

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DO POLIETILENO RECICLADO NAS PROPRIEDADES DE  
PEÇAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM

Luciano Pisanu

Campina Grande  
Maio / 2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO POLIETILENO RECICLADO NAS PROPRIEDADES DE  
PEÇAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM**

Luciano Pisanu

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Campina Grande

Maio / 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P675i

2008 Pisanu, Luciano.

Influência do polietileno reciclado nas propriedades de peças obtidas pelo processo rotomoldagem / Luciano Pisanu. — Campina Grande: 2008 .  
86f. : il

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Referências.

Orientador: Dr. Tomás Jéferson Alves de Mélo .

1. Polietileno. 2. Roto moldagem. 3. Reciclagem. I. Título.

CDU 678.742.2 (043)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha esposa Nadja pelo incentivo, amor e dedicação incessante e a nossa filha Giulia.

## **CURRICULUM VITAE**

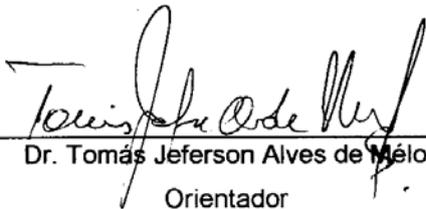
- Engenheiro Mecânico pela PUC-RS (1993).

**INFLUÊNCIA DO POLIETILENO RECICLADO NAS PROPRIEDADES DE  
PEÇAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM**

**Luciano Pisanu**

Dissertação aprovada em 15 de maio de 2008, pela banca examinadora  
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

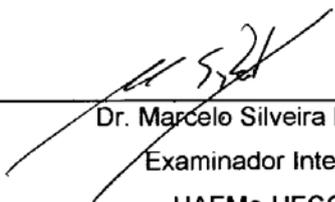


---

Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Orientador

UAEMa- UFCG

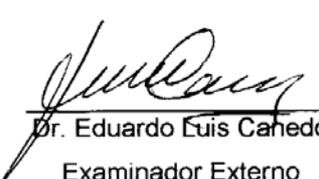


---

Dr. Marcelo Silveira Rabello

Examinador Interno

UAEMa-UFCG



---

Dr. Eduardo Luis Cañedo

Examinador Externo

UAEMa-UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Senhor meu Deus pelas bênçãos e força que recebo a cada instante de minha vida, dentre elas a oportunidade de subir mais este degrau no enriquecimento científico.

Ao meu orientador Dr. Tomás Jeferson Alves de pelo apoio e colaboração em todas as fazes do trabalho sugerindo melhorias e agregando valiosa cooperação ao estudo.

Ao meu co-orientador Dr. Marcelo Massayoshi Ueki que prestigiou-me com sua extraordinária sapiência ao transmitir seus conhecimentos fazendo-o com empenho e bom humor.

Ao Eng. M.Sc. Manuel Alpire Chavez que, com sua sabedoria concedeu proveitosa contribuição à este trabalho.

Ao Dr. Marcelo Rabello pela sua presteza em assistenciar-me em situações embaraçosas na execução desta dissertação e pela gentileza de ceder seus equipamentos para o sucesso desta publicação.

À Universidade Federal de Campina Grande pelo auxílio e disponibilidade de laboratórios e equipamentos para efetuar este estudo.

Ao SENAI CIMATEC especialmente na pessoa do Eng. M.Sc. Leone Peter Correa pelo apoio e incentivo a estudar e fazer o mestrado

A Eng. M.Sc. Josiane Dantas pelo apoio e disponibilização dos equipamentos do Laboratório de Plástico do SENAI CIMATEC.

Aos colegas do SENAI CIMATEC Joyce, Jorge, Zora, Ricardo, Renata, Rômulo, Polyana e Humberto pela amizade e apoio.

Ao Dr. Cristiano Vasconcelos, Ariel Zanini, pelas discussões e sugestões apresentadas.

A Prof. Nadja do Instituto de Química da UFBA pelo apoio ao trabalho e a realização dos ensaios de MEV.

A BRASKEM especialmente a Bernadete Argolo pela concessão e disponibilização do laboratório para fazer análises.

A Nordeste Indústria e Comércio na pessoa do Sr. Francisco Torres e Eng. Marcelo Mazarro pela oportunidade de usar os equipamentos de rotomoldagem e o laboratório da empresa.

Enfim, agradeço à todos aqueles que de alguma forma agregaram em meu enriquecimento intelectual e pessoal.

# **INFLUÊNCIA DO POLIETILENO RECICLADO NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ROTOMOLDAGEM**

## **RESUMO**

O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência do teor de polietileno reciclado nas propriedades das misturas obtidas a partir do processo de moldagem rotacional. Foram preparadas formulações de polietileno linear contendo um percentual de 20 até 80% de polietileno reciclado e comparadas com amostras de material 100% virgem e 100% reciclado. O polietileno virgem, após micronizado foi colorido com 0,5% de pigmento orgânico azul de ftalocianina, em um misturador intensivo tipo Henschell com a finalidade de simular uma produção industrial. O material reciclado foi obtido a partir da extrusão de aparas e peças refugadas do processo de rotomoldagem. Este material extrudado foi micronizado e misturado manualmente ao material virgem para compor as formulações com diferentes teores de reciclado. Inicialmente foram avaliadas as propriedades de escoamento a seco e distribuição granulométrica de todas as amostras para garantir um bom desempenho no processo de rotomoldagem. As amostras rotomoldadas foram submetidas a um ensaio de fluxo por meio do índice de fluidez e às propriedades mecânicas sob tração e impacto. Os resultados mostraram que houve redução do índice de fluidez em função do teor de reciclado. As propriedades mecânicas sob tração, tensão no ponto de escoamento e alongamento no escoamento, inicialmente foram reduzidas e, em seguida, nas amostras com maior teor de reciclado, alcançaram valores até maiores que a amostra com material virgem. A tenacidade e a resistência ao impacto Izod apresentaram um aumento com o teor de reciclado, provavelmente em função da mudança na cristalização do polietileno provocada pela reticulação e/ou pela melhor condição de homogeneização proporcionada pela extrusão. Quanto a resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR) evidenciou-se perda desta propriedade em até 50% na parte interna da amostra quando comparada com o lado externo. Com este estudo concluiu-se que a presença

de reciclado que contém o pigmento melhor incorporado, afeta mais consideravelmente a resistência ao tenso fissuramento do que as propriedades mecânicas de curta duração. A exposição ao envelhecimento acelerado salientou a maior perda de propriedades mecânicas sob tração quando as amostras foram expostas do lado interno. No processo houve maior consumo de anti-oxidante e aditivo anti UV no interior do moldado, sujeito a altas temperaturas e em contato com o oxigênio.

## **EFFECT OF RECYCLED POLYETHYLENE CONTENT ON THE PROPERTIES OF ROTOMOLDED PIECES**

### **ABSTRACT**

This work is concerned the effect of recycled material content on the properties of rotomolded polyethylene pieces. Linear low density polyethylene (LLDPE) formulations with 0 to 100% recycled material were tested. Virgin LLDPE was mixed with 0.5% phthalo-blue pigment in a Henschel type high intensity mixer to simulate an industrial product. The recycled material was obtained from the extrusion of rejects from the rotomolding process itself. Samples were micronized, manually compounded with different proportion of virgin to recycled material, and rotomolded. Dry flow properties and particle size distribution were controlled to insure good behavior during the rotomolding. Scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to characterize the material. Melt flow index, impact strength, and mechanical properties under traction were measured on the rotomolded samples. Yield stress and tensile strength, initially lower, increased afterwards in samples with large content of recycled material. Impact strength increased uniformly with the content of recycled material, probably due to changes in crystallization caused by cross-linking and/or because of the better homogenization during extrusion. The presence of recycled material also improved pigment incorporation. Resistance to environmental stress cracking (ESCR) was found to be 50% lower in the internal areas as compared to the external ones, and this may compromise the performance of the rotomolded pieces in the long term. A preliminary study of accelerated aging revealed a significant loss of properties when samples were exposed on the internal side. This effect may be explained by antioxidant and UV additive degradation on this side, exposed to the air and reaching higher temperatures during rotomolding process.

## PUBLICAÇÕES

- PISANU L., MÉLO T.J.A., UEKI M.M. Influência do teor de polietileno reciclado no índice de fluidez e nas propriedades mecânicas de peças obtidas no processo de rotomoldagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Campina Grande. **Anais...** Paraíba: Associação Brasileira de Polímeros -ABPOL. Brasil, 2007 em mídia eletrônica.
- PISANU L.; UEKI M.M. Fundamentos do processo de rotomoldagem. **Revista Ferramental**, Joinville, n.13, p. 27-38, 2007.
- PISANU L., MÉLO T.J.A., UEKI M.M. Influência do teor de polietileno reciclado nas propriedades mecânicas e de tenso fissuramento (ESCR) de peças obtidas no processo de rotomoldagem. In: PLASTSHOW, 4, 2008 São Paulo. **Anais...** São Paulo: Plastshow - Soluções para a indústria de Transformação de Plásticos – São Paulo, Brasil, meio eletrônico.

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS.....  | vi   |
| RESUMO .....   | viii |
| EFFECT OF RECYCLED POLYETHYLENE CONTENT ON THE<br>PROPERTIES OF ROTOMOLDED PIECES..... | x    |
| PUBLICAÇÕES .....  | xi   |
| SUMÁRIO .....  | xii  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | xiv  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | xv   |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....  | xvii |
| 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....  | 1    |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 3    |
| 2.1 O processo de moldagem rotacional.....   | 3    |
| 2.2 Polietileno .....  | 17   |
| 2.2.1 Obtenção do polietileno .....  | 17   |
| 2.2.2 Estrutura e propriedade do polietileno .....                                     | 18   |
| 2.2.3 Classificações dos polietilenos.....   | 19   |
| 2.2.3.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD).....                                     | 21   |
| 2.2.3.2 O polietileno linear de baixa densidade (PELBD).....                           | 21   |
| 2.2.3.3 Polietileno de alta densidade (PEAD).....                                      | 22   |
| 2.2.3.4 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....                         | 22   |
| 2.3 Degradação do polietileno.....   | 23   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 32   |
| 3.1 Materiais.....   | 32   |
| 3.2 Métodos.....   | 33   |
| 3.2.1 Preparação da matéria prima.....   | 34   |
| 3.2.1.1 Micronização .....   | 34   |
| 3.2.2 Mistura do pigmento ao polímero virgem micronizado.....                          | 35   |
| 3.2.3 Obtenção das amostras misturadas a seco .....                                    | 36   |
| 3.2.4 Preparação das amostras por moldagem rotacional.....                             | 36   |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 3.2.5   | Obtenção dos corpos de prova das peças rotomoldadas .....                          | 38 |
| 3.2.6   | Caracterização da matéria prima micronizada.....                                   | 39 |
| 3.2.7   | Caracterização das formulações rotomoldadas .....                                  | 39 |
| 3.2.7.1 | Ensaio de índice de fluidez .....  | 39 |
| 3.2.7.2 | Caracterização mecânica .....  | 40 |
| 3.2.7.3 | Caracterização térmica.....  | 40 |
| 3.2.7.4 | Caracterização morfológica .....   | 41 |
| 3.2.7.5 | Ensaio de resistência ao tenso fissuramento ambiental<br>(ESCR) (ASTM D 1693)..... | 41 |
| 3.2.7.6 | Ensaio de exposição artificial .....   | 42 |
| 3.2.7.7 | Análise de medição de cores .....  | 43 |
| 4       | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 45 |
| 4.1     | Análise granulométrica da matéria prima micronizada .....                          | 45 |
| 4.2     | Análise do escoamento a seco .....   | 46 |
| 4.3     | Ensaio de índice de fluidez (MFI).....   | 47 |
| 4.4     | Comportamento térmico.....   | 48 |
| 4.5     | Caracterização das propriedades mecânicas das formulações .....                    | 51 |
| 4.5.1   | Propriedades mecânicas sob tração.....   | 51 |
| 4.5.2   | Ensaio de resistência ao impacto .....   | 54 |
| 4.6     | Análise da superfície das amostras rotomoldadas por<br>microscopia ótica.....      | 56 |
| 4.7     | Análise de resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR)...                   | 58 |
| 4.8     | Ensaio de exposição artificial .....   | 61 |
| 4.8.1   | Ensaio mecânico de tração das amostras envelhecidas .....                          | 61 |
| 4.8.2   | Microscopia eletrônica de varredura .....  | 67 |
| 4.9     | Análise por colorimetria .....   | 72 |
| 5       | CONCLUSÕES.....  | 75 |
| 6       | SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....  | 76 |
| 7       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 77 |
|         | ANEXO A.....   | 84 |
|         | ANEXO B.....   | 87 |

## **ÍNDICE DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2-1 - Classificação do tipo de circulação no molde .....   | 8  |
| Tabela 2-2 - Tabela de propriedades dos polietilenos (Albuquerque, 1999)....                                | 20 |
| Tabela 3-1 - Composições das misturas entre polímeros virgem e reciclado<br>moldadas por rotomoldagem. .... | 36 |
| Tabela 4-1 - Resultados da análise térmica por DSC .....  | 49 |
| Tabela 4-2 - Resultados da análise da resistência ao tenso fissuramento<br>ambiental. ....                  | 59 |
| Tabela 4-3 - Legenda dos gráficos analisados por reflectância .....   | 72 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2-1. Abastecimento manual de material no molde. ....   | 5  |
| Figura 2-2. Comportamento do material no aquecimento (Crawford & Throne, 2002).....                             | 6  |
| Figura 2-3. Ciclo típico de temperaturas no processo de rotomoldagem (Santos, 2004).....                        | 7  |
| Figura 2-4. Tipos de movimento do pó no interior do molde (Crawford & Throne, 2002). ....                       | 7  |
| Figura 2-5. Ciclo de rotomoldagem (Islabão, 2005) .....   | 9  |
| Figura 2-6. Representação da pigmentação a seco e por extrusão (Rijkmans, 2005).....                            | 11 |
| Figura 2-7. Esquema de segregação radial (Olinek et al., 2005). ....  | 16 |
| Figura 2-8. Estrutura esquemática do polietileno linear sem ramificações (Coutinho et al, 2003). ....           | 20 |
| Figura 2-9 - Tipos de ramificação no PELBD e PEBD (Silva, 1999) .....   | 22 |
| Figura 2-10. Esquema simplificado das etapas de fotodegradação do polietileno (Andrady et al, 1998) .....       | 27 |
| Figura 3-1. Fluxograma para obtenção das matérias primas e amostras. ....                                       | 33 |
| Figura 3-2. Moinho micronizador de um segmento (Crawford & Throne, 2002). ....                                  | 34 |
| Figura 3-3. Foto dos discos do moinho micronizador.....   | 35 |
| Figura 3-4. Misturador intensivo.....   | 35 |
| Figura 3-5. Molde de aço usado na obtenção das amostras rotomoldadas.....                                       | 37 |
| Figura 3-6. Representação do painel de controle da máquina Rotoline 3500 com a programação do experimento. .... | 37 |
| Figura 3-7. Parte da peça de onde foram extraídos os corpos de prova. ....                                      | 38 |
| Figura 3-8. Corpos de prova das amostras de rotomoldado .....   | 38 |
| Figura 3-9. Modelo de dobramento e exposição da amostra entalhada na solução de igepol.....                     | 42 |
| Figura 3-10. Sólido de variação de cores no sistema $L,a,b$ (Hunter Associates Laboratory Inc, 2001).....       | 44 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4-1. Distribuição granulométrica do pó micronizado. ....   | 45 |
| Figura 4-2. Análise do escoamento a seco do polietileno micronizado virgem e reciclado.....                             | 46 |
| Figura 4-3. Imagem do polietileno virgem e recuperado observado com aumento de 40 X.....                                | 47 |
| Figura 4-4. Índice de fluidez absoluto e relativo das amostras. ....  | 48 |
| Figura 4-5. Gráfico da temperatura de cristalização. ....   | 50 |
| Figura 4-6. Termograma de cristalização das amostras 100P, 40R, 60R e 100R. ....  | 50 |
| Figura 4-7. Grau de cristalinidade nas amostras rotomoldadas .....  | 51 |
| Figura 4-8. Propriedades mecânicas das amostras rotomoldadas .....  | 53 |
| Figura 4-9. Gráfico da energia até a ruptura (tenacidade) .....   | 54 |
| Figura 4-10. Resistência ao impacto.....  | 55 |
| Figura 4-11. Imagens obtidas no microscópio óptico com aumento de 40X... ..   | 58 |
| Figura 4-12. Gráfico do ESCR. ....  | 59 |
| Figura 4-13. Gráfico do módulo elástico .....   | 63 |
| Figura 4-14. (A) e (B) - Tensão máxima no escoamento e deformação na força máxima respectivamente .....                 | 64 |
| Figura 4-15 (A) e (B) - Deformação na ruptura e tenacidade respectivamente.....   | 66 |
| Figura 4-16. Imagens das amostras obtidas por MEV .....   | 70 |
| Figura 4-17. Curvas de reflectância das amostras sem envelhecimento acelerado: lado interno (A), lado externo (B). .... | 73 |
| Figura 4-18. Gráfico da reflectância das amostras expostas ao intemperismo (A) lado interno e (B) lado externo. ....    | 74 |
| Figura 4-19. Gráfico comparativo do índice de amarelecimento das amostras lado interno (A) e externo (B).....           | 74 |

## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

$\alpha$ - Alfa

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais

cm - centímetro

Cp - Corpo de prova

CV - Cavalo Vapor

DSC – Calorimetria Diferencial por Escaneamento

ESCR - Resistência ao Tenso Fissuramento Ambiental

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

g- Grama

GPC – Cromatografia de permeação a gel

j - joule

kj - kilojoule

kg - kilograma

kgf- kilograma força

kN - kilo Newton

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

m - metro

min- minuto

mm – milímetro

MFI – Índice de fluidez

OIT - Tempo de Indução Oxidativa

P - Virgem

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PELMD - Polietileno Linear de Média Densidade

PEUAPM- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PVC - Policloreto de Vinila

PP - Polipropileno

R - Reciclado

RPM - Rotações por Minuto

tm – temperatura de fusão

tg- temperatura de transição vítrea

UV- Ultravioleta

W - Watt

## 1 INTRODUÇÃO

A moldagem rotacional também conhecida como fundição rotacional ou rotomoldagem é um processo de transformação de materiais poliméricos empregados na produção de peças ocas ou abertas, como tanques, playgrounds, peças técnicas, manequins e brinquedos. É um processo simples e econômico onde um molde oco é abastecido com resina em pó ou líquida e colocado em uma câmara aquecida, que gira em dois movimentos com rotações baixas e distintas. A ausência de aplicação de tensões elevadas sobre a resina é um grande diferencial sobre outros processos, pois proporciona peças ocas com baixo nível de tensões residuais.

A moldagem rotacional é menos usada pela indústria do que outros processos como injeção, sopro e extrusão, porém vem demonstrando um crescimento notável nos últimos anos, prova disso é que em 2006 houve um consumo de mais de 40.000 ton de resina termoplástica para esta finalidade, cerca de 20% de crescimento em relação ao ano anterior. O mercado de moldagem rotacional está expandindo e investindo em tecnologia com intuito de ampliar seu espaço no mercado de transformação de plástico. Na aplicação nacional de produtos rotomoldados o mercado da construção civil destaca-se com cerca de 42% de uso, seguido do agrícola com 22%, tanques 12%, brinquedos 11%, automobilístico 8% e 5% se dividem em outros segmentos (Silva, 2004).

O polímero mais utilizado na rotomoldagem é o polietileno com densidade na faixa de 0,92 a 0,96 g.cm<sup>-3</sup> a depender do produto (Islabão, 2005). Na rotomoldagem o índice de fluidez pode variar entre 2 e 8 g.10min<sup>-1</sup> e um valor acima de 10 indica um polietileno com baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas e baixa resistência ao stress cracking (ESCR). Se o índice de fluidez é inferior a 2g.10min<sup>-1</sup> (2,16Kg a 190°C) a viscosidade é considerada alta, o que dificulta a produção de peças com detalhes na superfície (Crawford e Throne,2002).

Diversas empresas de transformação por rotomoldagem adicionam proporções de material reciclado em seus produtos com o intuito de reaproveitar todas as aparas e peças não conformes resultantes do processo.

É sabido que o polímero quando exposto a longos períodos de calor e trabalho mecânico, inerentes ao processo de rotomoldagem, sofre degradação que leva a perda de propriedades. Apesar do risco que os danos da degradação podem ocasionar em peças rotomoldadas a maioria das empresas não avaliam o impacto que percentuais de material reciclado pode ocasionar em produtos finais, principalmente a longo prazo. Entre os produtos rotomoldados alguns necessitam apresentar alta resistência a esforços mecânicos, mesmo quando expostos ao intemperismo como é o caso de caixas d'água. Os plásticos rotomoldados têm sido usados em diversas aplicações na construção civil e estão suscetíveis à degradação, por exemplo, à radiação solar que é um dos agentes mais agressivos ao polietileno. Frente a esta realidade torna-se relevante conhecer o efeito de determinadas variáveis (temperatura, aditivos, material reciclado, etc.) sobre o desempenho final destes artigos rotomoldados.

Pesquisas sobre moldagem rotacional são escassas e poucas publicações estão disponíveis sobre este processo de transformação de polímeros. Em se tratando de misturas com diferentes proporções de material reciclado, o estudo do processo torna-se mais complexo, pois envolve o comportamento de materiais com histórias térmicas diferentes.

A partir destas constatações o presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito do teor de material reciclado nas propriedades mecânicas e térmicas de peças obtidas por rotomoldagem. Para auxiliar estas análises este trabalho pretende também:

- analisar a propriedade de fluidez com a adição de material reciclado;
- analisar a influência do teor de reciclado nas propriedades mecânicas (sob tração e impacto Izod) e térmicas (grau de cristalinidade e temperaturas de cristalização) das amostras;
- analisar a resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR) em função do teor de reciclado das amostras rotomoldadas;
- verificar o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas sob tração de peças rotomoldadas.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo foi realizada uma revisão sobre conceitos fundamentais do processo de moldagem rotacional bem como uma revisão de artigos sobre este processo particular de transformação de plásticos. Complementando foi feita uma revisão sobre conceitos fundamentais de polímeros, abordando o histórico do polietileno, classificação e aplicações, mecanismos de degradação e durabilidade.

### **2.1 O processo de moldagem rotacional**

A primeira patente relacionada com o processo de moldagem rotacional, segundo Bruins (1971), foi depositada por volta de 1855 e consistia de um sistema de eixo dispostos a 90° entre si que permitia o giro do molde em duas direções perpendiculares entre si, sistema este idêntico ao utilizado atualmente. O invento utilizou um molde oco (de duas ou três partes) onde foi inserida a matéria prima de forma fluida ou semi-fluida que foi uniformemente distribuída no interior do molde pelo giro biaxial proporcionado pelos dois eixos. A saída de gases e ar já existia neste sistema e o resfriamento foi com água fria. Outra patente desenvolvida em 1905 utilizou cera de parafina fundida em um molde não poroso. Em 1910, foi patenteado um processo de moldagem rotacional para produzir ovos de chocolate. A forma popular de manter a relação entre as velocidades dos eixos na razão de 4 para 1 foi primeiramente proposto em 1920 e, nesta época também foi proposto o uso de velocidade de rotação baixa, para evitar forças centrífugas excessivas, melhorando a uniformidade da espessura da parede do moldado. O PVC foi o primeiro polímero mencionado no processo de moldagem rotacional e patenteado em 1941. O período de 1940 até 1950 foi marcado pelo uso de compostos de PVC e durante este período ocorreu um grande refinamento nos equipamentos de moldagem rotacional e técnicas de manuseio.

Em 1958, a U.S. Industrial Chemicals Company introduziu os polietilenos em pó. Os primeiros polietilenos em pó eram da forma de pós precipitados que dois anos depois foram substituídos por pós obtidos de moagem mecânica. Esta forma de obtenção é a mais popular encontrada atualmente e é a mais

competitiva em preço com relação aos compostos de PVC e também a itens moldados por injeção e soprados.

Atualmente a micronização da matéria prima é feita em moinhos especiais de disco e o pó é separado por peneiras até atingir a granulometria ideal. A matéria prima micronizada facilita o escoamento no molde reduzindo assim o aprisionamento de ar (bolhas), acelera a plastificação, reduzindo o ciclo e ainda ajuda a prevenir a degradação. No mercado de rotomoldagem observa-se que a maioria das peças são produzidas com o polietileno linear de média densidade (PELMD), por apresentar vantagens como menor quantidade de manchas superficiais, menor porosidade e boas propriedades mecânicas. Dentre as muitas vantagens da moldagem rotacional destaca-se as mínimas limitações de formas, facilidade de substituir materiais e cores, possibilidade de peças com insertos, roscas, furos, aberturas e reforços. Como não há pressão excessiva sobre o material durante a moldagem, as peças ficam com mínimas tensões residuais (Crawford & Throne, 2002). Outras vantagens são:

- Os moldes para rotomoldagem são mais baratos que para outros processos;
- Na maioria dos casos, operações posteriores não são necessárias;
- Pouca quantidade de perdas – o peso desejado da peça é controlado na adição da matéria prima;
- Peças com paredes duplas são fáceis de serem moldadas;
- Possibilidade de produtos multi-camadas;
- Diferentes tipos de peças podem ser moldadas juntas ao mesmo tempo;

Por ser um processo onde o abastecimento e a desmoldagem são manuais como desvantagem tem-se os longos ciclos de aquecimento e resfriamento que favorecem a possibilidade de degradação térmica pelo tempo do material exposto a altas temperaturas. Outras desvantagens são:

- Apresenta-se pouco vantajoso para peças com alto volume de produção;
- O processo é limitado a poucos polímeros;
- Algumas geometrias com pequenos detalhes são difíceis de moldar;

- A dosagem de alguns aditivos pode tornar-se cara para ser misturada ao pó;

O processo de moldagem rotacional se divide em quatro etapas distintas:

**1ª etapa - Dosagem do pó (carga):** uma quantidade conhecida de material micronizado é adicionada dentro de um molde oco. Após a alimentação, o molde é fechado com auxílio de grampos ou parafusos, e segue para a próxima etapa, o aquecimento. Geralmente a pesagem do pó e a alimentação ocorrem manualmente, a Figura 2-1 apresenta a alimentação do molde.



