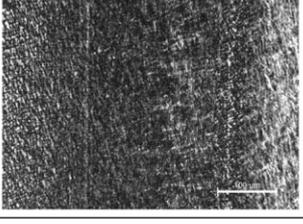
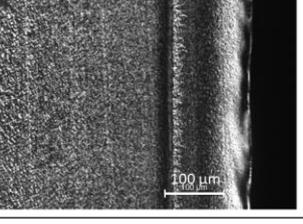
Mistura HDPE-s/ HDPE-i	Entalpia de Fusão (J/g)	
	Média	Desvio-Padrão
100/0	199,47	1,32
80/20	198,10	5,55
60/40	201,50	8,25
40/60	207,73	7,60
20/80	210,20	12,19
0/100	221,53	2,40

Tabela 20: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas recicladas HDPE-s/ HDPE-i.

Mistura HDPE-s/ HDPE-i	Entalpia de Fusão (J/g)	
	Média	Desvio-Padrão
100/0	187,30	17,44
80/20	203,57	5,30
60/40	196,07	7,72
40/60	205,83	6,93
20/80	216,17	10,22
0/100	218,83	1,46

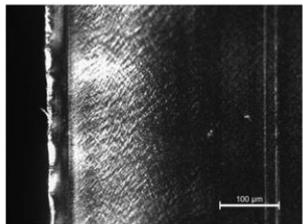
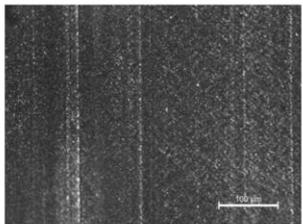
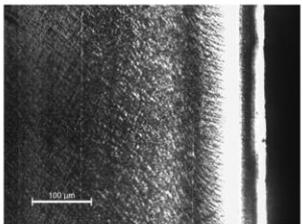
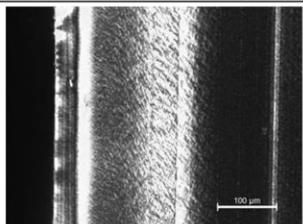
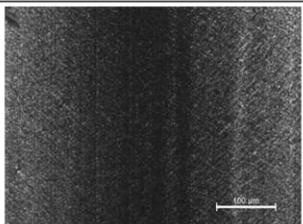
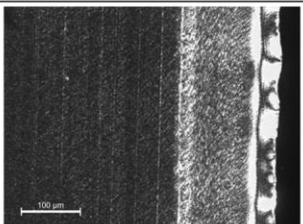
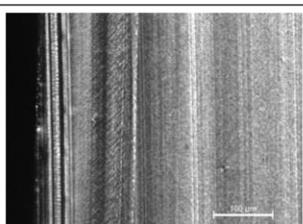
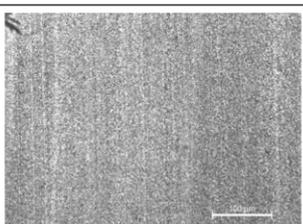
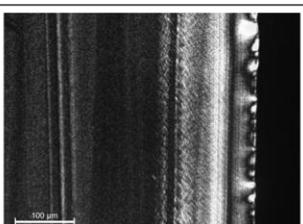
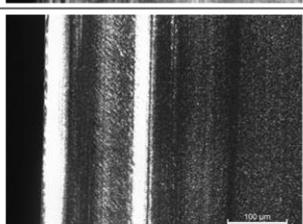
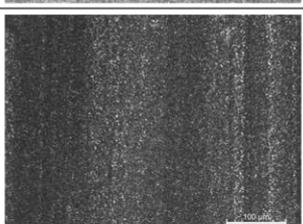
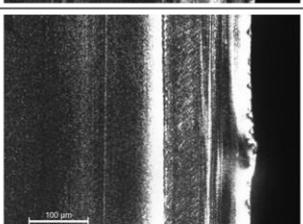
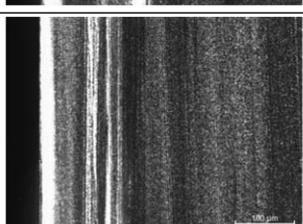
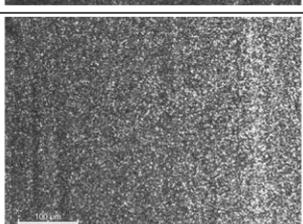
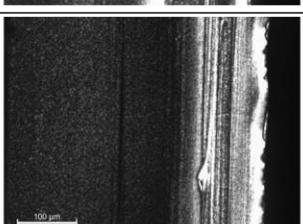
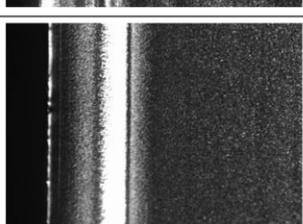
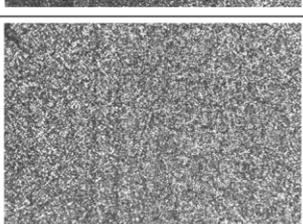
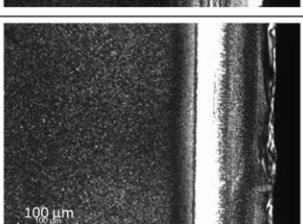
ANEXO VI – FOTOMICROGRAFIAS DE MISTURAS VIRGENS HDPE-s/ HDPE-i