Figura 2-1. Abastecimento manual de material no molde.

**2ª etapa - Aquecimento e Rotação:** após o carregamento e o fechamento do molde, o mesmo é conduzido para um forno onde inicia um movimento de rotação biaxial. O efeito sinérgico entre o calor recebido do forno e a movimentação biaxial resulta em um aquecimento uniforme do material no interior do molde (Crawford & Throne, 2002). Quando a temperatura no interior deste alcança a temperatura de amolecimento do polímero, o mesmo começará a aderir à superfície do molde Figura 2-2 (B) (superfície externa do molde indicada com seta vermelha) iniciando um processo de "sinterização". Com a continuidade do aquecimento o material começará a fundir e a estrutura formada entrará em colapso Figura 2-2(C). Com isso o ar que estava junto com as partículas de pó é retido, formando bolhas. Estas, se permanecerem na

peça, resultarão em perdas nas propriedades mecânicas, principalmente com relação à resistência ao impacto. Portanto, para a eliminação destas bolhas é necessária a continuidade do aquecimento após a fusão. Este aquecimento resultará em uma diminuição da viscosidade do polímero, o que tornará mais fácil o processo de dissolução do ar pela matriz polimérica, até que a maioria das bolhas tenha sido eliminada Figura 2-2(D). Se este aquecimento adicional for prolongado, a peça resultante não apresentará bolhas, porém exibirá degradação termo-oxidativa na sua superfície interna, com acentuada perda de resistência mecânica (Crawford & Throne, 2002).

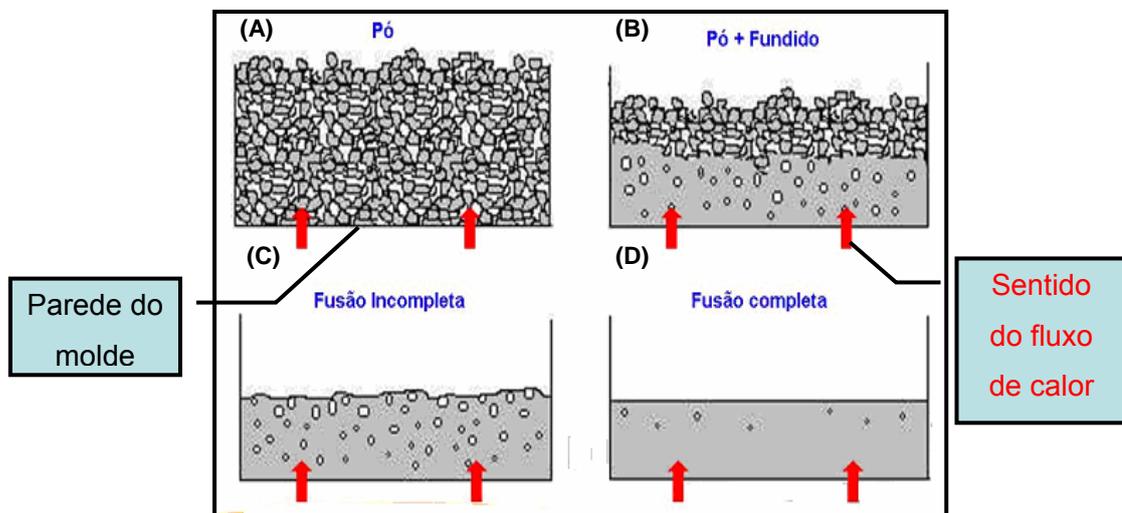


Figura 2-2. Comportamento do material no aquecimento (Crawford & Throne, 2002).

O ciclo térmico do processo de rotomoldagem desde a entrada do molde no forno até a temperatura de desmoldagem está representado pelo gráfico da Figura 2-3. A curva laranja do gráfico representa a temperatura interna do forno e a verde a temperatura do polímero.

- A** - O material começa a fundir-se e aderir ao molde;
- B** - O material está completamente fundido;
- C** - Ocorre o colapso das bolhas de ar do material fundido;
- D** - Ocorre a cristalização completa;

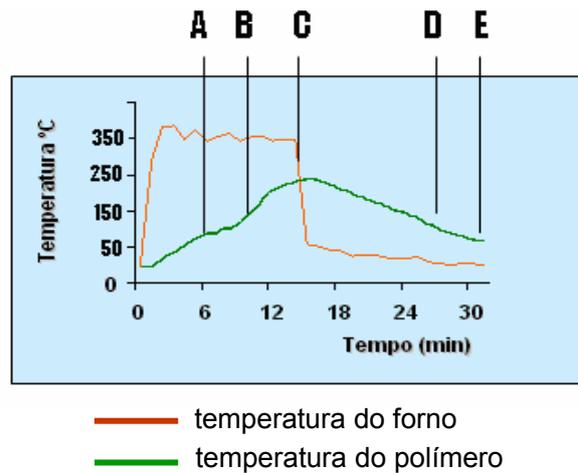


Figura 2-3. Ciclo típico de temperaturas no processo de rotomoldagem (Santos, 2004).

A condição ideal de moldagem é alcançada quando a peça apresentar algumas bolhas próximas à superfície interna, sem apresentar degradação termo-oxidativa. Esta condição de moldagem é determinada, na prática, por tentativa e erro (Crawford & Throne, 2002).

O movimento do pó em um sistema em revolvimento pode ser geralmente categorizado em três tipos ilustrados na Figura 2-4.

- Fluxo de circulação estável- Tombamento
- Fluxo de circulação instável - Avalanche
- Escorregamento-fluxo, ou fluxo de leito estático.

A Tabela 2-1 classifica cada tipo de fluxo com suas características os movimentos do pó no interior do molde.

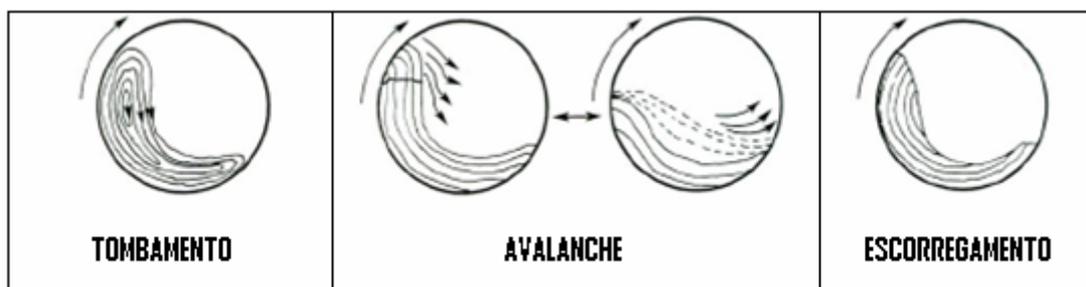


Figura 2-4. Tipos de movimento do pó no interior do molde (Crawford & Throne, 2002).

Tabela 2-1 - Classificação do tipo de circulação no molde

| Características      | Circulação Estável<br>"Tombamento" | Circulação Instável<br>"Avalanche" | Escorregamento |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------|
| Atrito do molde      | Alto                               | Muito Alto                         | Muito baixa    |
| Transmissão de Calor | Melhor                             | Razoável                           | Ruim           |
| Mistura              | Máxima                             | Razoável                           | Nenhuma        |
| Avaliação            | Ideal                              | Razoável                           | Inadequado     |

O processo de resfriamento também possui grande influência sobre as propriedades mecânicas da peça moldada. Se o resfriamento for lento, para materiais semicristalinos como o polietileno, existe tempo suficiente para o crescimento de cristais, o que resultara em peças com alta rigidez, mas com baixa resistência ao impacto. Pelo contrário, um resfriamento muito rápido resultará em diferenças de temperaturas bruscas na parede da peça, o que provoca variações na estrutura do material, com diferentes níveis de contração do polímero. Estas diferenças de estrutura e níveis de contração resultarão no empenamento da peça (Crawford & Throne, 2002).

O tempo de resfriamento depende:

- Temperatura ambiente;
- Espessura da peça;
- Material e espessura do molde;
- Volume e velocidade do ar;
- Características superficiais do molde;
- Temperatura e vazão da água de refrigeração;
- Taxa de retirada do ar e da água da estação de resfriamento

**3ª etapa - Resfriamento e Rotação:** ainda em movimento o molde é retirado da câmara e inicia-se o processo de resfriamento. O resfriamento do molde pode ocorrer por ar ambiente, jato de ar forçado, jato de água pulverizado e ainda por sistemas mais complexos como camisas envoltas no molde.

**4ª etapa - Desmoldagem:** após o molde e a peça serem resfriados, o movimento de rotação biaxial é cessado, e o molde é conduzido para uma estação de desmoldagem. A abertura do molde e a extração da peça são feitas manualmente. Depois da extração da peça, o molde é novamente carregado com material e o ciclo recomeça.

A Figura 2-5 representa esquematicamente um ciclo completo da moldagem rotacional.

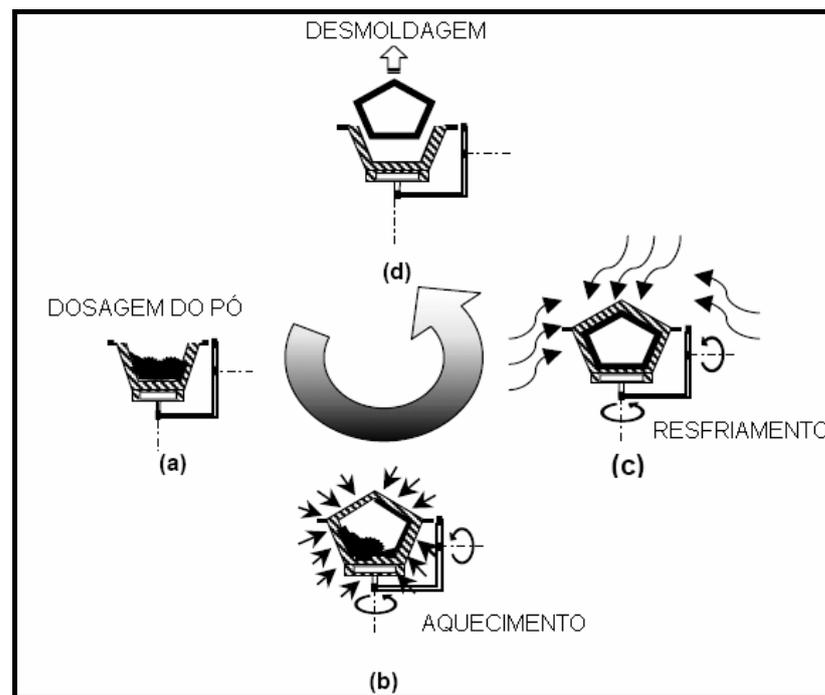


Figura 2-5. Ciclo de rotomoldagem (Islabão, 2005).

Alguns trabalhos relevantes na área de moldagem rotacional que envolvem o efeito do processamento nas propriedades do produto serão apresentados a seguir em ordem cronológica:

Crawford et al. (1991) avaliaram como obter as melhores condições de rotomoldagem utilizando um polietileno Sclair 8504 da Dupont. Observaram após variar tempo e temperatura do forno diversas vezes que a oxidação na superfície interna do rotomoldado reduz drasticamente a resistência ao impacto da peça. Relataram também que a geometria do molde, a velocidade e a relação de rotação tem influência na distribuição do pó na superfície do molde e pode contribuir para a mistura aumentar ou proporcionar segregação. A partir

destas conclusões e com o auxílio de um sistema computacional (ROTOSIM) foi obtida uma janela de operação mais econômica e com as melhores propriedades mecânicas.

Crawford & Nugent (1992) mostraram que o tempo de aquecimento e a temperatura do forno têm um grande efeito na resistência ao impacto das peças moldadas. Tempos maiores de forno bem como altas temperaturas fazem decrescer a resistência ao impacto pelo maior grau de degradação apresentado, principalmente nas partes internas onde o contato com o oxigênio é maior. Baseado neste resultado, os autores deste artigo, patentearam um dispositivo chamado ROTOLOG que permite medir a temperatura do ar dentro do molde e que pode ser usado para controlar o ciclo de moldagem.

Oliveira et al. (1996) observaram que quando o aquecimento é excessivo, uma camada de material degradada é formada na superfície interna conduzindo a uma drástica diminuição na resistência ao impacto das peças de polietileno rotomoldadas. Para uma moldagem adequada, deve ser feita a remoção completa de ar retido dentro do molde antes que a degradação da superfície interna da peça seja iniciada. Estas condições ótimas são influenciadas pela concentração de antioxidante constatada através de análises com DSC e pela atmosfera interna do molde.

Tibor & White (1996) estudaram que a pigmentação em rotomoldagem é tradicionalmente misturado a seco. Na moldagem rotacional ocorrem baixas tensões durante o processo, assim os pigmentos misturados não distribuem uniformemente, mas ocupam as linhas de fusão entre as partículas. Isto conduz a um enfraquecimento da interface, e propicia um ponto de iniciação da trinca. Estudos experimentais com pigmentos misturados a seco em polietileno indicaram que a redução da força de impacto de peças moldadas, e a magnitude desta redução varia dependendo de resina, pigmento e condições de processo. A má distribuição de pigmento pode conduzir a regiões fracas, que se tornam locais de iniciação da trinca. Pigmentos também podem influenciar na cristalização dos polímeros, como é o caso do azul ftalocianina e provocar empenamento e/ou contração excessiva nas peças. Compostos obtidos por extrusão apresentam boas propriedades mecânicas quando

comparados com misturas a seco, isto corrobora com a hipótese de que uma mistura com cisalhamento conduz a moldados com superiores propriedades mecânicas. A Figura 2-6 representa esquematicamente a diferença na pigmentação a seco e por meio de extrusão.

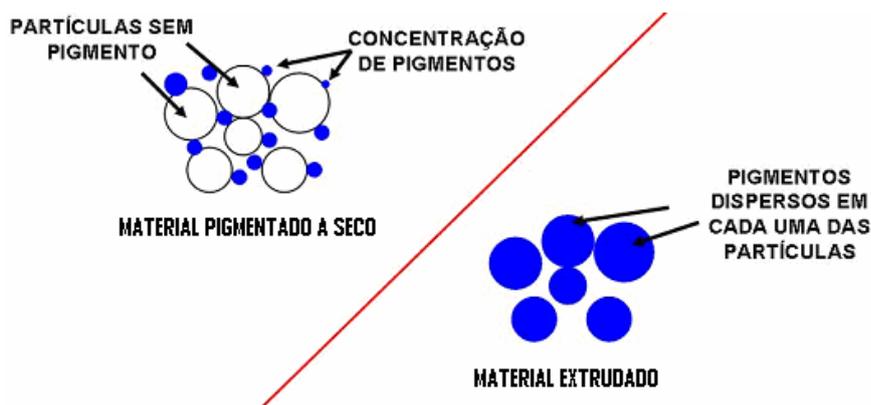


Figura 2-6. Representação da pigmentação a seco e por extrusão (Rijkmans, 2005).

Cramez et al. (1996), observaram que as características do molde (material e espessura da parede do molde) modificam a taxa de aquecimento e, por conseguinte, o começo de degradação do polímero. Enquanto a temperatura de 225 °C é ótima para moldagens feitas em um molde de aço comum com parede de 2 mm, ela causará degradação, caso seja utilizado um molde de alumínio de 6 mm ou de aço inox com 2 mm. Para uma perfeita moldagem é preciso conhecer a temperatura no interior do molde para não ultrapassar os limites e degradar o polímero. Este estudo foi realizado com polietilenos Sclair 8504 (Dupont) NCPE 8644 (Borealis) e polipropileno da BE 182B (Borealis). Utilizando moldes de 3mm de parede feitos de aço comum, inox e alumínio e controlando a atmosfera do forno durante a rotomoldagem por um sistema chamado Rotolog (monitoramento em tempo real), concluíram que a temperatura adequada no interior do molde é um parâmetro fundamental na rotomoldagem e há uma clara relação com a microestrutura e propriedade dos moldados.

McDaid & Crawford (1997) avaliaram a moagem do polietileno para rotomoldagem, onde afirmaram que o número e o tamanho dos poros e as bolhas internas dependem da qualidade do pó e da distribuição granulométrica das partículas; partículas grandes e com superfície irregular conduzem ao aparecimento de bolhas internas e porosidade na superfície interna.

Avella et al. citado por Cramez et al. (1998) afirmaram que os pigmentos podem atuar como nucleante em polímeros rotomoldados. Para comprovar esta afirmação os autores adotaram dois métodos diferentes de mistura, um a seco por turbo blender (misturador intensivo-Caccia AVO 1550C) e outro por extrusão numa mono-rosca Kilion KN 150. As peças obtidas em polietileno Sclair 8504 da Dupont, com parede de 3mm foram produzidas numa Rotomoldadora Caccia 1400 A. Para o polietileno não é fácil estimar o efeito na nucleação pois a cinética de cristalização é muito rápida. O uso de agentes de nucleação favorece a diminuição dos esferulitos e a temperatura de cristalização tende a aumentar em relação ao polímero base. Neste mesmo trabalho durante o processo de rotomoldagem dois diferentes pigmentos foram usados: 0,15% de pigmento azul não nucleante (*sodium aluminium sulphosilicate*) e um pigmento vermelho nucleante com concentração de 0,15 e 0,30% (*chromophtal scarlat*). As misturas obtidas foram avaliadas por DSC e microscopia óptica com luz polarizada em termos de cristalização, morfologia do polímero e dispersão do pigmento. Foi observado que quando o pigmento foi adicionado ao polímero base num turbo blender, a resistência a tração e escoamento caíram severamente. Este efeito foi mais acentuado pela pobre dispersão do pigmento em pontos da superfície do polímero; quando o material foi extrudado ocorreu uma dispersão do pigmento mais uniforme na peça com melhoria nas propriedades.

A temperatura máxima experimentada durante a moldagem rotacional é um importante parâmetro de controle de qualidade, além de outros como a taxa de aquecimento do molde, o tipo de material que o molde foi construído, etc. Cramez et al. (2000) utilizando o polietileno Sclair 8504 da Du Pont com 0.04% de antioxidante Irganox 1010, realizaram experimentos através da técnica de tempo de indução oxidativa (OIT) para obter um modelo empírico capaz de

predizer a temperatura de ar interna ótima para a moldagem rotacional. Segundo os autores é possível predizer o início da degradação do polímero pela taxa de consumo do antioxidante. O monitoramento com precisão da temperatura dentro do molde com sistemas de medição em tempo real permite parar o aquecimento, através de remoção do molde do forno, quando a temperatura interna ideal de ar for alcançada.

Oliveira & Cramez (2001) investigaram o efeito do tipo de mistura a seco e por extrusão de pigmento na morfologia desenvolvida durante a moldagem rotacional do polipropileno (PP) e do polietileno (PE). O polipropileno utilizado foi da Borealis AG MC55T1 ( MFI = 13 g.10min<sup>-1</sup>) e o polietileno linear de média densidade (PELMD) da DuPont (MFI = 1.9 g.10 min<sup>-1</sup>). Um misturador intensivo modelo Caccia AVO 15550 C e uma extrusora Killion KN-150 monorosca foram usados para misturar os polímeros com percentual de 0,1% e 1% de antioxidante Irganox 1010. Um pigmento azul Chromophtal Scarlet HC7761 (Hampton Colours) com concentração de 0,15% foi adicionado com o objetivo de avaliar a sua influência como nucleante. As peças cúbicas de 440 x 440 x 400mm e 3mm de espessura foram moldadas numa máquina de Rotomoldagem Caccia 1440. Através da microscopia óptica com luz polarizada foi observado que a morfologia é afetada pelas condições de processo, especialmente a superfície interna que entra em contato com ar, onde a sensibilidade à temperatura é mais alta e a degradação é mais susceptível de acontecer. No mesmo estudo da degradação do PE foi observado uma redução da cristalinidade. Foi observado que a degradação foi menor quando aumentou o conteúdo de antioxidante ou, foi usada uma atmosfera inerte, porém sem melhorias significativas das propriedades mecânicas. A resistência ao impacto do PE sofreu uma melhora induzida pela presença do pigmento que atuou como nucleante. No PP ocorreu um aumento da temperatura de cristalização e do grau de cristalinidade, o que impediu uma melhora na resistência ao impacto. A mistura do pigmento através da extrusão foi eficaz na redução do tamanho do esferulito, enquanto a mistura a seco promoveu uma má dispersão do pigmento na superfície do polímero, diminuindo a resistência das peças. Neste estudo foi observado que os pigmentos orgânicos conferiram

ao polietileno resistência menor do que quando foram utilizados os pigmentos inorgânicos.

Takács et al. (2001) estudaram diversas misturas de polietileno pós-industrial recuperado de vários processos com modificadores de impacto a base de polietileno copolimerizado com buteno, hexeno ou octeno. O propósito deste trabalho foi obter misturas de resinas com vários modificadores de impacto para ter um produto de viscosidade satisfatória na moldagem rotacional e ao mesmo tempo satisfazendo as exigências para aplicações comerciais. No caso de polietilenos pós consumo de diversas fontes como extrusão, rotomoldagem, injeção, de MFI diferentes, a única solução viável foi combinar estes materiais para obter um MFI satisfatório entre 5 a 10 g.10min<sup>-1</sup> e densidade entre 0.928 e 0.938 g.cm<sup>-3</sup>. As blendas foram obtidas numa extrusora mono-rosca Kilion com temperatura de processamento de 180°C e as amostras rotomoldadas em escala piloto numa máquina M-20 da FSP com temperatura de forno de 300°C. Neste mesmo estudo foram usados quatro tipos de modificadores de impacto de elastômeros olefinicos e diversas blendas com percentuais variados de resina pós consumo com quatro diferentes índices de fluidez. Os resultados dos ensaios mecânicos de tração e resistência ao impacto, mostraram que a adição dos modificadores resultou numa menor resistência à tração quando comparado a mistura básica (60% PE de extrusão, 30% PE injeção e 10% modificador de impacto) e um aumento na resistência ao alongamento até a ruptura. Verificou-se também que um aumento adicional de modificador de impacto não resultou em uma melhora no alongamento na ruptura e que 10% de elastômero foi suficiente para melhorias satisfatórias das propriedades.

Cramez et al. (2002) relacionaram as condições ótimas do processo em moldagem rotacional através do consumo de antioxidante. Eles usaram dois tipos de polietileno: um linear de média densidade Sclair 8504 da Du Pont e um linear de média densidade ME8152 da Borealis ambos estabilizados com 0.04% de Irganox 1010. Na obtenção das amostras foi utilizado uma máquina Ferry-Rotospeed 1600 e moldes de aço comum, aço inox e alumínio. Usando testes de tempo de indução oxidativa (OIT) numa faixa de temperatura entre

190 e 230°C em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $30\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$  propuseram um método para prever o começo de degradação quando a concentração do anti-oxidante no polímero alcança zero. Usando o método sugerido, foi possível identificar as melhores condições para moldar um polímero particular de forma que pudessem ser obtidas melhores relações de custo-benefício. Em seu trabalho concluíram que as condições ótimas são obtidas quando o polímero é aquecido a uma temperatura logo inferior à da sua degradação. Pôde-se prever o começo de degradação na moldagem rotacional através de simulações no consumo de antioxidante até o completo esgotamento deste.

Bellehumeur & Tiang (2002) em seus estudos concluíram que o processo de densificação na rotomoldagem é afetado principalmente pelas características de pó, que são considerados em termos de tamanho e distribuição das partículas. A simulação demonstrou que enquanto certas variáveis de processo ajudam reduzir o ciclo de moldagem, elas têm um efeito prejudicial no processo de densificação. No estudo experimental a dinâmica de formação e remoção das bolhas na rotomoldagem mostrou que as bolhas de ar formadas na fusão do polímero permanecem estáticas e diminuem em diâmetro com o aumento da temperatura de fusão. O diâmetro da bolha relativamente pequeno combinado com a alta viscosidade do material fundido, previne o movimento das bolhas para o interior do fundido.

Gogos (2004) observou que aproximadamente 40% do tempo do ciclo da moldagem rotacional é dedicado para remoção de bolhas de ar internas ao polímero fundido. Bolhas de ar ficam aprisionadas quando o polímero micronizado funde e começa a sinterizar retendo o ar entre as partículas do pó. A rotação biaxial do molde e sua vibração causam a migração das partículas menores, ou "finas" como são chamados na indústria, para a o fundo do leito de pó que comporá a parede externa do moldado. As partículas finas, que são essenciais para uma superfície de parte lisa, aprisionam pequenas bolhas perto da superfície do molde que precisam ser removidas antes da solidificação, para não comprometer as propriedades físicas como força de impacto, alongamento, resistência à tração, etc. Atualmente, na indústria de rotomoldagem a remoção

de bolhas ocorre segurando o molde e polímero a uma temperatura elevada - conhecido como "cura". Bolhas menores apanhadas dentro das partículas finas desaparecem prontamente durante o processo de cura. Porém, a eliminação de bolhas maiores pode requerer extensos períodos de aquecimento que prolongam o tempo de ciclo. O aquecimento excessivo resulta na oxidação do polímero, que também prejudica na aparência e propriedades mecânicas do moldado.

Olinek et al. (2005) estudaram que fatores como forma de partícula, distribuição de tamanho, suavidade do contorno, adesão e aspereza de superfície do molde podem conduzir diferenças na natureza de distribuição de partícula em partes do rotomoldado. O número de bolhas formadas também é dependente na distribuição de partículas. Sólidos granulados são notoriamente difíceis de misturar uniformemente, então para a mistura acontecer, um movimento relativo entre partículas é necessário. A separação entre camadas diferentes de materiais, é fortemente afetada pela taxa de aquecimento e a velocidade de rotação. Assim não há nenhuma mistura quando o fluxo do sólido estiver no regime de escorregamento. Na mistura por avalanche, partículas em uma seção do leito próximo a superfície livre que está em movimento é potencialmente misturável. Ocorre segregação por diferenças na densidade das partículas; partículas mais densas (pesadas) e partículas menores têm uma maior tendência para ir para o fundo do leito. O tipo mais óbvio de segregação é a radial. A Figura 2-7 representa a segregação radial durante a rotomoldagem (partículas pequenas tendem a se acumular no centro e depois se acumulam no fundo).

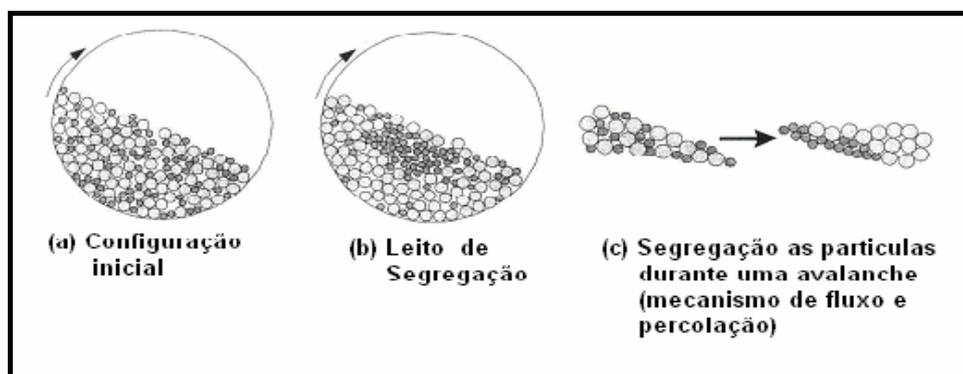


Figura 2-7. Esquema de segregação radial (Olinek et al., 2005).

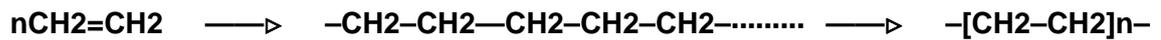
## **2.2 Polietileno**

A estrutura e propriedades do polietileno foram caracterizadas segundo Brydson (1999).

O polietileno é produzido a partir da polimerização do etileno e começou a ser fabricado comercialmente a partir de 1933. Até meados de 1950 todo o polietileno comercial era produzido através do processo de alta pressão o que gerava um material com mais ramificações chamado de polietileno de baixa densidade. Porém, aproximadamente em 1954 dois outros processos foram desenvolvidos utilizando catalisadores de óxido de metal (processo Phillips) e outro usando alquil-alumínio ou materiais semelhantes (processo Ziegler). Estes processos favoreciam a obtenção do polietileno a mais baixa temperatura e pressão e com uma estrutura modificada. Por causa destas modificações obteve-se um polímero mais rígido e com uma densidade mais alta chamado de polietileno de alta densidade. Ao término dos anos setenta o interesse comercial levou ao desenvolvimento de um polietileno com propriedades intermediárias entre o polietileno de alta e o de baixa densidade chamado de polietileno linear de baixa densidade. O PELBD foi aceito rapidamente pela indústria, particularmente na fabricação de filmes para embalagens e na obtenção de produtos rotomoldados. Durante os anos noventa houve uma grande atividade para desenvolvimento adicional de um polietileno baseado em métodos de catálise de metaloceno. O polietileno obtido por este processo apresenta propriedade superior no produto acabado o que compensa a maior dificuldade de processamento.

### **2.2.1 Obtenção do polietileno**

Polimerização é o conjunto de reações químicas que provocam a união de pequenas moléculas por ligação covalente, com a formação de um polímero. O polietileno é um polímero obtido através de uma reação de adição, a partir de um único tipo de monômero na quebra da dupla ligação do etileno (ou eteno), para a formação de duas ligações simples, onde cada molécula de eteno se une a outra duas constituindo-se na cadeia do polímero  $n$  (etileno)  $\rightarrow$  polietileno



Existem cinco tipos distintos de polimerização para o polietileno que são:

- Processo de alta pressão
- Processo Zielger
- Processo Phillips
- Processo Standart Oil (Indiana)
- Processo Metalocênico

### 2.2.2 Estrutura e propriedade do polietileno

O polietileno é originário de hidrocarboneto e resulta de uma combinação química de 85,63% de carbono e 14,37% de hidrogênio. É obtido por polimerização do monômero eteno (ou etileno), sob pressão e na presença de catalisadores, pertence a uma classe de polímeros chamada de poliolefinas. O polietileno é ausente de forças intermoleculares fortes, a maior força de coesão do polímero é devido ao fato que a alta cristalinidade permite um maior empacotamento das cadeias moleculares. Os polietilenos denominados de baixa densidade lineares são virtualmente livres de ramificações de cadeia longas, mas contém ramificações laterais curtas como resultado da copolimerização do etileno. O grau de cristalinidade e diferenças de peso molecular afeta propriedades que envolvem deformações grandes como resistência à tração, alongamento até a fratura, viscosidade e temperatura de transição vítrea. As propriedades mecânicas dos polietilenos são muito dependentes do peso molecular e do grau de ramificação do polímero.

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso e organização molecular. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. Quanto ao comportamento e desempenho mecânico, o polietileno é considerado um termoplástico convencional, e caracterizado como de baixo custo, alta produção e facilidade de processamento. Os materiais de alta densidade mais cristalinos são menos flexíveis e tendem a tornar o polímero mais frágil. A densidade esta relacionada com a cristalinidade do

polímero e reflete a sua estrutura química e a organização molecular. Assim a densidade dos polímeros aumenta quando se cristalizam, devido ao maior empacotamento das moléculas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão, temperatura de utilização, etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades como resistência ao impacto e alongamento na ruptura. As temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) de transição vítrea ( $T_g$ ) também são propriedades físicas importantes para polímeros. A temperatura de fusão cristalina é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros se desagregam e fundem. A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros, quanto mais ramificado, maior a mobilidade; pode-se afirmar que ela representa a temperatura abaixo da qual a mobilidade das cadeias macromoleculares cessa.

Durante o processamento reações de oxidação podem ocorrer causando uma alteração na viscosidade e ocorrência de ligações cruzadas que é acompanhada por uma perda de cristalinidade do fundido. Espera-se que o polietileno de alta densidade menos ramificado, por causa do número menor de átomos de carbono terciários, seja mais resistente a oxidação. Uma exposição extensa a luz também pode conduzir a uma descoloração e na presença do ar ocorrerá uma degradação superficial. A distribuição estreita de peso molecular melhora consideravelmente a resistência ao tenso fissuramento ambiental do polietileno enquanto estruturas cristalinas grandes e orientações moleculares parecem agravar o problema.

### **2.2.3 Classificações dos polietilenos**

As resinas polietileno são normalmente classificadas pela sua densidade e estrutura molecular, sendo conhecidas como polietileno de alta densidade (PEAD- densidade  $0,940 - 0,960 \text{ g.cm}^{-3}$ ); polietileno de baixa densidade (PEBD- densidade  $0,910 - 0,925 \text{ g.cm}^{-3}$ ); polietileno de baixa densidade linear (PELBD- densidade  $0,925 - 0,940 \text{ g.cm}^{-3}$ ); e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM- densidade  $0,928 \text{ g.cm}^{-3} - 0,941 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

A Figura 2-8 representa a cadeia principal do polietileno linear formada só por átomos de carbono e hidrogênio.

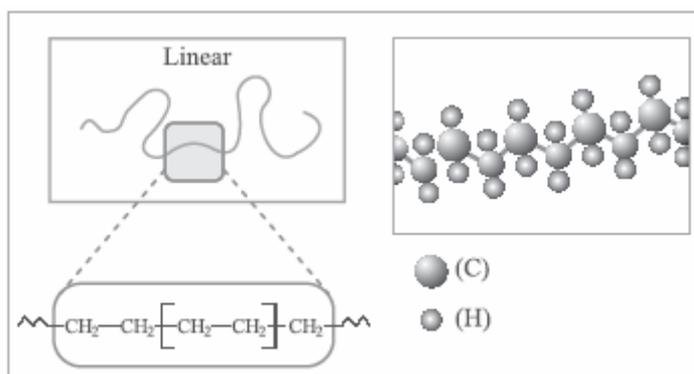


Figura 2-8. Estrutura esquemática do polietileno linear sem ramificações (Coutinho et al, 2003).

A Tabela 2-2 apresenta um quadro comparativo de propriedades entre os polietilenos de baixa, média e alta densidade com o de ultra alto peso molecular.

Tabela 2-2 - Tabela de propriedades dos polietilenos (Albuquerque, 1999).

| Testes<br>DIN, ASTM | Propriedades   | Densidade dos PE's |             |             | Peso molecular<br>ultra elevado<br>(PEUAPM) |
|---------------------|--|--------------------|-------------|-------------|---|
|                     |  | Baixa              | Média       | Alta        |   |
| <b>Físicas</b>      |  |                    |             |             |   |
| D(53479)            | Densidade (g/cm <sup>3</sup> )                                       | 0,910-0,925        | 0,926-0,940 | 0,941-0,965 | 0,928-0,941                                 |
| D(53473)            | Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)                           | < 0,01             | < 0,01      | < 0,01      | < 0,01                                      |
| <b>Mecânicas</b>    |  |                    |             |             |   |
| D(53455)            | Resistência à tração (10 <sup>2</sup> Kgf/cm <sup>2</sup> )          | 0,4-1,4            | 0,8-2,4     | 2,1-3,8     | 2,8-4,2                                     |
| D(53455)            | Alongamento na ruptura (%)   | 90/800             | 50/600      | 20/1000     | 200/500                                     |
| D(53457)            | Módulo de flexão (10 <sup>4</sup> Kgf/cm <sup>2</sup> )              | 0,06-0,5           | 0,5-1,0     | 0,7-1,5     | 0,7-1,2                                     |
| D256 (ASTM)         | Resistência ao impacto (Kg)  | Não quebra         | —           | —           | Não quebra                                  |
| D785 (ASTM)         | Dureza Rockwell R  | 10                 | 15          | 65          | 67  |
| <b>Térmicas</b>     |  |                    |             |             |   |
| D(52612)            | Condutividade térmica (10 <sup>-4</sup> cal/s cm <sup>2</sup> °C/cm) | 8,0                | 8,0-10,0    | 11,0-12,4   | 11,0  |
| D(52328)            | Expansão térmica linear (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /°C)       | 20                 | 15          | 14          | 15  |
| D(53461)            | Temperatura de deflexão (°C)   | 32-42              | 42-50       | 45-55       | 50  |
| <b>Ópticas</b>      |  |                    |             |             |   |
| D542 (ASTM)         | Índice de refração   | 1,51               | 1,52        | 1,52        | —   |
| D1003 (ASTM)        | Transmitância (%)  | 4-50               | 40-50       | 10-50       | —   |

### **2.2.3.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)**

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 80 e 300 °C. O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (40 – 50%), possui de 4 a 10 cadeias laterais longas para cada 1000 átomos de carbono. Sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) está na faixa de 110 a 115 °C. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis (Doak, 1986).

### **2.2.3.2 O polietileno linear de baixa densidade (PELBD)**

O Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). O PELBD representado na Figura 2-9 possui estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD), possui cerca de 10 a 35 cadeias laterais curtas para cada 100 átomos de carbono. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão do que o polietileno de baixa densidade. Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Geralmente os polietilenos lineares obtidos por catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição mais curta e homogênea do que os catalisadores Ziegler-Natta, conferindo a este melhores propriedades. A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto, as ótimas propriedades mecânicas mostram que vale a pena tentar vencer as dificuldades encontradas no processamento desse polímero. O polietileno linear de média densidade apresenta densidade na faixa de 0,925 a 0,940  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e possui características similares ao polietileno linear de baixa densidade sendo muito utilizado para atender o mercado de resinas para rotomoldagem. Comparado ao PEAD o PELBD apresenta resistência a tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior

resistência ao impacto e ao rasgamento. É um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos, produtos rotomoldados como reservatórios de água, brinquedos, etc. (Doak,1986).

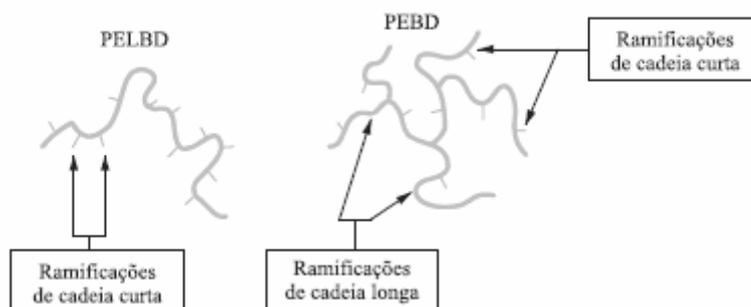


Figura 2-9 - Tipos de ramificação no PELBD e PEBD (Silva, 1999).

### 2.2.3.3 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade é altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações, cerca de 4 a 10 cadeias laterais curtas para cada 100 átomos de carbono. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132 °C. O peso molecular numérico médio fica na faixa de 50.000 a 250.000 g.mol<sup>-1</sup>. É obtido através de polimerização de etileno sob baixa pressão com o auxílio de catalisadores (Brydson, 1999).

### 2.2.3.4 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional. Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000 g.mol<sup>-1</sup>, enquanto que, o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de 3x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> (A

longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso-fissuramento ambiental, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito (Coughlan, 1986).

### **2.3 Degradação do polietileno**

A seguir serão abordados alguns trabalhos a respeito de processos degradativos do polietileno:

Segundo Blaga (1980) a deterioração da maioria dos materiais plásticos, incluindo o polietileno linear, inicia-se na sua superfície e penetra gradualmente para o interior do material, podendo causar descoloração, exsudação, lixiviação e microfissuras, sendo que estas últimas resultam em perda de propriedade mecânica. As mudanças químicas e físicas durante o processo de degradação são complexas e, geralmente envolvem a cisão (*chain scission*), reticulações (*crosslinking*), aumento (*chain extension*) e ramificações das cadeias poliméricas, a fragilização do material, reações em cadeia via radicais livres, alterações no aspecto visual do produto, dentre outras. Apesar das condições de processamento (temperatura e tensões) serem severas aos polímeros, ainda as condições de exposição ao longo do uso do produto geram uma degradação maior, visto que no processamento os agentes são de curta duração e de intensidade constante, e ao longo do uso os fatores de degradação são de longa duração e acontecem em periodicidade variáveis.

Felipetto (1998) relatou que a entalpia de fusão do polietileno degradado decresce devido a mudanças na cristalinidade. Foi observado nos polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) que depois de degradados, sua  $T_m$  (temperatura de fusão) apresentam pequenas mudanças. Verificou-se também que a temperatura de fusão dos cristais não depende somente da composição química, mas é influenciada primeiramente pela espessura cristalina, energia livre interfacial e pelos defeitos dos cristais.

Craig et al. (2005) tentaram relacionar as conseqüências da fotodegradação e perda de propriedades com a variação da distribuição do peso molecular (MWD). Os polímeros utilizados foram o PEBD - Novex LD1402AA, PELBD - Innovex 6910AA, um C6 (hexano) copolímero e PEAD - Rigidex HD5802GA . As amostras com 3 mm de espessura e 145 mm de comprimento foram expostas numa câmara de UV usando lâmpadas fluorescentes, a uma temperatura aproximada de 30°C durante três e seis semanas (24h por dia). Para analisar a distribuição do peso molecular foi usado um cromatógrafo de permeação a gel (GPC). A termo-oxidação conduz a cisão de cadeia e reticulações e em ambos os casos conduzem a alterações das propriedades mecânicas. Existem várias razões para isto:

- 1) a cisão provoca o rompimento das cadeias, que podem eventualmente destruir e comprometer a integridade mecânica;
- 2) a cristalização secundária restringe deformações e, conseqüentemente, ductilidade;
- 3) ligações cruzadas dificultam a movimentação molecular, limitando a ductilidade do polímero.

Grandes mudanças na distribuição do peso molecular ocorrem quando polímeros sofrem termo-oxidação. A cisão foi identificada como o tipo dominante de degradação molecular para todos os três polímeros em todas as profundidades da superfície exposta. A cisão de cadeias e ligações cruzadas mais altas foram observados para o PEAD, depois de 6 semanas de exposição.

Kelen (1983) observou que os mecanismos de degradação causam uma modificação irreversível nas propriedades do polietileno, sendo evidenciada pela mudança progressiva do aspecto visual, e até mesmo pela perda de função do produto quando o conceito abrange efeitos físicos. Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado de uma agressão de agentes físicos, químicos e/ou biológicos do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos. Observa-se que polímeros como polietileno são propensos à degradação causada pelas intempéries, envolvendo luz ultravioleta emitida pelo sol, oxigênio atmosférico, temperatura e umidade

relativa, que levam a ocorrência de oxidação, reticulação e cisão de cadeias poliméricas.

Segundo Gächter & Müller (1990) o mecanismo de termo-oxidação para o polietileno envolve três etapas principais: reações de iniciação, de propagação, e de terminação. Além destas são acrescentadas mais duas etapas muito importantes, a conversão dos radicais livres do polímero em radicais peróxi (etapa responsável pelo consumo de oxigênio da reação) e a degeneração das ramificações da cadeia do polímero. Os principais mecanismos de degradação do polietileno estão detalhados no Anexo A.

Fechine et al. (2006) estudaram a evolução da foto-degradação do polipropileno KM 6100 da Polibrasil e do polietileno de baixa densidade G-803 da Politeo quando submetidos ao envelhecimento acelerado em uma câmara de intemperismo e, quando expostos ao meio ambiente. Os autores tentaram estabelecer um fator de correlação entre os dois métodos. As amostras submetidas a diversos períodos de exposição foram caracterizadas quanto a variação da massa molar, modificações químicas e propriedades mecânicas por meio de medidas de índice de fluidez, infravermelho e ensaios de tração. Os autores concluíram que os mecanismos de degradação do polipropileno e polietileno são distintos, predominando reações de cisão de cadeia no polipropileno, enquanto no polietileno de baixa densidade ocorrem também reticulações. Em ambos a taxa de reação fotodegradativa foi acelerada nas exposições em laboratório, com ocorrências de transformações físicas e químicas em tempos menores. O fator de correlação entre a degradação em laboratório e a degradação ambiental mostrou que este parâmetro variava consideravelmente com o tipo de polímero e o critério utilizado na determinação. Dessa forma não foi possível estabelecer uma correlação entre os dois processos de envelhecimento que seja válido para todos os polímeros independente do critério adotado.

Antonietti et al. (2003) avaliaram a influência do envelhecimento térmico e fotoquímico sobre as propriedades mecânicas de filmes com 0,2mm PELBD com diferentes microestruturas. O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) foi obtido de vários fabricantes como Affinity, Dowlex 2045, Elite 5400

e LHF 118. A estrutura de uma poliolefina determina as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. A presença de ramificações e de carbonos terciários torna-as susceptíveis ao ataque por radicais livres e oxigênio e, portanto, à degradação. A presença de ramificações curtas e controladas confere ao PELBD propriedades intermediárias ao polietileno de baixa densidade e ao de alta densidade. A distribuição de massa molar e de comonômero influencia a cristalinidade do polietileno, que por sua vez é um dos fatores controladores da degradação de poliolefinas. O envelhecimento fotoquímico causa uma queda acentuada da elongação na ruptura, enquanto que o envelhecimento térmico praticamente não altera esta propriedade. Este resultado foi surpreendente, porque o índice de carbonila indica que o envelhecimento térmico causa uma maior deterioração. Isto sugere que os mecanismos envolvidos na degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa são distintos. Concluíram que o envelhecimento fotoquímico deteriora em maior extensão as propriedades óticas e mecânicas dos PELBD comparativamente ao envelhecimento térmico. A estabilidade termo-oxidativa é função da distribuição de comonômeros, a qual determina a faixa de fusão, e da temperatura do envelhecimento térmico.

Segundo Mano (1991) as macromoléculas de estrutura insaturada (com ligações dupla ou tripla) apresentam baixa resistência às radiações ultravioleta e são absorvidas, gerando facilmente radicais livres. Na exposição de plásticos a longos períodos a luz solar ocorre a formação de fissuras e rachaduras, com a fragmentação do polipropileno ou do polietileno de baixa densidade. As vezes ocorre modificação das propriedades mecânicas pelo enrijecimento do material, devido a formação de ligações cruzadas. Estes fenômeno podem ser observado diretamente pela exposição ao sol, ou pelo ensaio de resistência à luz ultravioleta (método ASTM D 1148), medindo uma propriedade antes e após a exposição. A baixa resistência a oxidação é mais pronunciada com a presença de carbonos terciários na cadeia como o caso do polietileno de baixa densidade e linear de baixa densidade. A resistência a degradação térmica em presença do ar é mais acentuada e depende da estrutura do polímero, envolvendo reações químicas as vezes bastante complexas. Essas reações

são causadas pela formação de radicais livres na molécula, frequentemente com a interveniência do oxigênio, gerando radicais livres pela ruptura das ligações covalentes carbono-carbono. Ao lado da alteração nas propriedades, é comum ocorrer também mudança de coloração da peça, por oxidação.

O mecanismo de foto-oxidação, tem sido muito estudado no polietileno pela sua simplicidade de estrutura molecular. Andrady et al. (1998) representaram esquematicamente na Figura 2-10 as etapas envolvidas na fotodegradação de filmes de polietileno de baixa densidade. Nesta pesquisa observaram que os resultados do mecanismo de fotodegradação no polímero pode ocorrer cisão e/ou reticulação de cadeias poliméricas, resultando na perda de resistência à tração e ao impacto de plástico exposto à radiação UV.

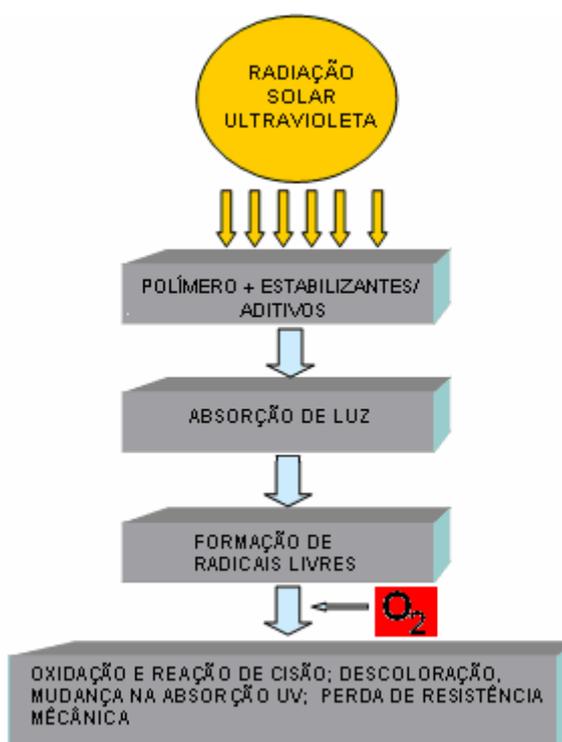


Figura 2-10. Esquema simplificado das etapas de fotodegradação do polietileno (Andrady et al, 1998).

Severini et al. (1999) em um trabalho de exposição natural do polietileno copolímero base octeno (Affinity EG 8150, VP 8770 e PL 1880 - Dow Chemical) detectaram alterações de propriedades mecânicas e após 2500 horas,

propriedades como tensão e alongamento na ruptura, alcançaram valores muito baixos, causando praticamente a inutilização do material. Neste estudo foi observado a perda de propriedade mecânica e o alongamento na ruptura diminuiu com o tempo de exposição, tendo início o processo oxidativo do material após 1000 horas de exposição natural. O fenômeno de cisão das cadeias e o significativo aumento das carbonilas também foram detectados.

Naddeo et al. (2001) em trabalho de exposição acelerada utilizando lâmpada de mercúrio, em amostras de polietileno de baixa densidade linear, verificaram que após 150 horas de exposição, as amostras sofreram degradação química e mudanças morfológicas, se tornando inutilizáveis. Tais ocorrências foram detectadas a partir de medidas das propriedades como: módulo de elasticidade, tensão de tração no ponto de escoamento e no ponto de ruptura, alongamento até ruptura. Observou-se que no início da exposição, o módulo de elasticidade rapidamente decresce, mas logo em seguida retoma o valor inicial ou até valores mais altos ao longo da exposição. No início, prevalece a cisão de cadeia polimérica, mas logo em seguida a reticulação e o aumento da cristalinidade podem justificar o comportamento do módulo e da tensão no escoamento, porém os autores não evidenciaram a afirmação e nem citaram fontes que comprovassem tal comportamento sobre o grau de cristalinidade. O aumento de reticulação no polímero conduz a uma maior desorganização molecular que gera uma redução do grau de cristalinidade e não o aumento como citado. Observou-se também que o alongamento na ruptura diminui rapidamente e significativamente no começo da exposição, fragilizando o material. Nesta pesquisa pode-se concluir que na maioria das vezes, o alongamento na ruptura pode ser utilizado como indicador sensível do grau de degradação do polímero.

Gulmine et al. (2003) correlacionaram alterações químicas e físicas durante o envelhecimento de três tipos de polietileno utilizado em cabos elétricos. Foram estudados os polietilenos de alta densidade (PEAD HF 150), baixa densidade (PB681/59) e baixa densidade linear (PELBD LFH 0726/20AF) todos da OPP Polietilenos (Braskem) em exposição acelerada utilizando equipamento de lâmpada de xenônio e com diferentes ciclos de temperatura

por um período de até 800h. Para verificar as mudanças na estrutura do material foram feitas análises de densidade, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por infra-vermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica dispersiva (EDS) e dureza Shore D. Foram observados aumentos da densidade e dureza que podem indicar um aumento da cristalinidade e/ou ocorrência de ligações cruzadas. A incorporação de oxigênio pode ter tornado o polímero mais duro. As análises com DSC revelaram um aumento do pico de fusão endotérmico e o aparecimento de novos picos nas amostras de PE degradadas na câmara de exposição acelerada. Este fato foi atribuído a mudança no tamanho do cristalito e diferenças de peso molecular que são proporcionadas pelo rompimento da cadeia e conseqüentemente cristalizações secundárias. A maior variação de densidade foi observada no polietileno com menor densidade e cristalinidade iniciais, ou seja, observou-se que o polietileno de baixa densidade por conter mais regiões amorfas foi suscetível à degradação oxidativa e reticulação, e portanto foi o que mais apresentou variação de densidade e cristalinidade ao longo da exposição. No final da exposição todas amostras tornaram-se frágeis e quebradiças. Em ordem de estabilidade oxidativa obteve-se o polietileno de alta densidade, seguido do de baixa densidade linear e por último o polietileno de baixa densidade.