Tabela 21: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s/ HDPE-i (20x0.55).

Misturas HDPE-s / HDPE-i	Lado Direito	Núcleo	Lado Esquerdo
100/0			
80/20			
60/40			
40/60			
20/80			
0/100			

ANEXO VII – FOTOMICROGRAFIAS DE MISTURAS RECICLADAS HDPE-S/ HDPE-I

Tabela 22: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas recicladas HDPE-s/ HDPE-i (20x0.55).

Misturas HDPE-s / HDPE-i	Lado Direito	Núcleo	Lado Esquerdo
100/0			
80/20			
60/40			
40/60			
20/80			
0/100			

ANEXO VIII – GRÁFICOS DSC DE MISTURAS HDPE-s/ PP-I

Tabela 23: Curvas de DSC das misturas HDPE-s/ PP-i obtidas diretamente do software.

Misturas HDPE-s/ PP-i	Virgem	Reciclada
100/0		
80/20		
60/40		
40/60		
20/80		
0/100		

ANEXO IX – TABELAS COM PROPRIEDADES RELATIVAS AO MATERIAL (MISTURAS HDPE-S/ PP-I)

Tabela 24: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas virgens de HDPE-s/ PP-i.

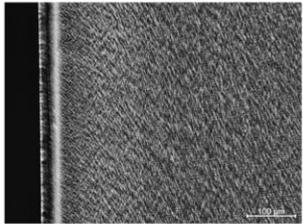
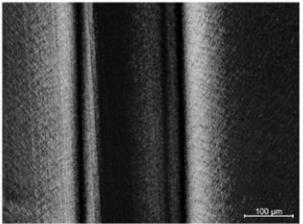
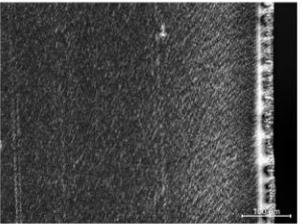
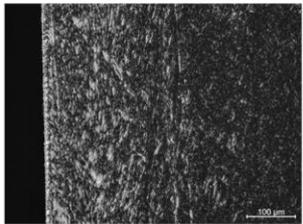
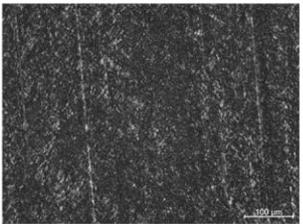
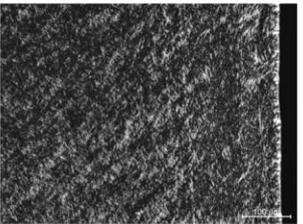