Andersen (1973) afirmou que a resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR) depende de vários fatores como morfologia, orientação molecular, grau de cristalinidade, massa molar, concentração de tensão, temperatura, concentração do agente tensoativos, etc. A concentração localizada de tensão devido a características geométricas locais como entalhes, vazios e inclusões aumentam a tensão localizada e modificam as propriedades de resistência ao tenso fissuramento. O aumento do conteúdo de pigmento normalmente diminui a resistência ao ESCR bem como a história térmica do material e as condições de processo que também são fatores importantes para o comportamento de ESCR do polímero.

Lustiger (1996) relatou os principais mecanismos de ocorrência do tenso fissuramento ambiental em polietilenos de baixa densidade. Dentre os fatores

que influenciam no fenômeno destacou o peso molecular. Um aumento de peso molecular aumenta a densidade de moléculas atadoras em polímeros semicristalinos tornando-os mais resistente ao tenso fissuramento ambiental. O ESC atua diminuindo a interatividade entre as moléculas atadoras (moléculas que começam e terminam numa cadeia adjacente) causando propagação de fissuras, porém materiais que contém relativamente poucas moléculas atadoras estão mais sujeitos a falha do que polímeros com alta concentração destas. As moléculas atadoras seguram as lamelas juntas, garantindo a integridade do polímero. Visualizando o mecanismo de fratura vários parâmetros moleculares são importantes para aperfeiçoar o entendimento do ESCR em polietileno. Estes parâmetros incluem:

- Peso molecular - peso molecular mais alto, mais longa a cadeia do polímero, resultando em mais moléculas atadoras como também mais emaranhados. A distribuição do peso molecular do material é um fator crítico e no estudo das regiões inter cristalinas, além das moléculas atadoras, dois fatores são importantes a considerar como favoráveis ao tenso fissuramento ambiental:

1. Cílios - cadeias suspensas no final da cadeia;

2. Cadeias soltas - cadeias que iniciam e terminam na mesma lamela;

- Conteúdo de comonômero - a quantidade de comonômero como buteno e hexeno e nos polietilenos de média e baixa densidade que exibem ramificações tendem a inibir a cristalinidade. As ramificações curtas do PELBD resultam numa boa propriedade contra o tensofissuramento ambiental.

- Densidade e cristalinidade - é esperado que o material mais cristalino, com menos regiões amorfas possua menor resistência ao tenso fissuramento, devido a redução do número de moléculas atadoras;

- Orientação da lamela - se as lamelas são orientadas perpendicular à direção da tensão, eles seriam mais suscetíveis a fratura interlamelar que se elas fossem paralelas à tensão. Este efeito seria minimizado no caso de um polietileno de esferulítico onde as lamelas são orientadas radialmente.

Jansen (2004) citado por De Paoli, 2008 relatou que no *stress cracking* o efeito do fluido não é de causar um ataque químico ao polímero e sim de ser

absorvido diminuindo interações entre cadeias causando um efeito de desentrelaçamento e fissuras. A propagação destas fissuras favorecerá a adsorção de mais fluido nesta região até se formar uma fratura ou falha. Polímeros com menor grau de cristalinidade são mais susceptíveis ao ESC por associarem uma maior região com fase amorfa o que permite um maior entumescimento do polímero pelo fluido. Por outro lado o maior grau de cristalinidade causa um aumento da densidade, menor intumescimento e conseqüentemente, maior resistência ao ESC. É esperado que com um aumento da massa molar ocorra um maior entrelaçamento entre as cadeias reduzindo a formação de *crazes* e a susceptibilidade ao *stress cracking*.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados os materiais e os métodos utilizadas para o desenvolvimento deste estudo.

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados as seguintes matérias primas:

- **Polímero virgem (P)**

Polietileno Linear de Baixa Densidade – PELBD: O material virgem RC35U4 da Petroquímica Braskem (Politeno), comercialmente vendido como Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD), é um copolímero de buteno-1 polimerizado em solução com MFI  $\approx 3,5\text{g}\cdot 10\text{ min}^{-1}$  e densidade  $0,939\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Este polímero foi aditivado pelo fabricante com 0,5% de antioxidante primário Irganox 1076 e com 1% de antioxidante secundário Irgafós 168 mais um percentual de aditivos anti UV e estearato de zinco não disponibilizado.

- **Polímero Reciclado (R)**

O PELMD reciclado foi obtido de peças rotomoldadas moídas em um moinho de facas marca Primotécnica com motor de 5 CV e 3600 RPM e posteriormente processado em uma extrusora monorosca Reifenhauer com diâmetro da rosca de 150mm e um perfil de temperatura de 195°C. A resina granulada foi obtida através de um sistema de corte na cabeça.

- **Pigmento**

Com o objetivo de simular o processo num ambiente fabril, foi adicionado 0,5% de pigmento azul de ftalocianina fornecido pela CCI Química para colorir a amostra. As ftalocianinas se destacam entre os demais pigmentos orgânicos pela sua excelente intensidade, resistência química, grande estabilidade ao calor, resistência a luz e alto poder tintorial (Almeida & Sinézio, 2005). Geralmente quando usados para

pigmentação a seco possuem tamanho da partícula menor que 12 micrometros (Cramez et al.,1998).

### 3.2 Métodos

A Figura 3-1 representa esquematicamente o fluxograma de processo para obtenção da matéria prima e amostras de polietileno rotomoldado virgem e reciclado para a execução deste trabalho. O significado das codificações está indicado na Tabela 3-1 adiante.

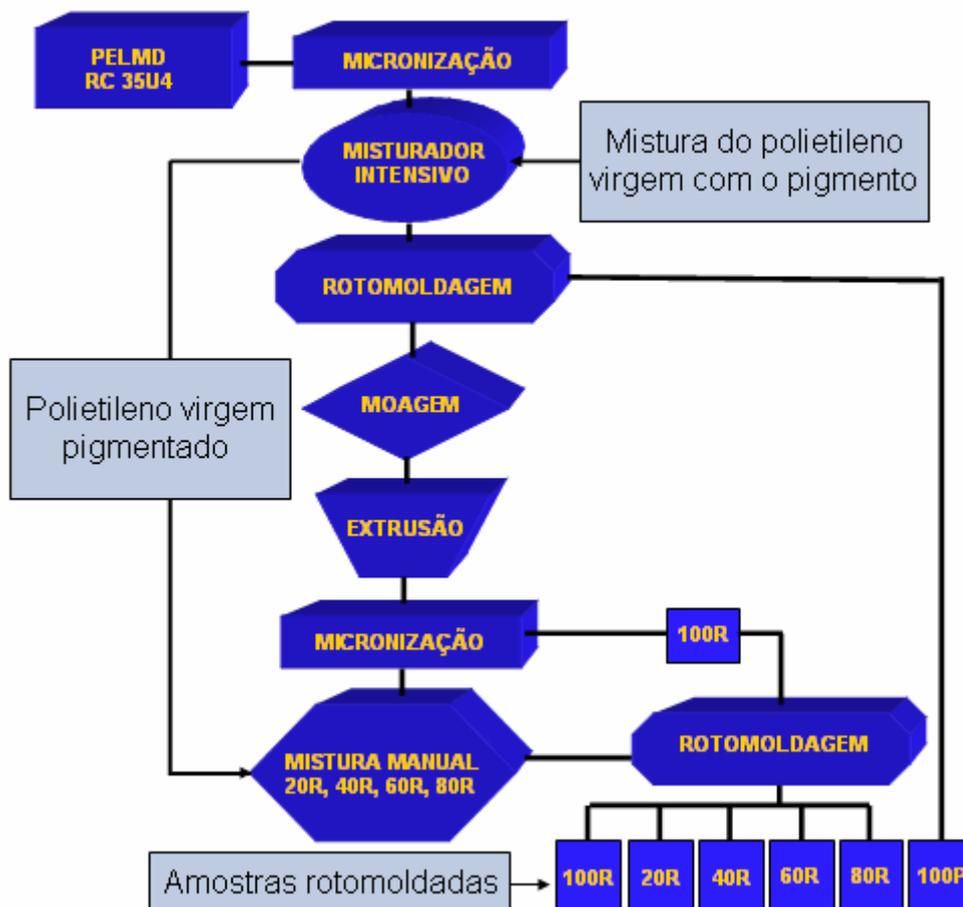


Figura 3-1. Fluxograma para obtenção das matérias primas e amostras.

### 3.2.1 Preparação da matéria prima

#### 3.2.1.1 Micronização

A micronização do polietileno virgem (P) e do reciclado (R) foi realizada na Empresa Fortlev em Camaçari-Bahia, em moinhos de disco marca Reduction com um segmento e capacidade de produção de 360 Kg/h de polietileno micronizado. O moinho com motor de 75 CV gira o disco a 3.600 RPM, contra um disco estacionário refrigerado com água à 12°C. A Figura 3-2 representa a posição típica de discos em um moinho micronizador e a Figura 3-3 apresenta a foto do moinho utilizado na micronização do polietileno para as amostras. O polietileno é alimentado pelo centro do disco e quando atinge a extremidade é insuflado para peneiras vibratórias onde é selecionado em função do tamanho das partículas. O polietileno para rotomoldagem deve ser preferencialmente micronizado para facilitar o escoamento, fusão e adesão das partículas evitando que bolhas de ar fiquem presas entre elas.

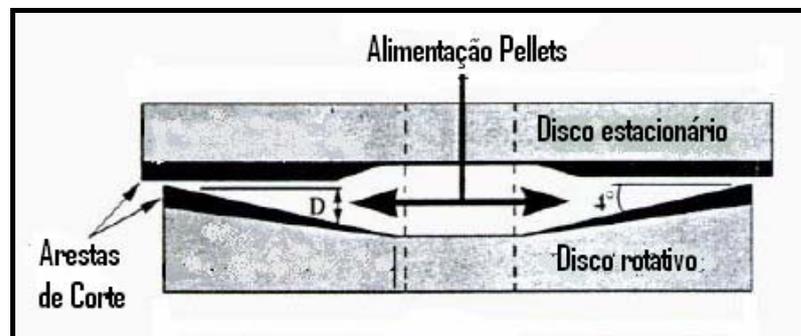


Figura 3-2. Moinho micronizador de um segmento (Crawford & Throne, 2002).



Figura 3-3. Foto dos discos do moinho micronizador.

### 3.2.2 Mistura do pigmento ao polímero virgem micronizado

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) para compor a amostra, foi misturado com 0,5 % de pigmento em pó orgânico de cor azul (azul de ftalocianina) num misturador intensivo tipo Henschel, marca CACCIA ROTOMECH modelo AV 600. A mistura foi homogeneizada em uma velocidade de 1775 RPM durante 5 min. Neste tipo de equipamento a mistura é mecânica e não permite a fusão do polímero, caracterizando uma mistura física. A Figura 3-4 representa o misturador usado para pigmentar o polímero virgem.



Figura 3-4. Misturador intensivo.

### 3.2.3 Obtenção das amostras misturadas a seco

A mistura do material reciclado com o material virgem, ambos micronizados ocorreu manualmente em sacos plásticos com o peso das quantidades de polietileno pré-estabelecidas para compor as amostras de 3,5 Kg. conforme Tabela 3-1. A mistura ocorreu manualmente, pois o misturador industrial opera por batelada de 100Kg e não é indicado na homogeneização de pequenas quantidades de matéria prima.

Tabela 3-1 - Composições das misturas entre polímeros virgem e reciclado moldadas por rotomoldagem.

| AMOSTRAS | PELMD VIRGEM (%) | PELMD RECICLADO (%) |
|----------|------------------|---------------------|
| 100P     | 100              | 0                   |
| 20R      | 80               | 20                  |
| 40R      | 60               | 40                  |
| 60R      | 40               | 60                  |
| 80R      | 20               | 80                  |
| 100R     | 0                | 100                 |

**P = Polietileno virgem; R = Polietileno Reciclado**

### 3.2.4 Preparação das amostras por moldagem rotacional

O processamento das misturas de polímeros virgem e reciclado, após mistura a seco, foi realizado através da rotomoldagem em um molde cilíndrico feito de aço carbono, com 90 cm de altura e raio de 25 cm. Para cada formulação, o molde foi abastecido com 3,5 Kg de material, suficiente para obter peças com aproximadamente 3,2 mm de parede. A Figura 3-5 apresenta a foto do molde aberto. A máquina utilizada foi uma rotomoldadora tipo Shuttle de dois estágios marca ROTOLINE 3500 e o ciclo de moldagem foi de 17 minutos de forno a uma temperatura média programada de 243°C. A rotação do braço primário em relação ao secundário de 6:3 rotações por minuto e tempo de resfriamento foi de 12 min divididos em ventilação com ar forçado e jatos d'água pulverizado.

A Figura 3-6 representa o painel da máquina rotomoldadora com a programação utilizada para obter as amostras. Estes parâmetros foram definidos após várias tentativas de obtenção do produto com as melhores

características visuais, isto é, sem indícios de amarelamento nas superfícies (degradação) e com a superfície lisa na parte interna e externa do moldado o que indica na prática fusão completa do polímero com boa densificação das camadas.



Figura 3-5. Molde de aço usado na obtenção das amostras rotomoldadas.

Figura 3-6. Representação do painel de controle da máquina Rotoline 3500 com a programação do experimento.

### 3.2.5 Obtenção dos corpos de prova das peças rotomoldadas

Os corpos de prova foram retirados da lateral da peça rotomoldada em forma de tiras com largura de aproximadamente 13 mm e com 3,2 mm de espessura com o auxílio de uma guilhotina gráfica marca Guarani modelo HCE 82. As tiras foram retiradas da mesma região do molde e a partir destas foram confeccionados corpos de prova usados para ensaios realizados neste trabalho. A Figura 3-7 ilustra o croqui da peça e a região de onde foram obtidos os corpos de prova e a Figura 3-8 as amostras já cortadas para análises das propriedades mecânicas.

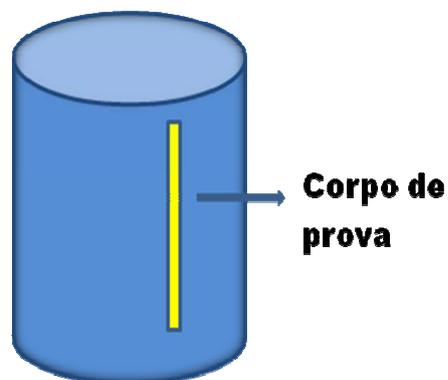


Figura 3-7. Parte da peça de onde foram extraídos os corpos de prova.



Figura 3-8. Corpos de prova das amostras de rotomoldado.

### **3.2.6 Caracterização da matéria prima micronizada**

As amostras de pó do material virgem e reciclado foram analisadas quanto a fluidez a seco e granulometria.

#### **3.2.6.1 Análise da granulometria do polímero micronizado**

A análise foi feita em uma máquina marca Bertel, conforme a norma ASTM D 1921 A, e tem o objetivo de medir a distribuição do tamanho das partículas do polietileno em pó. Este ensaio consistiu na alimentação de 100g de pó numa peneira vibratória onde ocorreu a separação pelo tamanho das partículas através de seis peneiras divididas nas seguintes malhas de tela: 106, 212, 300, 425, 500 e 600 microns. A quantidade de pó que ficou retida em cada uma das peneiras foi pesada separadamente e, desta maneira quantificando a distribuição granulométrica do polímero. O pó muito fino que passou por todas as peneiras também foi pesado e quantificado. O tempo de análise foi de 30 minutos numa rotação de 5 RPM com temperatura ambiente de 23°C.

#### **3.2.6.2 Caracterização do escoamento a seco do polímero micronizado**

A amostra virgem foi caracterizada após a micronização em termos de densidade aparente e escoamento a seco conforme a norma ASTM D 1895-03A. Para a análise foi utilizado um funil e um recipiente cilíndrico para coleta do pó. O escoamento a seco foi determinado a partir do tempo, em segundos, para que 100g do pó escoe através do funil de dimensões definidas.

### **3.2.7 Caracterização das formulações rotomoldadas**

#### **3.2.7.1 Ensaio de índice de fluidez**

Foi determinado o índice de fluidez para todas as formulações após a rotomoldagem. O ensaio foi realizado em um plastômetro da DSM, modelo M1, nas condições de 2,16 Kg e 190°C, conforme norma ASTM D1238. Estes resultados foram utilizados para avaliar qualitativamente as mudanças na estrutura do polímero causadas por degradação.

### **3.2.7.2 Caracterização mecânica**

Foram realizados ensaios de tração e resistência ao impacto IZOD a partir de dez amostras retiradas das peças rotomoldados do polietileno virgem e reciclado e em todas as misturas obtidas a partir destes. Foram feitos ensaios de tração para todas as amostras expostas ao processo de envelhecimento acelerado.

#### **3.2.7.2.1 Ensaio de tração**

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL2000, com capacidade máxima 2000Kgf (20KN) e velocidade de deformação de 50 mm/min do SENAI CIMATEC. Foram determinados os seguintes dados: tensão na força máxima, módulo da elasticidade, deformação específica na força máxima, deformação até a ruptura e energia na ruptura, segundo norma ASTM D 638 (laboratório com temperatura controlada em 22°C).

#### **3.2.7.2.2 Ensaio de resistência ao impacto IZOD**

A resistência ao impacto IZOD foi obtida numa máquina de Impacto EMIC com martelo de 2,75 J, conforme ASTM D 256-00, em corpos de prova obtidos por corte em guilhotina e entalhados em uma máquina frezadora ferramenteira Sunlike com rotação de 300 RPM e velocidade de avanço de 1000mm/min, mantendo-se o ângulo de entalhe conforme norma (laboratório com temperatura controlada em 22°C).

### **3.2.7.3 Caracterização térmica**

Foi realizada caracterização térmica das blendas utilizando-se as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

#### **3.2.7.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC**

Foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar o grau de cristalinidade, as temperaturas de fusão e de cristalização e a entalpia de fusão das amostras rotomoldadas. Foi utilizado um Calorímetro Diferencial da TA Instruments, modelo DSC 2910, com unidade

de controle TA 2100 do laboratório da BRASKEM em Camaçari. Os ensaios foram realizados com as seguintes condições: taxa de aquecimento e resfriamento na ordem de 10°C/min sob o fluxo de nitrogênio até 160°C, seguido de resfriamento e um segundo aquecimento nas mesmas condições do primeiro. Na primeira fusão obtém-se informações sobre o efeito da história térmica sobre o estado cristalino após o último processamento, enquanto a segunda fusão elimina a história térmica dos processos e fornece dados sobre o estado cristalino do polímero degradado e re-cristalizado.

#### **3.2.7.4 Caracterização morfológica**

O pó micronizado e a superfície interna e externa das amostras foram caracterizadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura na intenção de correlacionar com as propriedades medidas do material.

Para a caracterização da superfície por microscopia ótica foi utilizada uma lupa estereoscópica Leica modelo Wild M3C (6,4 a 40X) com câmera CCD modelo JVC TK-C1380 acoplada a um microcomputador com software Leica QWin Standat V 2.4 para a aquisição da imagem.

Para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550 com voltagem aplicada de 5 a 15 KV do Departamento de Química da UFBA- Universidade Federal da Bahia. Foi aplicado uma fina camada de ouro sobre as amostras para realizar o ensaio.

#### **3.2.7.5 Ensaio de resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR) (ASTM D 1693)**

Fendilhamento por tensão é uma ruptura interna ou externa no corpo de prova (cp) causada por tensões de tração menores que sua resistência mecânica de tração. Define-se fendilhamento por tensão qualquer ruptura visível a olho nu, independente do tamanho. O corpo de prova será considerado fendilhado a partir do aparecimento da primeira fissura, por menor que a mesma seja. Este método de teste consiste em submeter o corpo de prova dobrado, tendo uma imperfeição controlada na superfície (entalhe) no sentido longitudinal do c.p. sob à ação de um agente de superfície ativa, em

uma temperatura estipulada, conforme ilustrado na Figura 3-9. A proporção do número total de c.p que se rompe em função do tempo de exposição ao agente é anotada até o tempo necessário para o fendilhamento de 50% dos corpos de prova testados. Esta propriedade é altamente dependente da natureza e nível das tensões aplicadas e da história térmica do corpo de prova. O teste foi realizado em dez corpos de prova, em ambos os lados, de cada mistura rotomoldada através da imersão em uma solução aquosa 50% de Igepol CO 630 (Nonil fenol etoxilado), um agente tensoativo a 50°C de temperatura. O objetivo deste teste, foi de avaliar o quanto o conteúdo de reciclado influi da resistência ao tenso fissuramento ambiental. Este ensaio foi realizado no laboratório da Petroquímica Braskem em Camaçari -Ba.

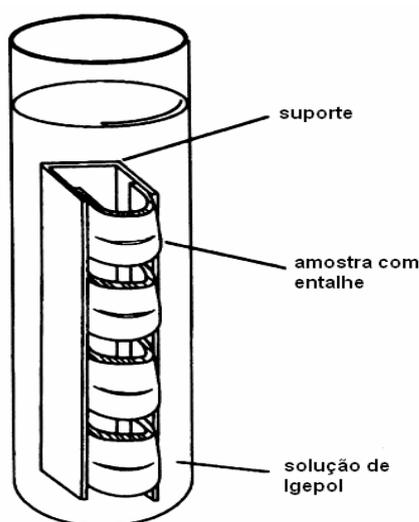


Figura 3-9. Modelo de dobramento e exposição da amostra entalhada na solução de Igepol.

### 3.2.7.6 Ensaio de exposição artificial

A exposição artificial das amostras 100P, 40R, 60R e 100R foram feitas em uma câmara de intemperismo acelerado tipo C-UV fabricado pela Comexim. A fonte de radiação foi com lâmpadas fluorescentes Phillips FS 40 com intensidade de  $12,4 \text{ W.m}^{-2}$ , com emissão de luz ultra-violeta entre 300 a 320 nm, com boa equivalência a da radiação solar. Este equipamento possui controle de temperatura, temporizadores e atmosfera úmida. As amostras ficaram sob a seguinte condição: 8 horas sob radiação UV a 50° C ; 4 horas

sob condensação de umidade a 40° C. Foram expostas amostras relativas a todas as misturas obtidas conforme Tabela 3-1 de ambos os lados, em três tempos distintos de: 360 horas, 720 horas e 1440 horas. O objetivo destes ensaios foi obter corpos de prova para ensaio mecânico de tração, análises de microscopia eletrônica de varredura para poder comparar a degradação e a perda de propriedades das amostras expostas com amostras sem exposição. Este ensaio não pretendeu diagnosticar a vida útil do produto, mas ter um dado significativo que revele a tendência de comportamento quanto a perda de propriedade mecânica do material exposto, em especial do reciclado, ao envelhecimento acelerado;

### 3.2.7.7 Análise de medição de cores

Mudanças de cor foram observadas através de um colorímetro da Macbeth modelo Color Eye – 7000. As amostras foram observadas quanto a luminosidade ( $L^*$ ) e coordenadas de cromaticidade ( $a^*$  e  $b^*$ ) com um ângulo de 10°, luz D65 (dia 6500K) com sistema CIELAB. Um variação no valor de  $L^*$  da amostra significa que houve um aumento na intensidade da luz ou atenuação, isto é um  $\Delta L^*$  positivo significa um clareamento na amostra e um  $\Delta L^*$  negativo, um escurecimento. A coordenada  $a^*$  representa o vermelho e o verde e a coordenada  $b^*$  representa o amarelo e o azul. Neste sentido um valor de  $a^*$  positivo conduz a uma cor vermelha, enquanto o negativo conduz ao verde. Da mesma forma um valor de  $b^*$  positivo representa a cor no sentido do amarelo, enquanto um  $b^*$  negativo conduz ao azul. A Figura 3-10 apresenta um sólido de cores para as variações de  $L, a, b$ . A mudança total de cor  $\Delta E$  pode ser calculada de acordo com a Equação (01), segundo a ASTM D 2244, onde os valores de  $L, a$  e  $b$  são comparados antes e depois da exposição ao envelhecimento. A amostra de referência foi a 100P lado interno e externo.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (01)$$

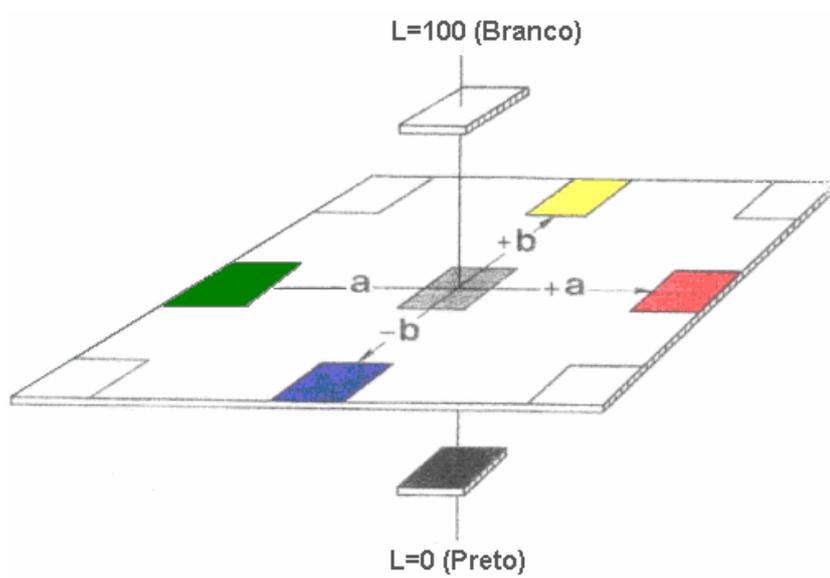


Figura 3-10. Sólido de variação de cores no sistema  $L,a,b$  (Hunter Associates Laboratory Inc, 2001).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise granulométrica da matéria prima micronizada

O gráfico da Figura 4-1 apresenta o perfil da distribuição do tamanho de partículas micronizadas da resina virgem (P) e extrudada (R). Observou-se pelo gráfico que a distribuição granulométrica é favorável a produção de rotomoldados. Esta afirmação é baseada em estudos realizados por Crawford & Throne (2002) que avaliaram que o pó com granulometria entre 35 e 100 mesh (150 a 500  $\mu\text{m}$ ), encontra-se na melhor faixa de distribuição para um moldado de boa qualidade. Portanto, na Figura 4-1 observou-se que o pico encontra-se na faixa de 300  $\mu\text{m}$  para o material 100R e 100P, apresentando o valor médio considerado adequado para o processo de rotomoldagem. Esta análise mostrou que no material virgem a quantidade de finos (na faixa de 212  $\mu\text{m}$ ) foi maior que no material recuperado proporcionando um moldado teoricamente com menos bolhas e vazios que ficam retidos entre as partículas maiores. Uma explicação para este comportamento pode ser atribuída ao fato do material extrudado ser mais rígido e ter quebrado em partes maiores durante a micronização. A letra “F” do gráfico significa a quantidade de pó que passou por todas as peneiras e se depositou no fundo. As amostras 20R, 40R, 60R e 80 R não foram submetidas a este ensaio, provavelmente a distribuição granulométrica se comportaria entre os dois extremos.

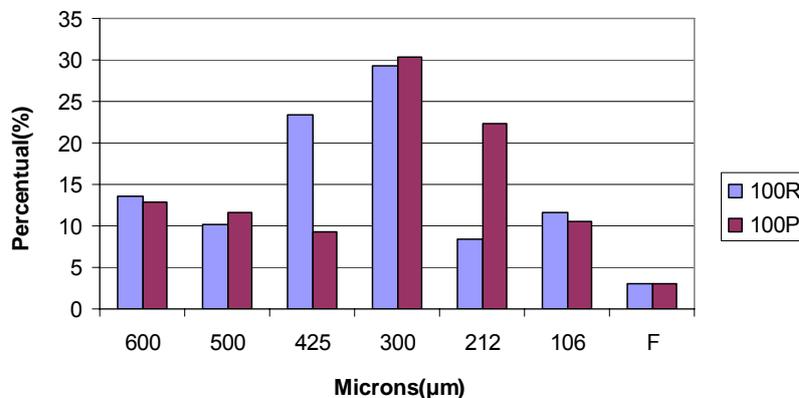


Figura 4-1. Distribuição granulométrica do pó micronizado.

## 4.2 Análise do escoamento a seco

O gráfico da Figura 4-2 mostra a fluidez a seco da resina virgem e da resina pós extrusão obtido de 10 medidas. A fluidez a seco é a medida do tempo para escoamento de 100g de polímero por funil com as dimensões definidas segundo norma ASTM D 1895-03A. Segundo Crawford & Throne (2002) o resultado desta análise é considerada como típica para rotomoldagem quando se encontra na faixa entre 15 a 40 segundos, com recomendação de 25 a 30 segundos. Observa-se que os dados das duas amostras ficaram dentro da faixa de recomendação o que caracteriza que a fluidez do pó obtido com o material virgem e com o extrudado é adequada para aplicação em rotomoldagem.

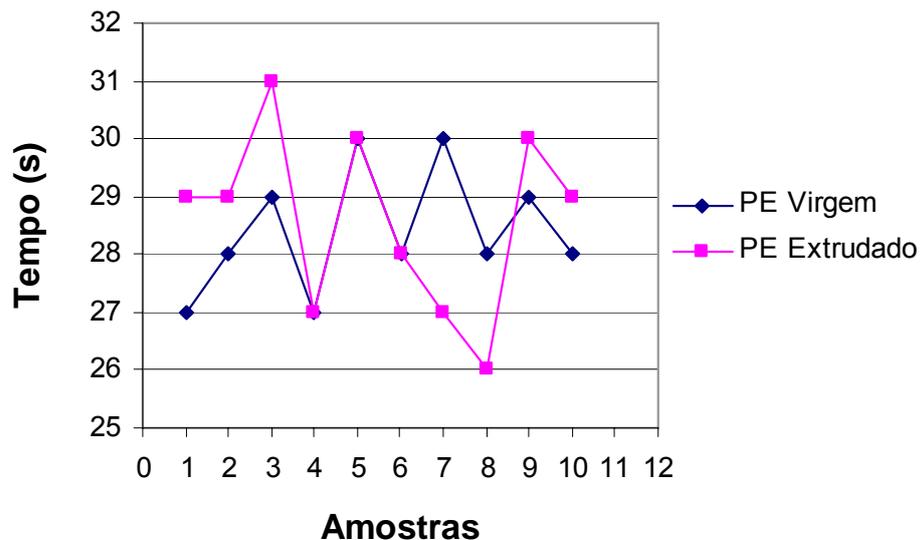


Figura 4-2. Análise do escoamento a seco do polietileno micronizado virgem e reciclado.

A variação do tamanho de partículas micronizadas pode ser observada na Figura 4-3. Nesta figura as fotos representam o material virgem após micronização e o reciclado após ser reprocessado pela extrusora e em seguida micronizado. Verifica-se que o processo de micronização resultou em partículas irregulares e de vários tamanhos. As partículas menores e com

formato mais uniforme serão as primeiras a aderir e fundir na parede do molde, estas partículas possuem efeito benéfico preenchendo espaços vazios entre partículas maiores durante o processo de fusão. As partículas maiores ou com regiões alongadas podem entrelaçar uma com as outras formando pontes, diminuindo a escoabilidade e facilitando o acúmulo de bolhas. Segundo McDaid & Crawford (1997) as partículas maiores e com arestas são peneiradas para a camada mais superficial do material e possuem maior possibilidade de acumular bolhas de ar nas suas irregularidades.

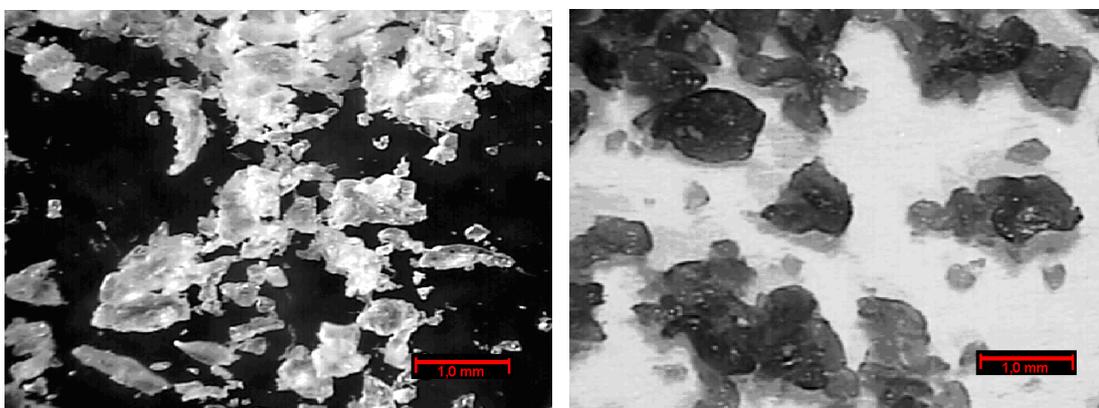


Figura 4-3. Imagem do polietileno virgem e recuperado observado com aumento de 40 X.

### 4.3 Ensaio de índice de fluidez (MFI)

No gráfico da Figura 4-4 estão apresentados os valores de índice de fluidez absoluto e relativo em função do teor de reciclado obtido de peças rotomoldadas. Observa-se que o índice de fluidez reduziu com o aumento do teor de reciclado, sendo esta redução superior a 25% na amostra com 100% de polietileno reciclado. Estes resultados sugerem que o material reciclado, ao ser submetido a mais etapas de reprocessamento (extrusão e mais um ciclo de rotomoldagem, além do próprio ensaio de índice de fluidez que demanda um tempo considerável para realização do teste), sofreu degradação provocando mudanças estruturais. Estas mudanças alteraram o seu comportamento sob fluxo, ou seja, redução no MFI e, por conseguinte um aumento de viscosidade

provocado por extensão de cadeia elevando o peso molecular e/ou reticulação das cadeias.

Craig et al.(2005) relataram que a degradação por termo-oxidação conduz a cisão de cadeia e reticulações no polietileno linear e polietileno de baixa densidade. Conforme os valores de MFI obtidos neste trabalho e as condições de processo utilizadas (diferentes histórias térmicas) acredita-se que houve predominância de reticulações (“crosslinking”) em relação à cisão de cadeia.

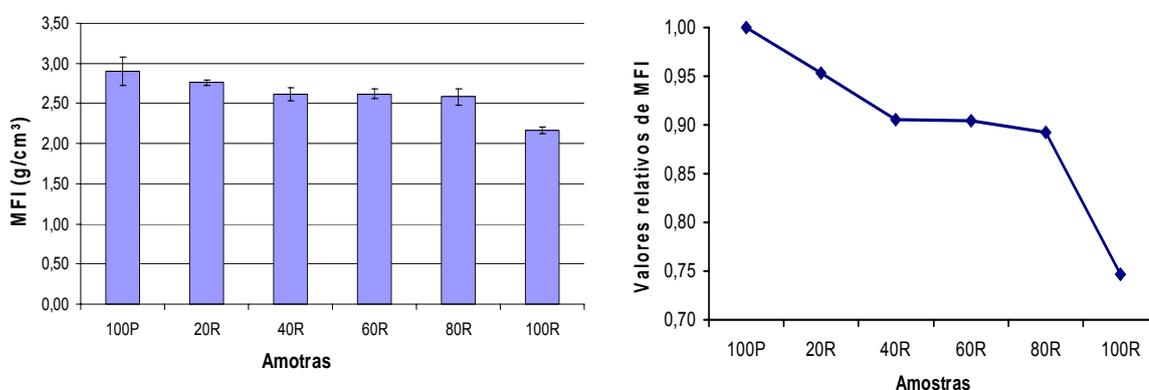


Figura 4-4. Índice de fluidez absoluto e relativo das amostras.

#### 4.4 Comportamento térmico

Foram feitas análises térmicas por DSC, objetivando verificar mudanças nos parâmetros térmicos: temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) das amostras rotomoldadas em função do teor de reciclado. A Tabela 4-1 apresenta os valores médios de duas amostras de cada mistura obtidos na primeira fusão.

Tabela 4-1 - Resultados da análise térmica por DSC.

| Amostra | T <sub>c</sub> (°C) | 1ª FUSÃO            |                       |                    |
|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
|         |                     | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH <sub>f</sub> (J/g) | χ <sub>c</sub> (%) |
| 100 P   | 107,8±0,1           | 126,2±0,4           | 174,3±1,3             | 60,9±0,5           |
| 20 R    | 108,0±0,2           | 126,8±0,4           | 174,3±0,1             | 60,9±0,1           |
| 40 R    | 108,1±0,1           | 126,6±0,3           | 180,0±2,9             | 62,8±1,0           |
| 60 R    | 107,8±0,2           | 127,0±0,4           | 163,0±7,5             | 59,0±0,2           |
| 80 R    | 109,2±0,3           | 127,8±0,8           | 157,8±9,4             | 55,1±3,3           |
| 100 R   | 112,3±0,1           | 127,7±0,2           | 169,6±3,5             | 59,3±1,2           |

Onde: **T<sub>c</sub>** – temperatura de cristalização; **T<sub>m</sub>** – temperatura de fusão cristalina; **ΔH<sub>f</sub>** – entalpia de fusão; **χ<sub>c</sub>** – grau de cristalinidade.

Em geral foram poucas as alterações nos dados obtidos por análise térmica. Observou-se um leve acréscimo na temperatura de cristalização para as amostras com maior teor de reciclado principalmente na amostra 100R em relação à 100P que pode ser indício do pigmento estar atuando como agente nucleante, conforme verificado no estudo de Tibor & White (1996).

Na Figura 4-5 observa-se melhor o aumento na temperatura de cristalização com o aumento do conteúdo do teor de reciclado, esta evidência está de acordo também com o trabalho publicado por Cramez et al.(1998) que constataram que este aumento foi devido a atuação do pigmento como nucleante, favorecendo o aumento na T<sub>c</sub>. Nos termogramas ilustrativos da Figura 4-6 (A, B, C, D) a seguir, verifica-se a ocorrência de dois picos de cristalização distintos. O segundo pico inicialmente a direita do pico máximo nas amostras 40R e 60R vai aumentando de intensidade na amostra 100R enquanto que o pico original a esquerda diminui consideravelmente nesta amostra. Este comportamento é uma evidência de que melhor homogeneização do pigmento, promovida pelo processo de extrusão, ativou o pigmento como nucleante, favorecendo a cristalização a uma temperatura mais alta. A Isto pode ter alterado a estrutura cristalina do material reduzindo o tamanho médio dos esferulitos e conseqüentemente aumentado o número de

cadeias atadoras, o que afeta diretamente as propriedades mecânicas, conforme relatado por Cramez, et al., (1998). Já na amostra 100P ficou evidenciado apenas um pico, isto significa que a má dispersão do pigmento azul de ftalocianina promovida pela mistura no misturador Henschel, dificultou a sua atuação como nucleante. Foi observado na Figura 4-7 uma pequena variação no grau de cristalinidade em função do aumento de material reciclado.

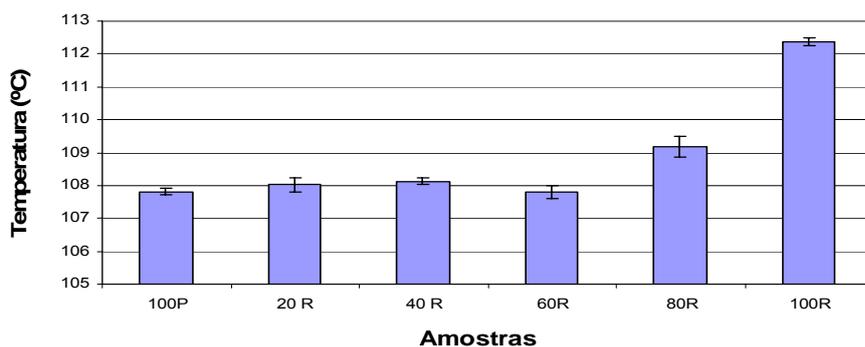


Figura 4-5. Gráfico da temperatura de cristalização.

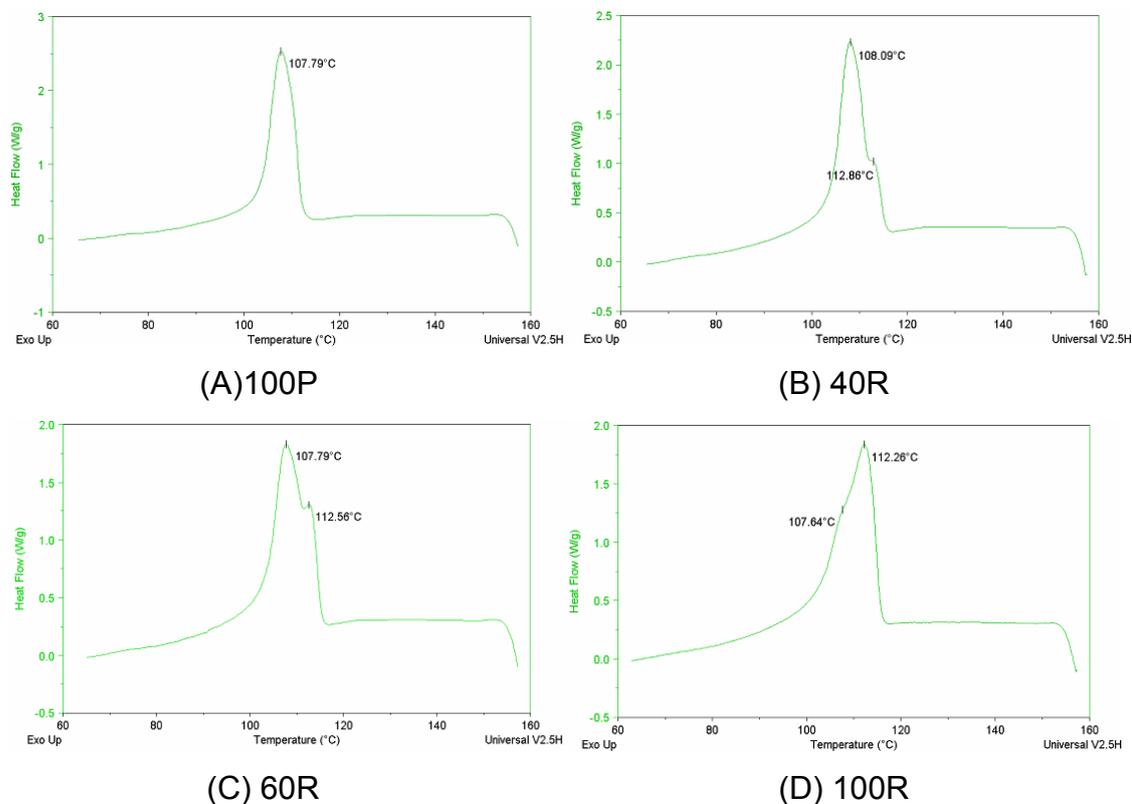


Figura 4-6. Termograma de cristalização das amostras 100P, 40R, 60R e 100R.

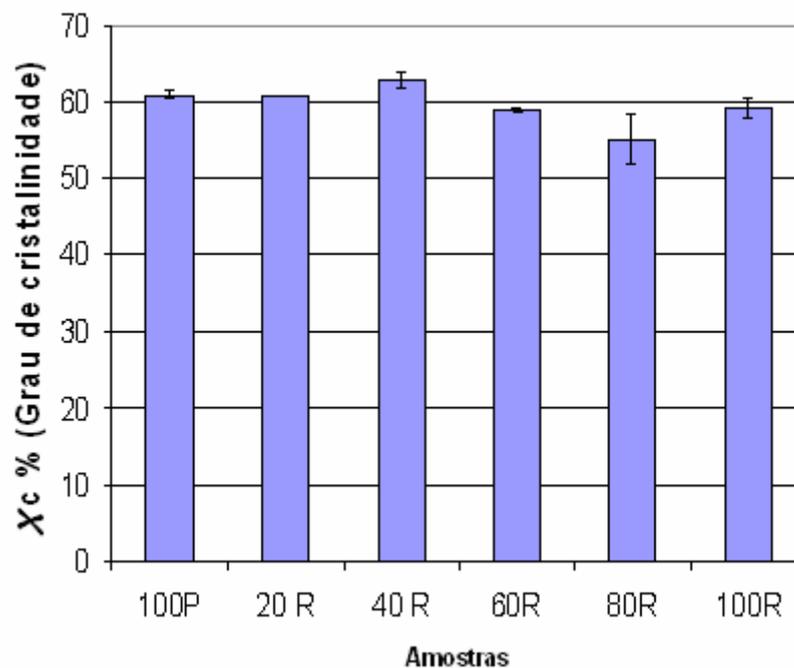


Figura 4-7. Grau de cristalinidade nas amostras rotomoldadas.

## 4.5 Caracterização das propriedades mecânicas das formulações

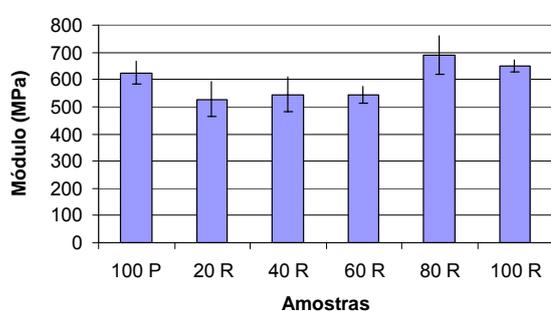
### 4.5.1 Propriedades mecânicas sob tração

Os resultados obtidos do ensaio de tração para as amostras de polímero virgem (100P), polímero reciclado (100R) e as misturas do polímero virgem com 20, 40, 60 e 80% de reciclado estão apresentados nos gráficos da Figura 4-8. No gráfico da Figura 4-8 (A) pode-se observar uma redução inicial do módulo e um incremento nas amostras 80R e 100R. Nas amostras com maior teor de reciclado, além da melhor incorporação do pigmento favorecido pelo trabalho mecânico na extrusão, pode ter ocorrido um aumento de cadeia (*“chain extension”*) e/ou reticulações (*“crosslinking”*). Podemos associar que pela melhor incorporação do pigmento nas amostras com maior conteúdo de material reciclado houve formação de um número maior de esferulitos com tamanhos menores por unidade de área. Este número maior e tamanho reduzido de esferulitos influenciaram no aumento no módulo de elasticidade e tensão máxima na tração evidentes no gráfico da Figura 4-8 (A) e (B), este fato também foi relatado no trabalho de Kanu & Spotts, 2005.

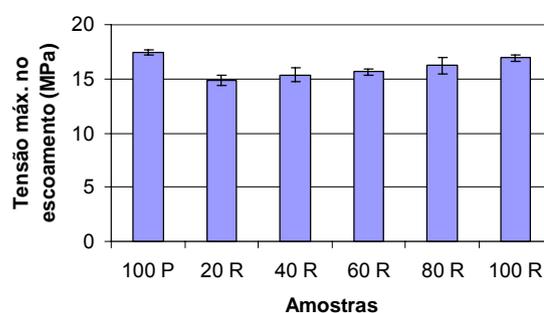
Uma explicação para o aumento da tensão máxima no escoamento, representada na Figura 4-8 (B) nas amostras 80R e 100R, em relação às amostras 20R, 40R e 60R como explicado no comportamento do módulo, pode ser devido à formação de um pequeno número de reticulações, tornando a fase amorfa mais elastomérica, este fenômeno pode ser evidenciado pela redução do índice de fluidez. No processo de rotomoldagem, a superfície interna está sujeita a maior exposição térmica e oxidativa que a externa (em contato com o molde), portanto, esta camada superficial poderá apresentar um grau maior de degradação em relação à espessura da peça (Oliveira et al.,1996). Logo, no ensaio mecânico sob tração, o material degradado na superfície poderá ter influenciado nos valores obtidos das propriedades mecânicas das amostras. Este fato pode ter ocorrido mantendo um balanço entre a perda de propriedade de tração por termo-oxidação, que pode ser evidenciado nas composições intermediárias e, uma ligeira recuperação para a amostra 100R onde se espera o maior número de reticulações. Outro fator não menos importante é que a melhor homogeneização do pigmento nas amostras com maior conteúdo de reciclado leva a formação de esferulitos menores proporcionando aumento da cristalinidade e melhora substancial nas propriedades mecânicas conforme relatado no trabalho de Tibor & White (1996). Isto também pode ter contribuído para o balanço das propriedades das amostras com maior conteúdo de material reciclado que supostamente ficaram mais sujeitas a termo-oxidação.

O mesmo efeito verificado na tensão no escoamento também foi observado na deformação no escoamento, conforme apresentado no gráfico da Figura 4-8(C). As amostras de 20R a 60R mostraram uma pequena redução nesta propriedade que foi mais evidente na amostra 80R, comparada a 100P. Na amostra 100R pela melhor incorporação do pigmento atuando como nucleante pode ter conduzido a recuperação desta propriedade com o aumento de moléculas atadoras. Baseado nas observações de Oliveira et al. (1996) quando o pigmento é adicionado ao polímero base num misturador tipo Henshel (mistura a seco), a resistência à tração e escoamento caem severamente. Este efeito foi mais acentuado pela pobre dispersão do pigmento em pontos da superfície; quando o material foi extrudado ocorreu uma

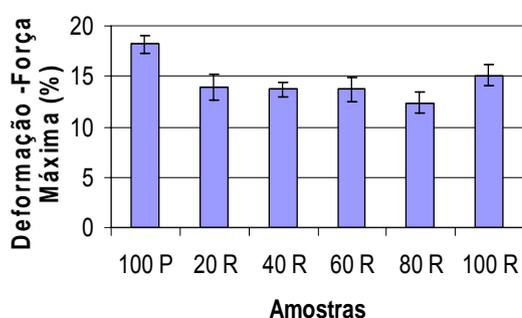
dispersão mais uniforme na matriz polimérica com melhoria nas propriedades. Esta observação ajudou a compreender que apesar da degradação o material extrudado apresentou boas propriedades, pois o pigmento incorporou melhor no polímero. Analisando o gráfico da Figura 4-8(D) observa-se um aumento no alongamento final. Comparando a amostra 100R com a amostra 100P o valor é quase o triplo, isto sugere que a melhor homogeneização do pigmento reduziu o tamanho do defeito crítico e, por conseguinte aumentando o alongamento final.



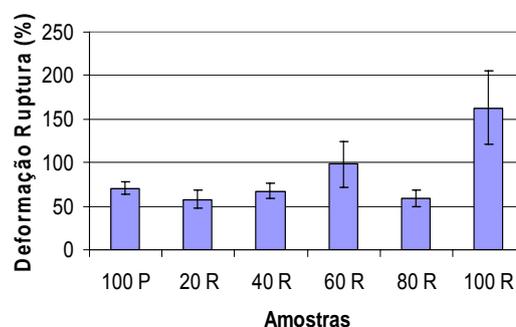
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4-8. Propriedades mecânicas das amostras rotomoldadas.