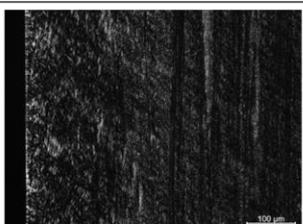
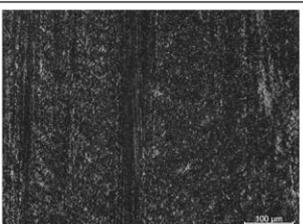
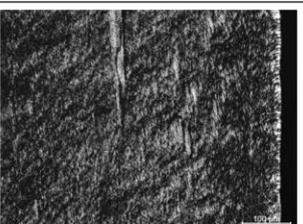
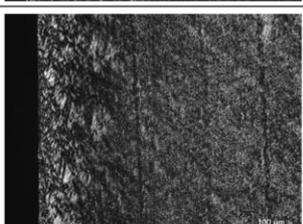
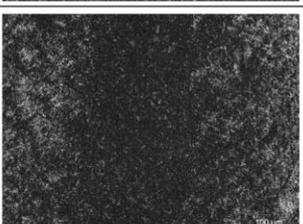
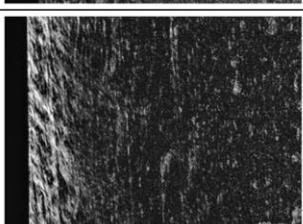
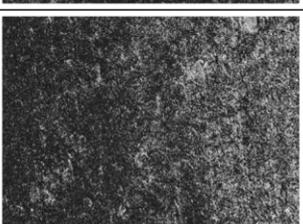
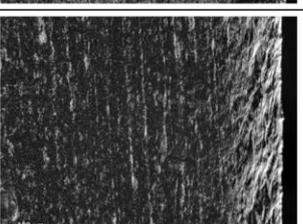
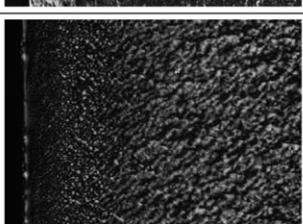
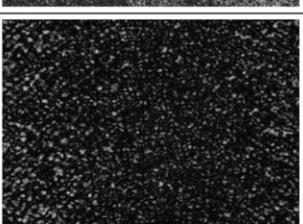
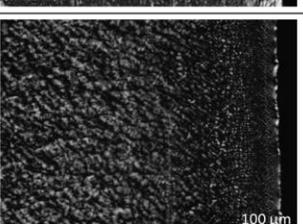
Mistura HDPE-s/ PP-i	Entalpia de Fusão (HDPE-s) (J/g)		Entalpia de Fusão (PP-i) (J/g)	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
100/0	37,14	4,30	-	-
80/20	34,97	1,88	21,86	8,94
60/40	39,60	1,32	15,27	0,89
40/60	32,24	4,61	16,28	2,06
20/80	34,78	4,88	16,57	1,42
0/100	-	-	20,27	3,17

Tabela 25: Dados obtidos nos ensaios de DSC para misturas recicladas de HDPE-s/ PP-i.

Mistura HDPE-s/ PP-i	Entalpia de Fusão (HDPE-s) (J/g)		Entalpia de Fusão (PP-i) (J/g)	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
100/0	39,68	8,62	-	-
80/20	36,83	8,27	14,87	3,77
60/40	36,01	3,90	16,25	1,55
40/60	36,94	0,70	18,50	0,64
20/80	30,15	5,56	16,67	0,78
0/100	-	-	18,75	1,83

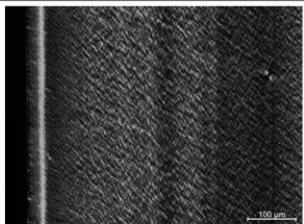
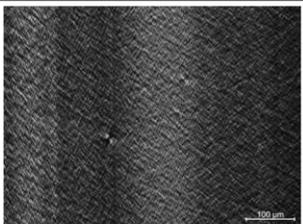
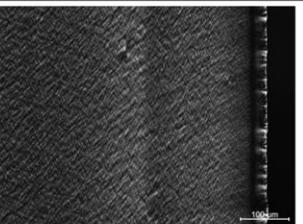
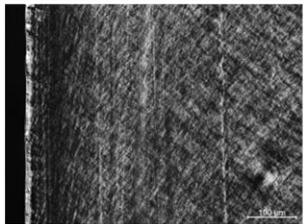
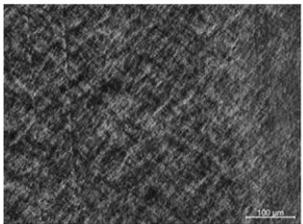
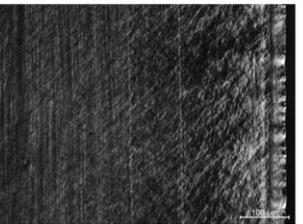
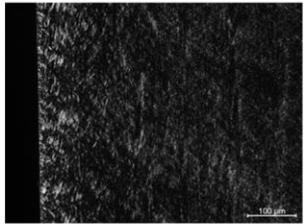
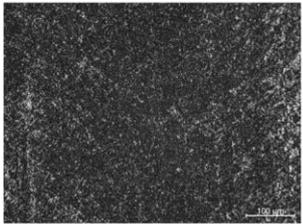
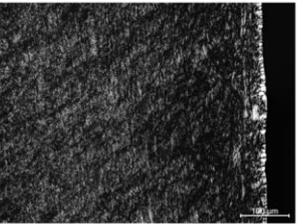
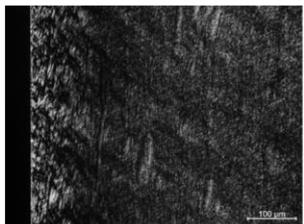
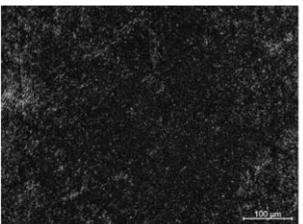
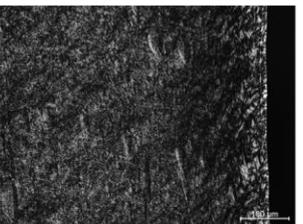
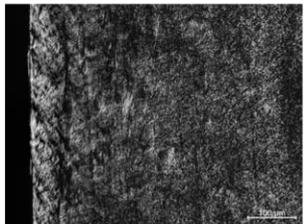
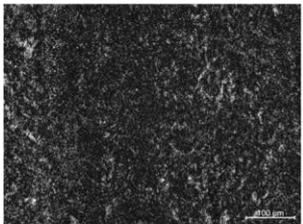
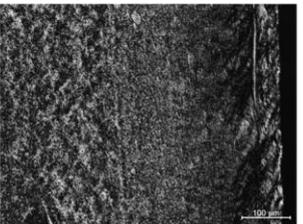
ANEXO X – FOTOMICROGRAFIAS DE MISTURAS VIRGENS HDPE-S/ PP-I

Tabela 26: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s / PP-i (20x0.55).

Misturas HDPE-s / PP-i	Lado Direito	Núcleo	Lado Esquerdo
100/0			
80/20			
60/40			
40/60			
20/80			
0/100			

ANEXO XI – FOTOMICROGRAFIAS DE MISTURAS RECICLADAS HDPE-S/ PP-I

Tabela 27: Fotomicrografias (luz polarizada) das amostras (lado direito, núcleo e lado esquerdo) de misturas virgens HDPE-s / PP-i (20x0.55).

Misturas HDPE-s / PP-i	Lado Direito	Núcleo	Lado Esquerdo
100/0			
80/20			
60/40			
40/60			
20/80			
0/100	