O gráfico da Figura 4-9 representa a energia utilizada para romper a amostra, ou seja, a tenacidade. Observa-se que houve um aumento da amostra 100P para a 100R. Este comportamento confirma que o material reciclado apresentou mudanças estruturais devido principalmente a melhor condição de mistura com o pigmento. Este comportamento é corroborado pelos valores obtidos no alongamento final (*deformação até a ruptura*) e pela

resistência ao impacto apresentada na Figura 4-10. Os resultados obtidos no ensaio de tenacidade mostraram que a incorporação do teor de reciclado até 100% não comprometeu significativamente as propriedades mecânicas, isto é vantajoso do ponto de vista industrial, pois garante que o transformador poderá adicionar até grandes quantidades de reciclado extrudado no processo e não ter perdas de propriedades a curto prazo. Obviamente que estas conclusões são válidas para os materiais ensaiados nestas condições. Para aplicações em produtos sujeitos ao intemperismo mais severo, deverá ser feita uma avaliação quanto aos efeitos físicos e químicos na durabilidade do material. Neste trabalho foram realizados estudos quanto à resistência do material ao fendilhamento por tensão ambiental e ao envelhecimento acelerado. Os resultados estão apresentados posteriormente.

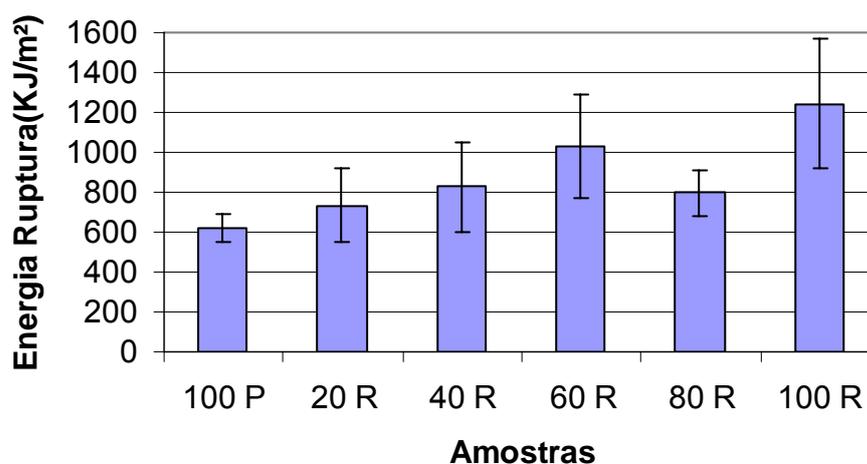


Figura 4-9. Gráfico da energia até a ruptura (tenacidade).

#### 4.5.2 Ensaio de resistência ao impacto

De acordo com dados apresentados no gráfico da Figura 4-10, a resistência ao impacto Izod apresentou valor crescente em função do teor do reciclado, sendo menor o aumento para a amostra 80R, conforme já observado na tenacidade e evidenciado também no comportamento superior no módulo. A redução nesta amostra pode estar associado a maior degradação sofrida durante os processos, tornando a mostra mais rígida pela maior quantidade de

reticulações. A degradação mais acentuada desta amostra também foi verificada na análise por colorimetria. Crawford & Nugent (1992) em seus estudos, confirmaram que um grau maior de degradação conduz a uma redução na resistência ao impacto. Em outro estudo experimental de Tibor & White (1996) foi constatado que, quando o pigmento é misturado a seco no polietileno ocorre uma distribuição pobre do pigmento que pode conduzir a regiões fracas suscetíveis a iniciação de trincas, este fenômeno foi observado na redução na resistência de impacto Izod das peças moldadas. Já em compostos obtidos por extrusão como o da amostra 100R, apresentam boas propriedades mecânicas quando comparados, com misturas a seco, isto reforça a hipótese que uma mistura com cisalhamento conduz a moldados com propriedades mecânicas superiores. Oliveira & Cramez (2001) observaram que a resistência ao Impacto Izod no polietileno sofreu uma melhora induzida pela nucleação do pigmento, o que corrobora com os dados obtidos neste trabalho. Os resultados obtidos de resistência ao impacto em função do teor de reciclado são importantes do ponto de vista de aplicação, pois demonstra que peças obtidas com estes materiais apresentaram boa tenacidade comparada a do polímero virgem. Da mesma forma que os dados obtidos no ensaio de tração a incorporação de reciclado não comprometem a resistência ao impacto, neste caso foi o contrário melhorou significativamente.

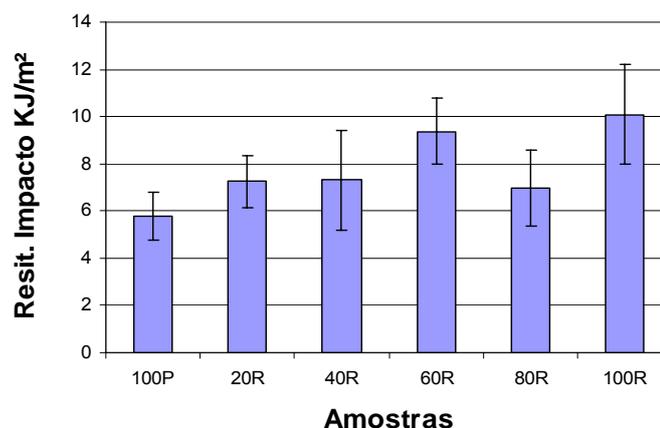


Figura 4-10. Resistência ao impacto.

#### **4.6 Análise da superfície das amostras rotomoldadas por microscopia ótica**

Com o objetivo de fazer uma análise qualitativa e verificar a aparência da superfície interna e externa das peças rotomoldadas, submeteu-se as amostras a uma análise microscópica. Na Figura 4-11 estão apresentadas às fotos das superfícies interna e externa das amostras rotomoldadas obtidas por microscopia ótica com aumento de 40X. Pela análise das imagens, observou-se que as amostras com menores quantidades de polietileno reciclado, ou seja, sem passar pelo processo de extrusão e, portanto com mais polímero apenas pigmentado no misturador intensivo, apresentaram segregação de material com coloração diferente e aspecto irregular no contorno de partículas. Este comportamento não foi observado, na superfície externa das amostras por serem formadas por partículas micronizadas menores e mais uniformes, e, portanto com o preenchimento maior dos espaços vazios. As fotos revelaram que provavelmente o material segregado contém grande quantidade de pigmento em pó que não incorporou totalmente no polietileno, e durante o processo de rotomoldagem precipitou na superfície interna do moldado. Na amostra 100R que passou por um processo de extrusão não foi observado este precipitado, portanto isto sugere que a matriz polimérica tenha incorporado melhor o pigmento e, na amostra 100P interno que esteja coberta de pigmento precipitado. Isto indica uma baixa eficácia de mistura obtida nos processos de mistura a seco em polímeros quando comparadas a processos de extrusão. Este material com alta concentração de pigmento não disperso totalmente na matriz polimérica e poderá expor o produto moldado a fragilização quando sujeito à agentes externos físicos e químicos.

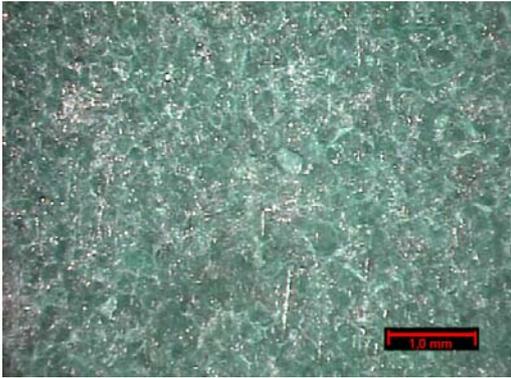


Foto: 100P externo

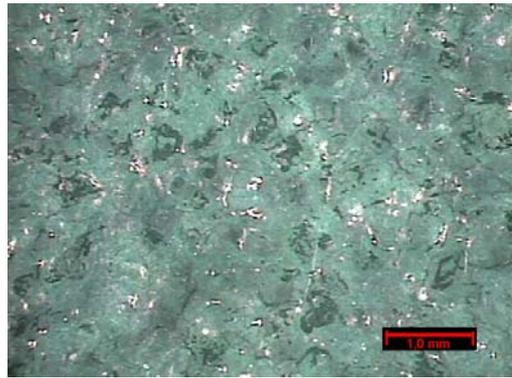


Foto: 100P interno

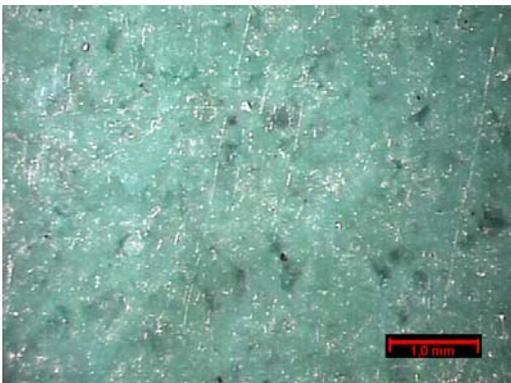


Foto: 100R externo



Foto: 100R interno

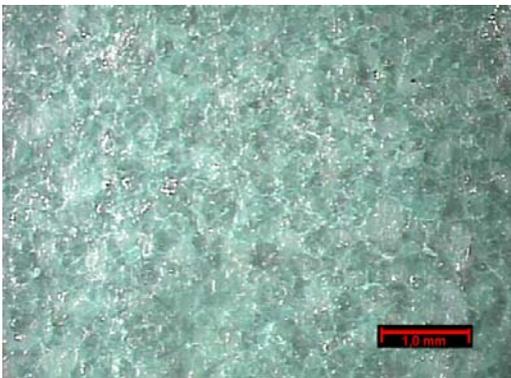


Foto: 20R externo

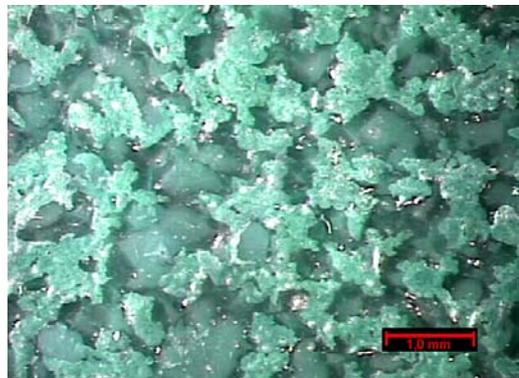


Foto: 20R interno

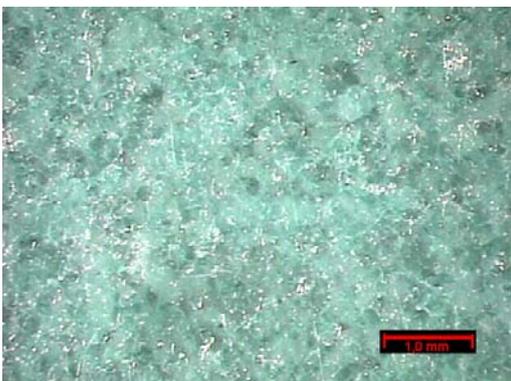


Foto: 40R externo



Foto: 40R interno

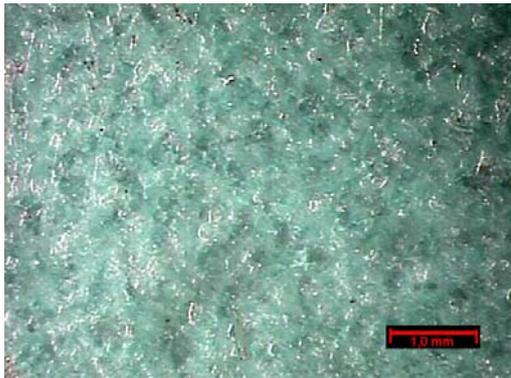


Foto: 60R externo

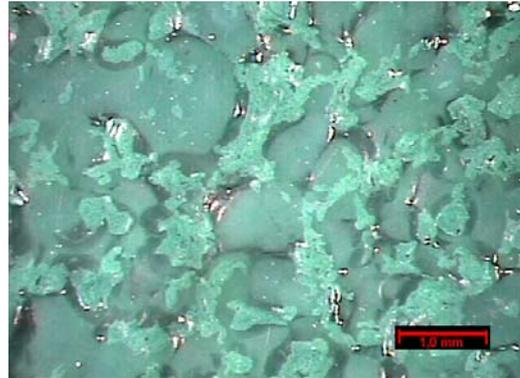


Foto: 60R interno



Foto: 80R externo

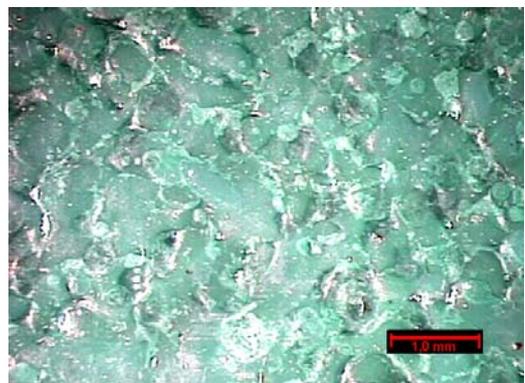


Foto: 80R interno

Figura 4-11. Imagens obtidas no microscópio óptico com aumento de 40X.

#### 4.7 Análise de resistência ao tenso fissuramento ambiental (ESCR)

Conforme verificado anteriormente pela microscopia ótica, existem diferenças na morfologia das superfícies interna e externa das amostras rotomoldadas. Portanto, com o objetivo de avaliar a influência de reciclado na resistência ao tenso fissuramento por tensão ambiental (ESCR) de peças obtidas com este material, as amostras foram submetidas ao ensaio, segundo norma ASTM D 1693. A concentração do tensoativo foi de 50% para acelerar o processo. Os resultados estão apresentados na Tabela 4-2 e consolidados no gráfico da Figura 4-12.

Tabela 4-2 - Resultados da análise da resistência ao tenso fissuramento ambiental.

| Resultados de Stress Cracking (ESCR3mm/50%lg/C/ent(h-50)) |                             |                             |   |
|---|-----------------------------|-----------------------------|---|
| Amostra   | ESCR parte externa F50 (hs) | ESCR parte interna F50 (hs) | Varição de espessura dos corpos de prova (mm) |
| 100 P   | 08:00                       | 04:00                       | 2,3 - 2,4                                     |
| 20 R  | 05:30                       | 02:30                       | 2,6 - 3,2                                     |
| 40 R  | 05:30                       | 02:30                       | 2,7 - 3,2                                     |
| 60 R  | 04:30                       | 02:30                       | 2,5 - 3,2                                     |
| 80 R  | 04:30                       | 02:00                       | 2,4 - 3,3                                     |
| 100 R   | 03:30                       | 02:00                       | 2,6 - 2,7                                     |

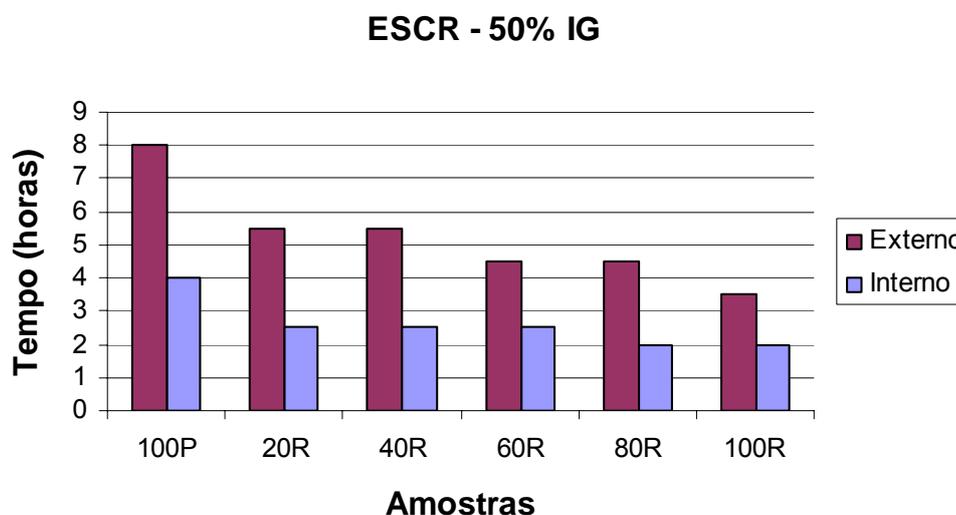


Figura 4-12. Gráfico do ESCR.

Andersen (1973) observou que o ESCR depende de vários fatores como morfologia, orientação molecular, grau de cristalinidade, massa molar, ocorrência de vazios, pigmentos e história térmica, num mecanismo bastante complexo. Observa-se a partir dos ensaios que o tempo de resistência ao tenso fissuramento na parte externa das amostras foi quase sempre o dobro em

relação à parte interna. Os tempos da amostra 100P na parte interna e externa foram maiores do que as amostras contendo reciclado e podemos observar que mesmo a parte interna da amostra 100P foi maior que o da amostra 100R na superfície externa. Já é conhecido que no processo de rotomoldagem a rotação biaxial do molde e sua vibração deslocam às partículas menores ou "finas" (como são chamadas na indústria), para a superfície interna do molde (superfície externa do moldado) provavelmente as forças centrífugas favorecem o deslocamento das partículas mais finas pelos espaços existentes entre as partículas maiores. Portanto, as partículas finas, que são essenciais para uma superfície lisa fundem primeiro e formam uma camada mais densificada de material enquanto partículas grandes e irregulares se depositam na camada mais superficial do moldado aprisionando bolhas conforme relatado por Mc.Daid & Crawford, 1997. Segundo Andersen (1973) a concentração localizada de tensão devido a características geométricas locais como entalhes, vazios ou bolhas e inclusões modificaram as propriedades de resistência ao tenso fissuramento, isto ajuda a explicar a diferença da resistência ao tenso fissuramento do lado interno e externo. Outro fator relevante é que na moldagem rotacional pigmentos misturados a seco não distribuem uniformemente e ocupam a interface entre as partículas durante a fusão. Isto conduz a um enfraquecimento da interface e propicia um ponto de iniciação da trinca, segundo Tibor & White, 1996. Estes efeitos em conjunto podem ter facilitado o ataque do agente tensoativo das amostras pelo lado interno. Numa segunda análise do gráfico se pode observar que houve um decréscimo de aproximadamente 50% da resistência ao tenso fissuramento da amostra 100P para a amostra 100R. Observou-se também que os valores decrescem gradativamente com o aumento do teor de resina reciclada. Segundo Lustiger (1996) em seu estudo sobre o mecanismo do ESCR em polímeros semi-cristalinos, observou que este ocorre freqüentemente com a ação nas moléculas atadoras na região interlamelar. Estas moléculas seguram as lamelas juntas garantindo a integridade do polímero no comportamento flexível. A variação no grau de cristalinidade observada na Figura 4-7 não foi significativa para relacionar com um aumento da região amorfa nas amostras

com maior teor de reciclado. Outra probabilidade também citada por Andersen (1973) é que nas amostras com maior teor de reciclado a incorporação mais efetiva do pigmento na região interlamelar e na região de contorno de esferulitos pode ter favorecido a melhor difusão do agente tensoativo e reduzido a resistência ao *stress cracking* por atuação do igezol como surfactante no pigmento azul de ftalocianina. Na amostra 100P o pigmento foi misturado a seco e não houve encapsulamento do pigmento na matriz polimérica, ficando apenas nos contornos da partícula portanto não interferindo na microestrutura do polímero. A ação dos processos seguidos de rotomoldagem e extrusão também pode ter favorecido o decréscimo do ESCR nas amostras com maior conteúdo de reciclado.

#### **4.8 Ensaio de exposição artificial**

Conforme verificado anteriormente pelo ensaio de ESCR, as superfícies interna e externa das amostras rotomoldadas apresentaram diferenças no tempo de exposição ao agente tensoativo “Igezol”. Portanto, com o objetivo de avaliar os efeitos das superfícies interna e externa ao envelhecimento, as amostras 100P, 100R, 40R e 60 R foram submetidas à radiação artificial por até 60 dias, perfazendo um total de 1440 h. Para avaliar os efeitos do envelhecimento foram realizados ensaios mecânicos e análise morfológica das superfícies por MEV. A seguir estão apresentados os resultados do ensaio mecânico de tração das amostras envelhecidas por 15, 30 e 60 dias e comparadas com amostras não envelhecidas.

##### **4.8.1 Ensaio mecânico de tração das amostras envelhecidas**

Os parâmetros extraídos do ensaio mecânico sob tração foram: módulo elástico (rigidez), tensão no escoamento, deformação no escoamento, deformação até ruptura e tenacidade (energia consumida até ruptura).

Pode-se observar na Figura 4-13 que o módulo elástico das amostras reduziu com tempo de exposição até 30 dias (720 h) e na exposição até 60 dias ocorreu um aumento, exceto para amostra 100P que teve o módulo

reduzido até 60 dias (1440 h). Os valores dos módulos para amostras com 40 e 60% de reciclado e da amostra 100% reciclada inicialmente reduziram e em seguida com 60 dias de exposição tiveram um aumento na rigidez. Para esta propriedade não foi observada diferenças significativas entre as superfícies interna e externa quando expostas. No trabalho de Naddeo et al. (2001) foi observado que no início da exposição (150h), o módulo de elasticidade decresce rapidamente, mas logo em seguida retoma o valor inicial ou até valores mais altos ao longo da exposição. A explicação é que no início da exposição, prevalece a cisão de cadeia polimérica, mas logo em seguida a reticulação, aumentando a rigidez. Neste trabalho foi observado este comportamento para as amostras contendo 40, 60 e 100% reciclada, mas não para a amostra virgem no tempo máximo de exposição de 1440h. Portanto, isto indica que a presença de reciclado antecipa o processo degradativo favorecendo a reticulação, provavelmente por esses materiais terem sido submetidos ao maior número de processo, e expostos mais ao calor na presença de oxigênio levando a geração de grupos químicos mais instáveis que contribuem para reticulação. Para amostra 100P o módulo teve uma redução contínua até 60 dias, possivelmente pelo tempo de exposição não ter sido suficiente para afetar esta propriedade a ponto de ocorrer reticulação após a cisão de cadeia.

Segundo Severini et al (1999) as perdas de propriedades mecânicas do polietileno linear exposto em câmaras de intemperismo tornam-se significativo após mil horas de exposição e após 2500 horas as propriedades alcançam valores tão baixos que podem inutilizar o material.

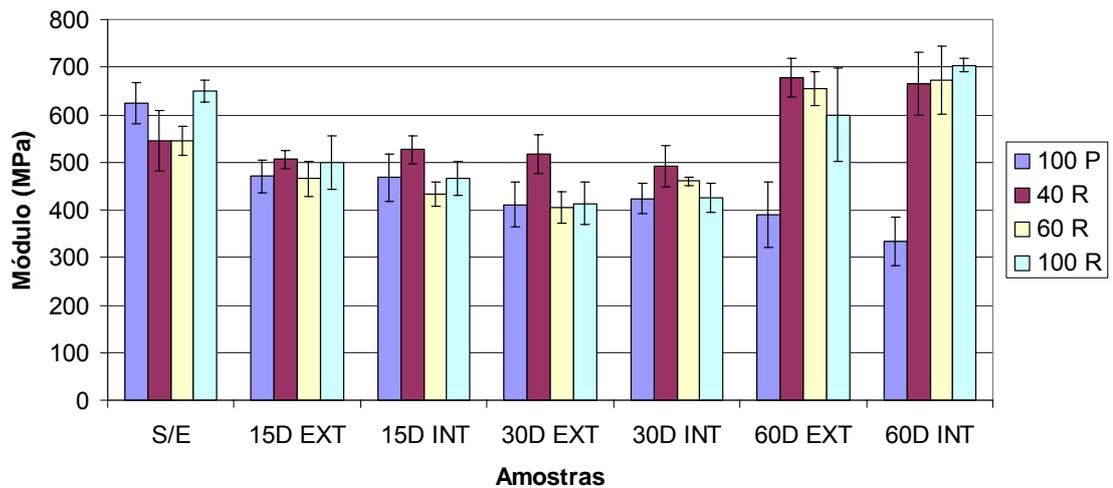
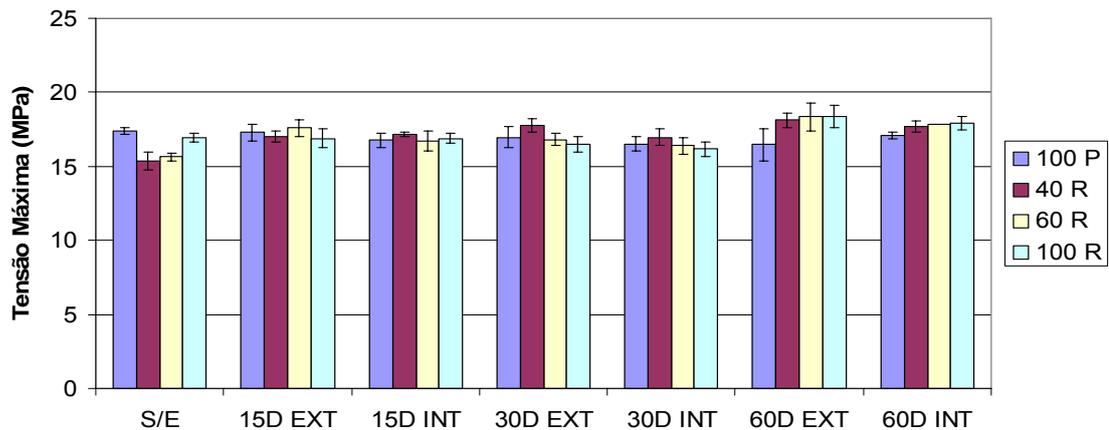
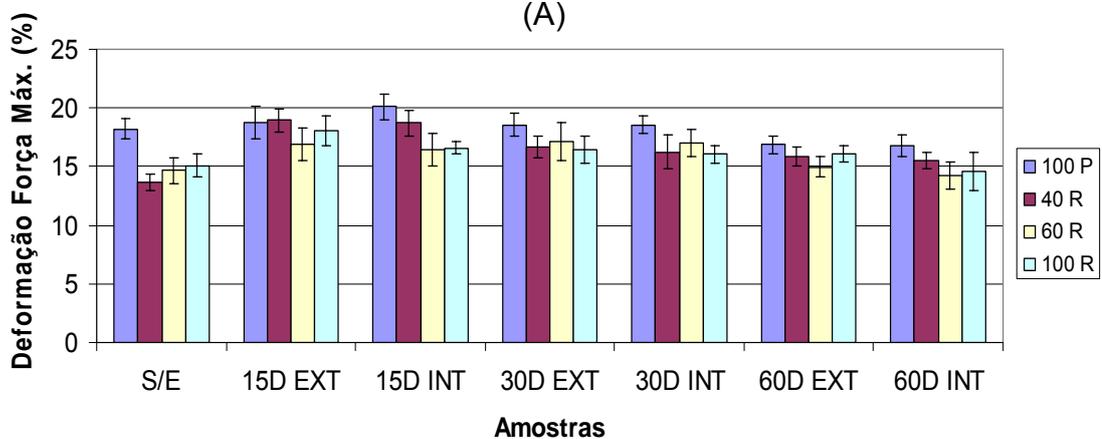


Figura 4-13. Gráfico do módulo elástico.

Na Figura 4-14(A) e (B) estão apresentados os dados da tensão e deformação no escoamento. Observa-se que as variáveis: tempo de exposição, conteúdo de reciclado e o lado exposto da superfície das amostras não alteraram significativamente estas duas propriedades. Pode ter ocorrido que na extrusão a melhor incorporação do pigmento azul de ftalocianina, que é um eficiente absorvedor de luz UV, tenha melhorado a propriedade de proteção a foto-degradação e, na amostra 100P o aditivo anti UV tenha sido mais preservado. Outro ponto a considerar é que a tensão no escoamento e deformação no escoamento são pouco sensíveis a variações estruturais causadas pelo foto-oxidação.



(A)

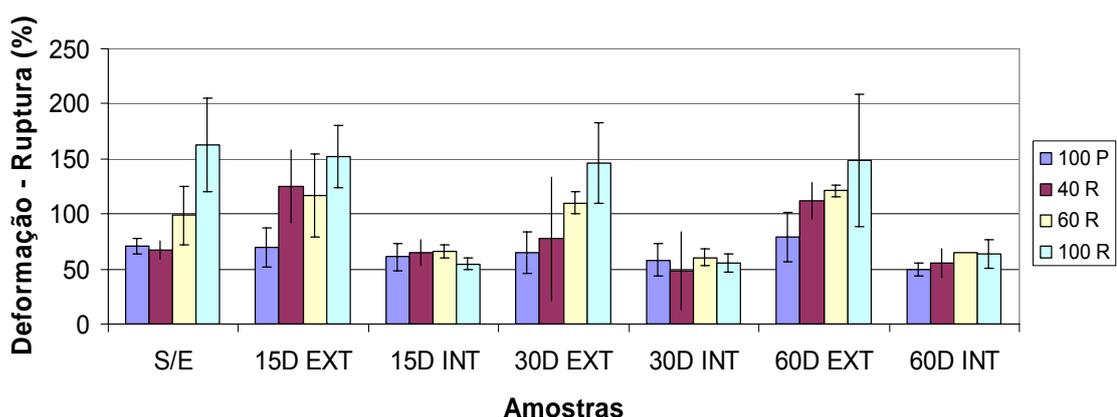


(B)

Figura 4-14. (A) e (B) - Tensão máxima no escoamento e deformação na força máxima respectivamente.

Os dados de deformação na ruptura estão apresentados na Figura 4-15(A). Observa-se que os resultados variaram bastante, apresentando elevados desvios; esta propriedade é muito sensível à variações estruturais no material. O que se pode avaliar é que as amostras submetidas ao tempo de exposição mais longo apresentaram na maioria redução da deformação na ruptura. Na amostra 100P pode-se observar que houve pouca variação da parte interna e externa pela provável má incorporação do pigmento que não auxiliou na proteção contra o UV e atuou como maior defeito crítico. Observa-se também que a tenacidade do material, conforme Figura 4-15(B) apresentou a mesma tendência da deformação na ruptura, portanto, o comportamento

destas duas propriedades pode estar relacionado com a presença de micro trincas na camada interna que auxiliam na propagação de fissuras quando as amostras foram submetidas a deformações mais elevadas. A presença destas trincas pode ser mais bem visualizada nas amostras 100P e 40R analisadas por MEV. As amostras expostas do lado interno salientaram o maior defeito nestas propriedades evidenciando que a segregação de partículas maiores para a superfície acumula pontos de tensão e iniciação de trincas além destas irregularidades proporcionarem uma maior superfície de exposição à radiação UV. Um fator significativo para explicação do comportamento destas propriedades é que no processo de rotomoldagem apesar da melhor dispersão do pigmento nas amostras com teor de reciclado, que funciona como protetor de raios UV, a parte interna do moldado fica exposta a uma termo-degradação mais acentuada que pode ter consumido o aditivo anti-UV e anti-oxidantes. Isto ajuda a compreender a perda maior de propriedades da parte interna do moldado em relação à externa e, também a baixa resistência da amostra 100P tanto do lado interno como externo desde o início da exposição pela má dispersão do pigmento como citado anteriormente.



(A)

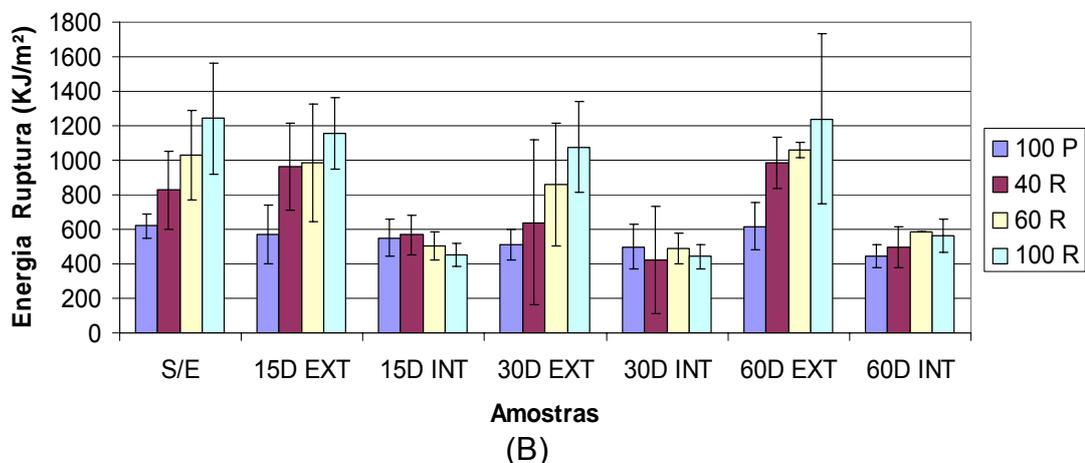


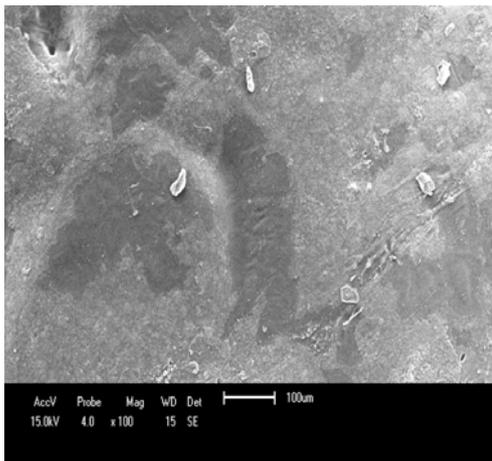
Figura 4-15 (A) e (B) - Deformação na ruptura e tenacidade respectivamente.

Num estudo realizado pela Exxon Mobil Chemical (2003) sobre a performance dos pigmentos atuando como protetores de UV em placas de 1mm de PEAD em exposição natural, foi constatado que o azul de ftalocianina depois do negro de fumo, possui a melhor performance para absorção da luz UV, chegando a superar em mais de 4 vezes o tempo de exposição de uma amostra sem pigmento. O efeito da má dispersão do pigmento pode afetar consideravelmente as propriedades de proteção UV que o pigmento confere ao polímero. Uma homogeneização no estado fundido do polímero confere as propriedades necessárias para uma proteção UV eficiente, enquanto na mistura a seco produz os mínimos efeitos da proteção e as características de absorção não são suficientes para uma proteção do polímero base.

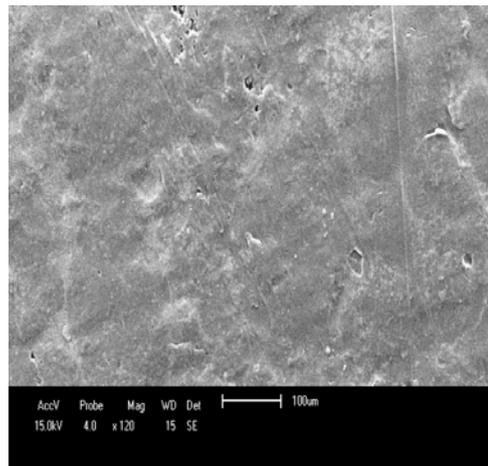
Estes estudos ajudam a compreender que as propriedades do material que sofreram pequenas alterações quando expostas ao intemperismo artificial, foi por estar mais protegido pelo pigmento azul de ftalocianina, além da provável perda de estabilizantes adicionados pelo próprio fabricante.

#### 4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

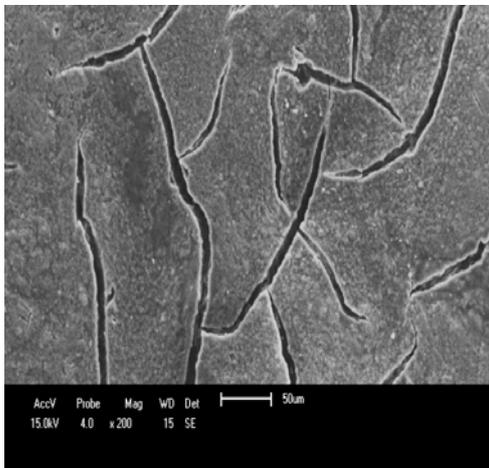
Nas imagens da Figura 4-16 é possível observar as amostras sem envelhecimento acelerado e as que foram submetidas a câmara de intemperismo. As fotos foram ampliadas de 100 a 200 vezes, buscando o melhor foco e nitidez na imagem das amostras 100P, 100R, 40R e 60R sem envelhecimento e com envelhecimento acelerado de 1440 horas. Os resultados mais baixos no ensaio mecânico de tração podem estar relacionados à formação de micro-trincas na superfície interna, conforme observadas nas amostras expostas ao envelhecimento artificial. A provável ocorrência de fotodegradação nas linhas de fusão entre as partículas pela má dispersão do pigmento conduziu a um enfraquecimento sério da interface, e propiciou um ponto de iniciação da trinca.



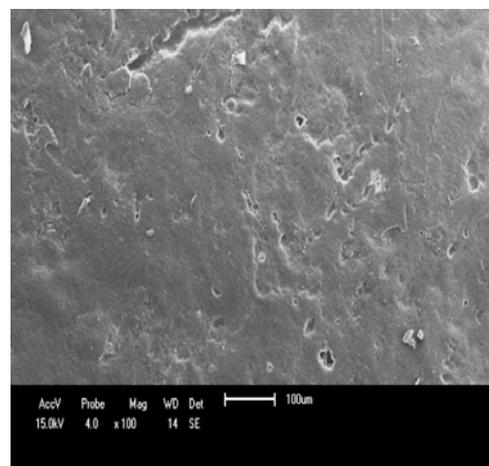
100 P - interno



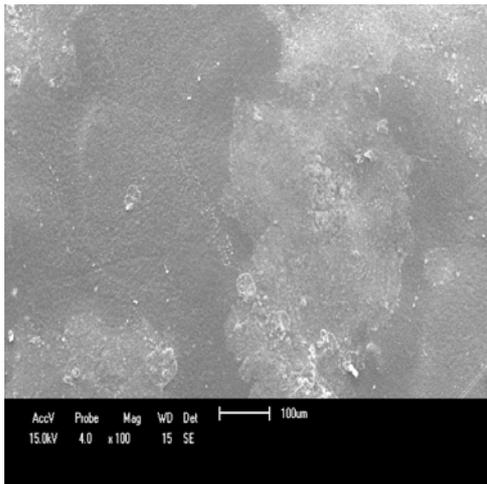
100P - externo



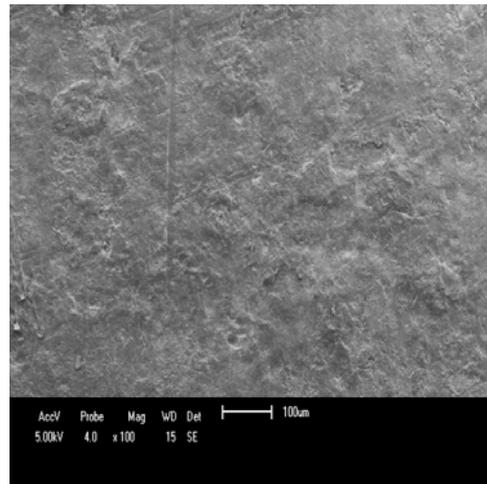
100P - 1440 horas interno



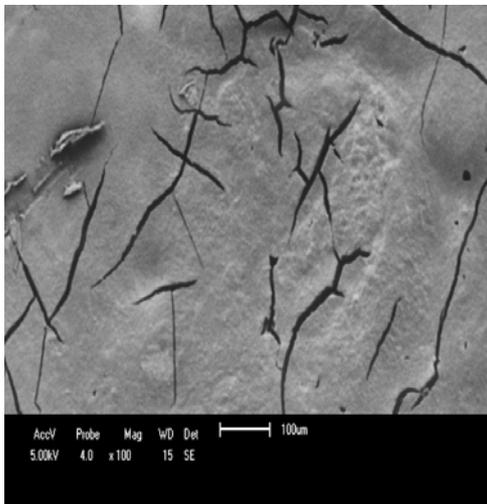
100P - 1440 horas externo



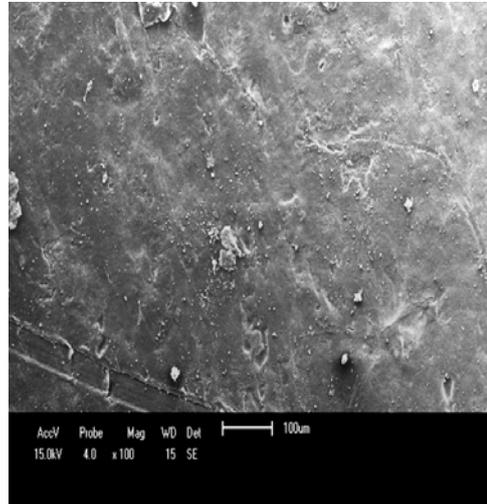
40 R - interno



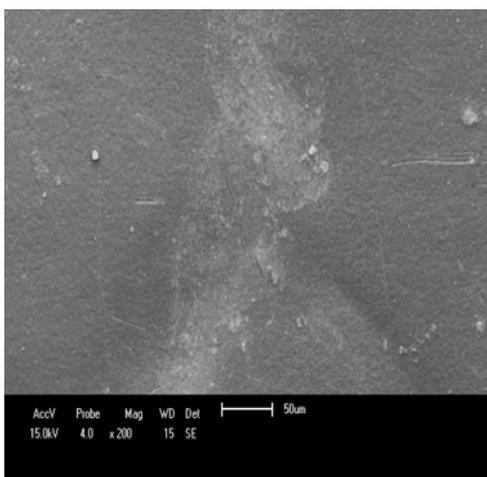
40R - externo



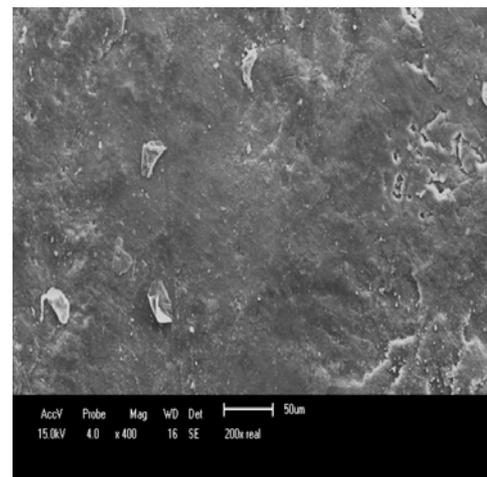
40R - 1440 horas interno



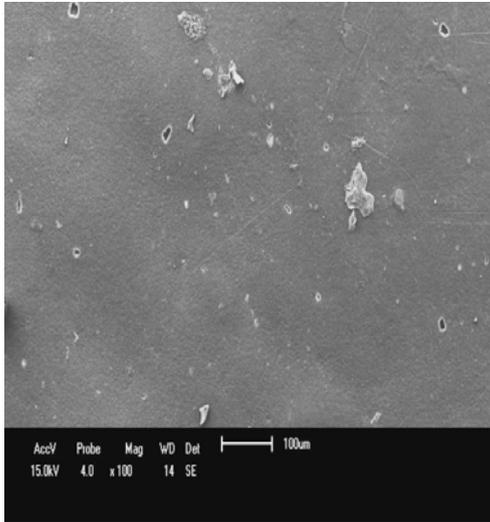
40R - 1440 horas



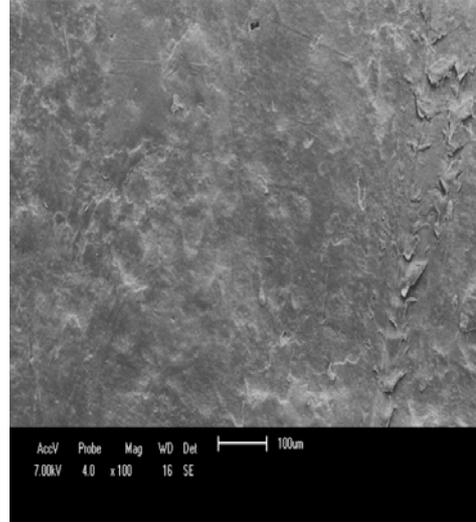
60R - interno



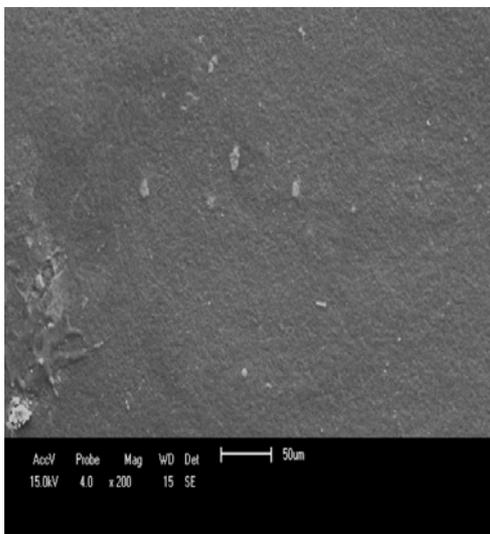
60R - externo



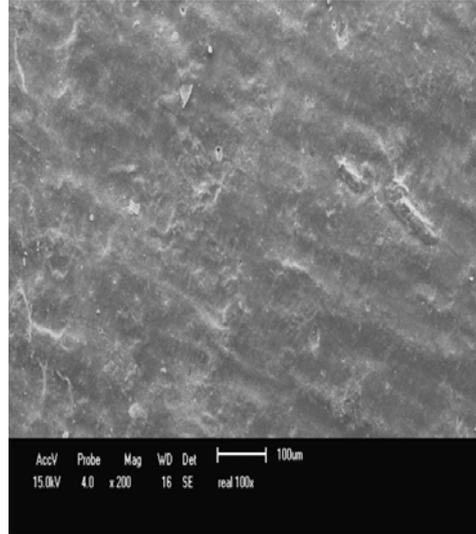
60R - 1440 horas interno



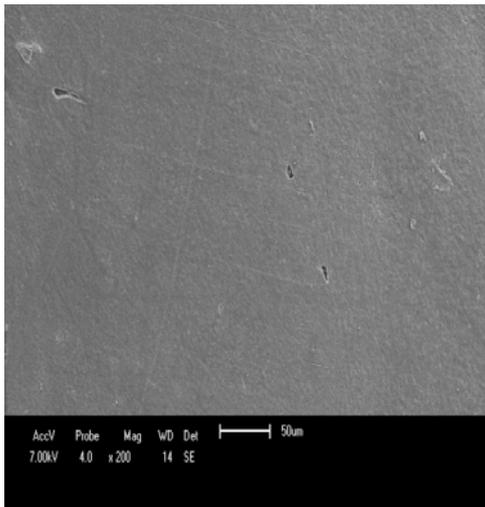
60R - 1440 horas externo



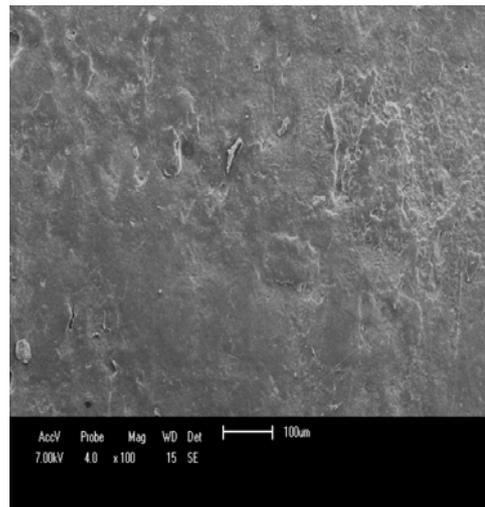
100R - interno



100R - externo



100R – 1440 horas interno



100R – 1440 horas externo

Figura 4-16. Imagens das amostras obtidas por MEV.

Na foto do lado interno da amostra 100P as manchas mais escuras aparentam ser o pigmento mal disperso aglomerado em blocos e vias, conforme evidenciado também na foto realizada por microscopia ótica. Pelo lado externo a melhor homogeneização do pó com partículas finas, oculta esta segregação.

Pode-se observar na foto da amostra 100P com 1440 horas de exposição que no lado interno ocorreram microfissuras e trincas, enquanto o lado externo permaneceu sem alterações perceptíveis na aparência, este fato vem a confirmar os efeitos da má dispersão do pigmento na mistura a seco e a segregação que ocorre no processo de rotomoldagem. Verifica-se que a deformação na ruptura pouco alterou entre as amostras 100P envelhecidas e não envelhecidas. A não envelhecida já apresentava esta propriedade baixa e se manteve com o envelhecimento, ou seja, a dispersão do pigmento nesta propriedade é bem marcante. Na imagem da amostra 40R na parte interna observa-se a má dispersão do pigmento nas manchas mais claras que não foram incorporadas no processo de mistura a seco, mesma evidência que as análises óticas. Na amostra 40R com 1440 horas de exposição verifica-se no lado interno que ocorreram micro trincas muito provavelmente por consequência da má dispersão de pigmentos e também dos efeitos da

segregação das partículas de pó na rotomoldagem. Na amostra 60R do lado externo com o aumento de duzentas vezes pode-se observar que ainda aparece um pequeno traço de pigmento mal disperso no polímero, porém nesta mistura ocorre que 60% do material já passou por um processo de extrusão que ajuda a melhorar a dispersão do pigmento da parte denominada de reciclada. Nas amostras 60R envelhecidas 1440 horas já não se podem observar microfissuras ou trincas na parede interna que apareciam até na amostra 40R. Estima-se que a melhor dispersão do pigmento proporcionada pela extrusão da maior parte do material tenha inibido as trincas neste tempo curto de exposição ao envelhecimento acelerado. Na amostra 100R interno sumiram as marcas de má dispersão do pigmento. Nestas amostras não foi observado nenhuma alteração por micro-fissura ou trinca na região interna, provavelmente atribuída à melhor distribuição do pigmento azul e a atuação do mesmo como um agente de proteção dos raios UV. Verifica-se que para as amostras com teor de reciclado começa a ter diferença na parte interna ou externa quando envelhecida. Por exemplo, a propriedade de deformação na ruptura apresenta melhora quando exposta ao envelhecimento na parte externa, mas piora na parte interna. Pode ter sido o efeito do contato da parede interna com a atmosfera que conduziu a aumento de termo-oxidação e que, por conseguinte acelerou o processo de foto-oxidação, mesmo que o pigmento tenha sido melhor incorporado. Isto ressalta a importância já manifestada no trabalho de Crawford & Nugent (1992) e no trabalho de Oliveira et. Al (1996) que não só devemos incorporar bem o pigmento, mas controlar o nível de termo-oxidação no interior do molde. Pode-se concluir que com este tempo de exposição não é possível observar grandes variações na aparência superficial das amostras com material recuperado a não ser na coloração mais esbranquiçada e na redução das propriedades mecânicas conforme demonstrado nos gráficos anteriores.

Todas as imagens da superfície externa apresentam maior rugosidade que a interna, pois o polímero revelou as irregularidades do molde de aço durante o processo de rotomoldagem.

#### 4.9 Análise por colorimetria

As amostras foram submetidas a análise num colorímetro para identificar a alteração de cor advinda da melhor incorporação do pigmento e índice de amarelecimento que é um indicativo de degradação. Foram analisadas as amostras sem exposição 100P, 20R, 40R, 60R, 80R e 100R, e as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado 100P, 40R, 60R e 100R no lado interno e externo.

A Tabela 4-3 representa os códigos das amostras descritas nos gráficos abaixo.

Tabela 4-3 - Legenda dos gráficos analisados por reflectância.

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| $\Delta L$ | Varição da luminosidade             |
| $\Delta E$ | Varição total da cor                |
| $\Delta b$ | Varição no eixo amarelo - azul      |
| PI         | Amostra virgem lado interno         |
| RI         | Amostra reciclada lado interno      |
| PE         | Amostra virgem lado externo         |
| RE         | Amostra virgem lado externo         |
| 60D        | Amostra envelhecida 60 dias (1440h) |

O gráfico da Figura 4-17(A) apresenta as amostras sem envelhecimento no lado interno e o (B) as amostras sem envelhecimento do lado externo.

Observa-se que " $\Delta E$ " para o lado interno sofreu uma alteração mais significativa de cor do que o externo, e esta variação foi mais acentuada para as amostras com maior teor de material recuperado. É provável que esta variação seja devida a degradação e/ou melhor incorporação do pigmento provocada pelo maior número de processamentos e extrusão. Pelo gráfico pode-se comparar que " $\Delta L$ " isto é, a variação para o claro foi mais acentuada no lado externo. A curva  $\Delta b$  que indica o amarelecimento que esta associada à degradação apresenta um pico na amostra de 80R tanto no lado interno como externo, apontando que foi a amostra que mais sofreu degradação. Este fato vem a explicar o comportamento mecânico desta composição apresentado nos gráficos de tenacidade e resistência ao impacto Izod. Nas demais amostras o

$\Delta b$  tem uma tendência na direção do azul, o que confirma uma melhor homogeneização pelo processo de extrusão do material e é mais acentuado no lado interno da amostra. Por não seguir a mesma tendência das curvas as amostras 80R lado interno e externo podemos associar esta degradação a um provável erro experimental, visto que o experimento foi realizado num ambiente fabril com restrições de controle.

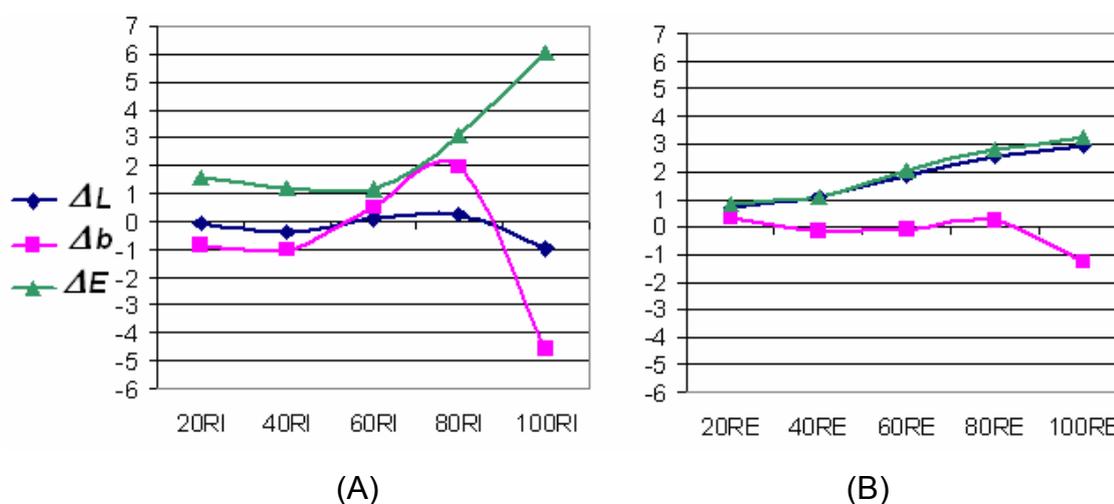


Figura 4-17. Curvas de reflectância das amostras sem envelhecimento acelerado: lado interno (A), lado externo (B).

O gráfico da Figura 4-18(A) e (B) representa “L” nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado na câmara de intemperismo por 1440 horas. Verifica-se que a variação de luz foi mais significativa para as amostras expostas pelo lado interno, isto é, as amostras ficaram mais esbranquiçadas. Este valor foi pouco afetado com o aumento do teor de material recuperado no lado interno e, mais acentuado pelo lado externo tanto para as amostras com e sem envelhecimento. Já o “b” representado no gráfico da Figura 4-19 (A) e (B) nos dá uma informação sobre o índice de amarelecimento. Existe uma tendência maior para a cor azul nas amostras sem exposição no lado externo com relação ao lado interno, que leva a conclusão preliminar que as amostras com mais conteúdo de material que passou pela extrusora, tiveram uma melhor incorporação do azul de ftalocianina. Pelo lado interno ocorreu uma tendência ao amarelecimento, provável pelo maior consumo de anti-oxidante a aditivo anti

UV. Analisando as amostras submetidas ao envelhecimento verifica-se que os dois lados expostos praticamente atingem os mesmos valores de “b” que pode estar associada a melhor preservação dos aditivos na amostra 100P e ao efeito anti-UV proporcionado pela melhor incorporação do pigmento azul de ftalocianina.

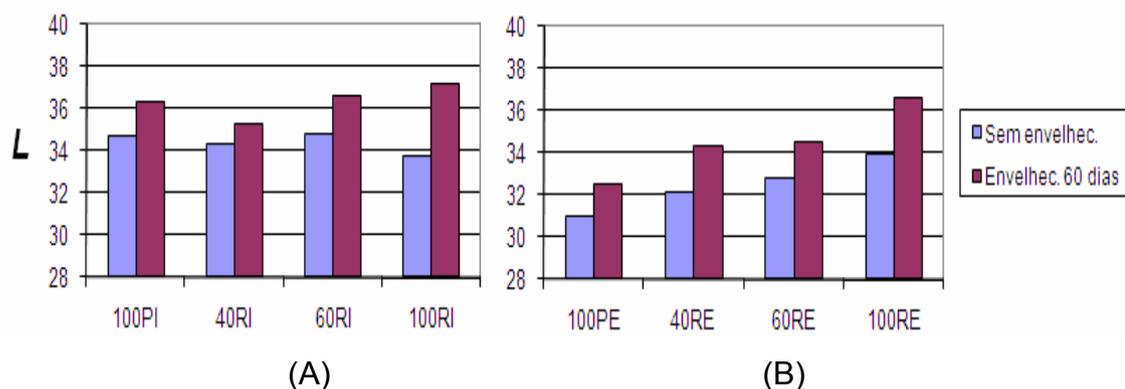


Figura 4-18. Gráfico da reflectância das amostras expostas ao intemperismo (A) lado interno e (B) lado externo.

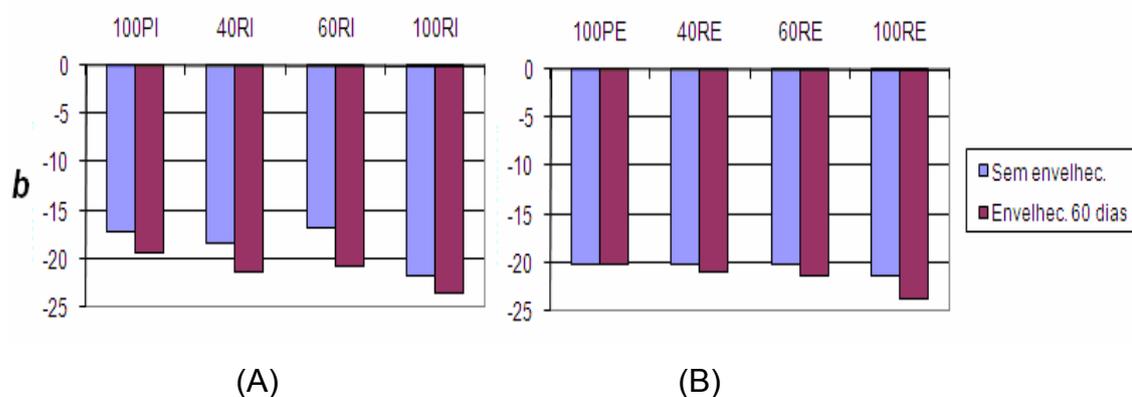


Figura 4-19. Gráfico comparativo do índice de amarelecimento das amostras lado interno (A) e externo (B).

## 5 CONCLUSÕES

- O índice de fluidez reduziu em função do teor de reciclado, indicando que houve degradação com predominância de reticulação;

- As propriedades mecânicas sob tração, módulo, tensão no escoamento e alongamento no escoamento, inicialmente foram reduzidas em função do teor de reciclado, provavelmente a superfície mais degradada tenha colaborado para esta redução e, retomaram valores com o maior aumento de reciclado provável pela melhor incorporação do pigmento que favoreceu a um aumento do número de esferulitos com tamanho menor.

- A resistência ao impacto aumentou com o teor de reciclado e isto pode estar relacionado a mudanças na cristalização do polietileno provocada por reticulações ou tão somente pela eliminação do defeito da má homogeneização do pigmento. Este comportamento está em concordância com o gráfico da energia (tenacidade) que também sofreu aumento para a amostra 100R. Esta afirmação só não foi verdadeira para a amostra 80R onde foi evidenciado pelo colorímetro um índice de amarelecimento maior, que indicou uma degradação mais expressiva.

- O ensaio de ESCR provou que a amostra com maior conteúdo de reciclado apresentou menor resistência ao tenso fissuramento ambiental e há diferença significativa entre o lado interno e externo das amostras.

- As amostras submetidas ao envelhecimento acelerado mostraram que:

- Ocorreram mudanças significativas principalmente na propriedade de deformação na ruptura;
- A parte interna do moldado sofreu maior perda nesta propriedade causada pela maior termo-oxidação, quando comparado a externa.
- A melhor incorporação do pigmento nas amostras com maior teor de reciclado enfatizou a atuação do pigmento azul de ftalocianina como protetor anti-UV.

- As amostras analisadas pelo colorímetro mostraram que a homogeneização do pigmento azul foi melhor nas amostras extrudadas e que a amostra 80R sofreu maior degradação no processo.

## 6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

As principais sugestões são:

- Fazer uma nova pesquisa usando somente matéria prima extrudada que apresenta uma melhor homogeneização de material e pigmentos;
- Usar matéria prima sem pigmentos para avaliar o comportamento do reciclado sem esta variável;
- Incluir na pesquisa uma análise por GPC para verificar se houve variação do peso molecular nas amostras rotomoldadas.
- Incluir na pesquisa a análise de microscopia ótica com luz polarizada para verificar a microestrutura das amostras e correlacionar com as propriedades.
- Fazer uma pesquisa incorporando pigmentos com quantidades diferentes por extrusão e a seco.
- Avaliar se houve processo de chemi-cristalização nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADY, A.L.; HAMID, S.H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials, **Journal of Photochemistry and Photobiology Biology**, v.46, p. 96-103, 1998.

ANDERSEN, B., **Investigations on environmental stress cracking resistance of LDPE/EVA blends**. 1973. Dissertation Doctor Engineer, Mathematisch-Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-wittenberg, Bulgaria.

ANTONIETTI, A.C.; MORALES V.C.; FELISBERTI M.I. Influência do envelhecimento térmico e fotoquímico nas propriedades mecânicas do PELBD. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 15, 2002, Natal, **Anais...** Natal: Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, Brasil, 2002. v.1, pp.1-1.

ALBUQUERQUE, J. A. C., **O plástico na prática** ; Editora Sagra Luzzatto, , 1999. 285p.

ALMEIDA, J.; SINÉZIO, J.C.C. Estudo da degradação dos pigmentos sintéticos orgânicos por incidência da radiação ultravioleta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6, 2005 1/7, Campinas. **Anais...** Campinas: Associação Brasileira de Engenharia Química-ABEQ, Brasil. 2005.

BLAGA, A., **Deterioration mechanisms in weathering of plastics materials, durability of building materials and components**. Ottawa: P.J. Sereda and G.G. Litvan. American Society for Testing Materials, 1980. p. 827- 837

- BELLEHUMEUR, C.T.; TIANG J. S. Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding; **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.1 p. 215-229, 2002.
- BRASIL. Braskem. **Informações sobre manuseio e estocagem de polietilenos e polipropilenos**. São Paulo, 2002. 5p. (Boletim Técnico, 14).
- BRUINS, P. F., **Basic principles of rotational molding**, New York: Gordon and Breach, Science Publishers , 1971. 285p.
- BRYDSON, J. A., Polyethylene. In: Andrew J. **Plastics materials**, London: British Library, 7th edition, 1999. p 205-245.
- CRAIG, I.H.; WHITE, J.R.; SHYICHUK, A.V.; SYROTYNSKA, I. Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE and HDPE - **Polymer Engineering and Science**. UK, v.45, p. 579-587, 2005.
- CRAMEZ, M.C., OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R.J. Relationship between the microstructure and the properties of rotationally moulded plastics. **Journal of Materials Science**. Heidelberg, v.31, n.9, p.2227-2240, 1996.
- CRAMEZ, M.C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R.J., Effect of pigmentation on the microstructure and proprieties of rotationally molded polyethylene, **Journal of Materials Science**. Heidelberg, v.33, n.20, p. 4869-4877, 1998.
- CRAMEZ, M.C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R.J. Prediction of degradation of polyethylene during rotational molding. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 60, 2000, Orlando. **Anais...** Orlando: Society of Plastics Engineers - SPE , EUA, 2000. p.1351-1356.

- CRAPEZ, M.C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R.J., Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption, **Polymer Degradation and Stability**. London, v. B40, n.3-4, p. 457-471, 2001.
- CRAWFORD, R.J.; NUGENT, P.J.; XIN W., Prediction of optimum process conditions for rotomolded products. **International Polymer Processing**. v.6, n.1, p. 56-107, 1991.
- CRAWFORD, R. J.; NUGENT, P. J., Impact strength of rotationally moulded polyethylene articles. **Plastics Rubber and Composites Processing and Applications**. V.17, n.1, p.33-41, 1992.
- CRAWFORD, R.J.; THRONE, J.L. **Rotational Moulding Technology**. New York: Plastic Design Library / William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2002. 399p.
- COUTINHO, M. B; IVANA, L. M.; Luiz, C. S. M., Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.13, n.1, p. 1-13, 2003
- COUGHLAN, J.J.; HUG, D.P., Ultra High Molecular Weight Polyethylene. In **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, v. 6, p.490-494, John Wiley & Sons, 1986.
- DE PAOLI, M.A. Formas associadas de iniciação das reações de degradação. In: **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Brasil, 2008. v.2, n.4, .p. 100-106.
- DOAK, K. W., Ethylene Polymers. In: Mark , H. M.; Bikales, N.M.; Overberg, C.G.; Menges G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, v.6, p.312-318, John Wiley & Sons, 1986.

EXXON MOBIL CORPORATION. **UV Effect on polyethylene**. Disponível em:<  
<http://www.exxonmobilchemical.com> >Acesso em: 29 de março de 2008.

FECHINE, G.J.M.; SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M.S., Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial, **Química Nova**, v. 29, n. 4, 674-680, 2006.

FELIPETTO, E. **Avaliação da degradação térmica de PELBD produzidos com catalizadores tipo Ziegler-Natta e Metalocênicos**. 1998. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GÄCHTER, R. & MÜLLER, H., **Plastic Additives**. Munich: Hanser Publishers, 1990. n. 3. 970 p.

GOGOS, G. Bubble removal in rotational molding. **Polymer Engineering and Science**; New York. v. 44, n. 2, p. 388-394, 2004.

GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**. London, v.79, n.3, p.385-397, 2003.

HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI, E. Processing, heat and light stabilization of polyolefins. In: Seminário Técnico sobre Polímeros, 3, 1984, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Polímeros-ABPol, Brasil, 1984. p.36-62.

HUNTER ASSOCIATES LABORATORY Inc - CMDMC- **Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos**. Disponível em:<<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/pigmentos/page2.ph>> Acesso 22 de fevereiro de 2008.

- ISLABÃO, G. I. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM) com polietileno linear de média densidade (PELMD) para rotomoldagem.** 2005. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- KANU, R.C.; SPOTTS T.H., Color and UV stabilization in pigmented injection-molded polypropylene, **Journal of Engineering Technology**, USA, v.22 n.1, p. 16-22, 2005.
- KELEN, T., **Polymer Degradation.** New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983, 211p.
- LUSTIGER, A., **Medical Plastics and Biomaterials Magazine - Understanding environmental stress cracking in polyethylene.** Los Angeles: Robert C. Portnov, 1996. 218p.
- MANO, E.B., **Polímeros como materiais de engenharia.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991. 197p.
- McDAID, J.; CRAWFORD R.J., The grinding of polyethylene for use in rotational moulding. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 56, 1998 Orlando. **Anais....** Atlanta: Society of Plastics Engineers - SPE , EUA, 1998. pp. 27-34.
- NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; DE LUCA, S.; VITTORIA, V.; CAMINO, G., Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability.** London, v. 72, p.239-247, 2001.

- OLINEK, J., ANAND, C., BELLEHUMEUR, C.T., Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding. **Polymer Engineering and Science**. New York, v. 45, n.1, p. 62-73, 2005.
- OLIVEIRA, M.J.; CRAMEZ, M.C.; CRAWFORD, R.J. Structure-Properties Relationship in Rotationally Moulded Polyethylene. **Journal of Materials Science**. Heidelberg, v. 31, n. 9, p.2227-2240,1996.
- OLIVEIRA, M.J.; CRAMEZ, M.C. Rotational molding of polyolefins: processing, morphology, and properties. **Journal of Macromolecular Science- physics**, USA, v. B40, n.3-4, p. 457–471, 2001.
- RIJKMANS, B. **Estabilização do polietileno à luz**. Contagem: Ico Polymers do Brasil, n.1, 4p.2005.
- SANTOS, S.C. **Padrão de excelência em moldagem rotacional** . São Paulo: Ferry Industries, INC., Brasilplast - 2003, 32p.
- SEVERINI, F.; GALLO, R.; IPSALES, S.; NISOLINI, E.; PARDI, M.; Natural weathering of some new ethylene copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, New York, v.65, p.329-335,1999.
- SILVA, V. **Seminário de Rotomoldagem da Politenos**. Camaçari: Politenos S.A., Brasil, 2004, 45p.
- SILVA, A.L.N. **Preparação e avaliação de propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas de misturas à base de polipropileno e poli(etileno-co-1-octeno)**. 1999. 234f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Engenharia de Materiais e Metalúrgica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

TAKACS, E.; KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, J.; VOLDNER, E.; NICHOLS, K., Blends of recycled polyethylenes and metallocene impact modifiers for rotational molding, In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE 59, 2001 Dallas. **Anais...** Texas: Society of Plastics Engineers - SPE , EUA , 2001. pp. 1293-1299.

TIBOR, N.; WHITE, J. L., The effect of colorants on the properties of rotomolded polyethylene parts. **Polymer Engineering and Science**. New York, v.36, n.7, p.62-73, 1996.

## ANEXO A

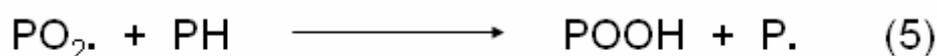
### Reação de Termo-oxidação

O processo de termo-oxidação foi ilustrado por Gächter & Müller (1990) conforme descrição abaixo. Foi utilizada a seguinte simbologia para representar as reações: PH significa cadeia polimérica; O, oxigênio e H, hidrogênio:

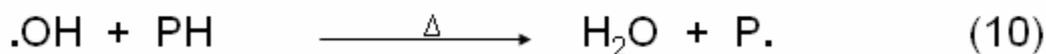
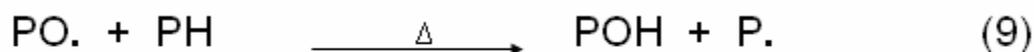
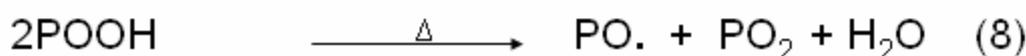
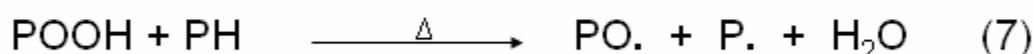
- Iniciação



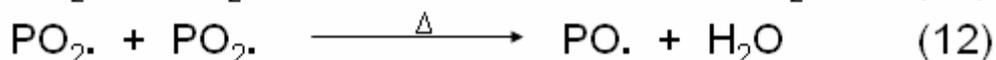
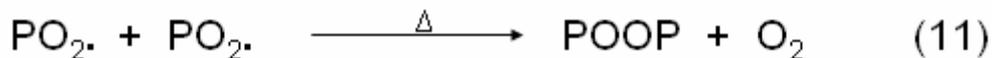
- Propagação - Conversão de radicais livres do polímero em radicais peróxi



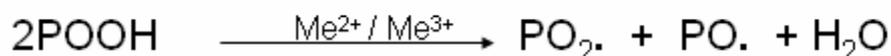
- Decomposição de hidroperóxidos em radicais livres, seguida de outras reações de propagação. (degeneração das ramificações da cadeia do polímero)



- Reações de Terminação

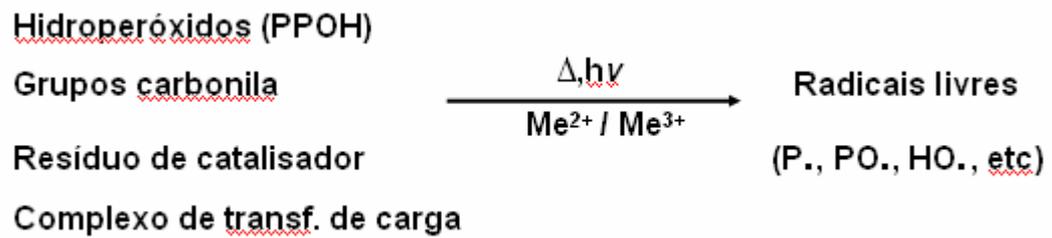


A etapa de iniciação ainda não é bem compreendida, mas provavelmente é causada pela quebra da ligação carbono-carbono ou carbono-hidrogênio através da ação do calor, cisalhamento, oxigênio ou resíduos metálicos/contaminantes no polímero. O átomo de hidrogênio, é removido do polímero formando um radical livre **P**. que, pela reação deste radical com moléculas de **O<sub>2</sub>**, na presença de calor, é formado o radical peróxi **PO<sub>2</sub>·**, que por sua vez, consome hidrogênio e produz moléculas de hidroperóxido **POOH**. A etapa de propagação é muito rápida. A reação (6) necessita de alta energia de ativação tornando-se importante para temperaturas acima de 100°C ou sob influência da luz. As reações (6) e (8) proporcionam o caráter autocatalítico da reação de oxidação, onde os radicais **PO** e **HO** atacam as cadeias poliméricas formando outros radicais peróxi (**POO**). Na presença de metais como: Ti<sup>+3</sup> / Ti<sup>+4</sup>, Cr<sup>+2</sup> / Cr<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup> / Mn<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup> / Co<sup>+3</sup>, Cu<sup>+1</sup> / Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> / Fe<sup>+3</sup>, o processo de oxidação pode ser acelerado.



### Reação de Foto-degradação

Henninger et al (1986) observou em seus estudos que no mecanismo de foto degradação / foto-oxidação existe muita similaridade com o mecanismo de termo-oxidação, diferenciando basicamente na etapa de iniciação. Esta etapa pode ser esquematizada da seguinte forma:



## ANEXO B



POLIETILENO LINEAR DE MÉDIA DENSIDADE

**RC-35 U4**

### CARACTERÍSTICAS

A resina RC-35 U4 é um Polietileno Linear de Média Densidade, copolímero de buteno-1, produzida pelo processo solução, para moldagem rotacional.

Apresenta resistência às intempéries e rigidez superior, com balanceamento adequado entre processamento e resistência à quebra sob tensão ambiental. Contém aditivação especial de estabilizantes à luz e antioxidantes.

### PROCESSAMENTO

A resina RC-35 U4 é indicada para moldagem rotacional, em condições similares às dos demais Polietilenos, com fluidez e densidade equivalentes.

Faixa de temperatura recomendada para o forno: 180 a 350 °C.

### APLICAÇÕES

Especialmente desenvolvida para caixas d'água rotomoldadas, é também recomendada para tanques, brinquedos e play grounds.

| Propriedade                               | Método ASTM  | Valor Típico | Unidade           |
|---|--------------|--------------|-------------------|
| Índice de Fluidez (2.16kg/190 °C)         | D1238        | 3,5          | g/10min           |
| Densidade                                 | D 792        | 0,939        | g/cm <sup>3</sup> |
| Distribuição de Peso Molecular            | Políteno (1) | Estreita     | -                 |
| Resistência à quebra Sob Tensão Ambiental | D 1693       | 300          | h/F50             |
| Resistência à Tração no escoamento        | D 638 (2)    | 19           | MPa               |
| Ponto de Amolecimento Vicat               | D 1525       | 117          | °C                |
| Resistência à Tração na Ruptura           | D 638 (2)    | 20           | MPa               |
| Alongamento na Ruptura                    | D 638 (2)    | 1.000        | %                 |
| Rigidez                                   | D 747        | 470          | MPa               |
| Resistência ao Impacto Izod               | D 256        | 160          | J/m               |

(1) Método Políteno – Disponível na Gerência de Desenvolvimento e Assistência Técnica

(2) Velocidade de teste = 50 mm/min

### NOTAS

- \* A resina RC-35 U4® atende à regulamentação 21CFR, seção 177.1520 do F.D.A. dos Estados Unidos da América, intitulada "Polímeros Olefinicos", vigente na data de publicação desta especificação.
- \* Esta resina possui certificado de análise de orientação pelo Instituto Adolfo Lutz para contato com alimentos.
- \* Os testes de Índice de Fluidez e Densidade são rastreáveis. Os demais são testes de referência.
- \* As propriedades foram determinadas de acordo com as edições atualizadas da norma ASTM.
- \* A Políteno reserva-se o direito de alterar ou interromper a produção de qualquer um dos materiais descritos, a qualquer tempo.
- \* As condições de Manuseio, Segurança e Descarte devem estar de acordo com as constantes no Catálogo Linha de Produtos Políteno e na embalagem.
- \* As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- \* Para qualquer aplicação diferente das especificadas neste catálogo de produto, a equipe técnica da Políteno deverá ser previamente consultada.
- \* Emissão: Janeiro/2001
- \* Revisão: Março/2005

### LEGENDA

- \* ASTM - American Society for Testing Materials.



Sistema Ambiental Certificado



Sistema Certificado de Qualidade



Vencedor do PNQ 2002



Prêmio Ibero

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)