

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PATRÍCIA PEREIRA GUIMARÃES

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDS DE PEAD
COM PEUAPM

BELO HORIZONTE

2015

PATRÍCIA PEREIRA GUIMARÃES

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDS DE PEAD
COM PEUAPM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Aline Bruna da Silva

Coorientadora: Claudilene Regina da Silva

BELO HORIZONTE

2015

PATRÍCIA PEREIRA GUIMARÃES

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDA DE PEAD
COM PEUAPM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Aline Bruna da Silva – Orientadora

Prof. Claudilene Regina da Silva – Coorientadora

Prof. Alexandre Rangel de Sousa

Prof. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) em diferentes concentrações. Blendas com teores de 10, 20 e 30%wt de PEUAPM foram preparadas em uma extrusora monorosca, posteriormente corpos de prova foram confeccionados a partir de placas poliméricas produzidas pelo processo de moldagem por compressão. As propriedades das blendas foram analisadas a partir dos ensaios de tração, impacto, calorimetria diferencial por varredura (DSC) e análise morfológica, a qual foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram a presença de duas fases nas blendas, PEAD (matriz) e PEUAPM (fase dispersa), e boa interface entre os polímeros; melhoria da resistência ao impacto de até 171,81%, diminuição da resistência à tração com o aumento do teor de PEUAPM presente e diminuição do percentual de cristalinidade para as blendas com 10 e 20% de PEUAPM.

Palavras-chave: Polietileno, Blenda, Extrusão, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In this study the mechanical and thermal properties of high density polyethylene (HDPE) with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) blends were analysed. Blends with 10, 20 and 30%wt of UHMWPE were prepared in a single screw extruder, then the testing specimens were fabricated by compression molding. The blends properties were analysed through tensile and impact test; differential scanning calorimetry (DSC) and morphological analyses by scanning electron microscopy (SEM). The results showed presence of two-phase morphology, HDPE (matrix) and UHMWPE (dispersed phase), and good interface between the polymers; improvement at impact strength of up to 171,81% and decreasing in crystallinity for the blends with 10 and 20%w of UHMWPE.

Keywords: Polyethylene, Blend, Extrusion, Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO MONÔMERO DE ETILENO, À ESQUERDA, E DO POLIETILENO, À DIREITA. | 11 |
| FIGURA 2 - MOLÉCULA DE POLIETILENO LINEAR OU PEAD, DESENHO ESQUEMÁTICO. | 13 |
| FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MORFOLOGIA DE BLENDA DO POLÍMERO A (LINHA SÓLIDA) E POLÍMERO B (LINHA TRACEJADA) QUANTO AO GRAU DE MISCIBILIDADE: A) BLENDA MISCÍVEL, B) BLENDA IMISCÍVEL, C) BLENDA PARCIALMENTE MISCÍVEL. | 17 |
| FIGURA 4 - ESBOÇO DE UMA ROSCA ÚNICA COMPOSTA POR UM FILETE DE PASSO CONSTANTE, SENDO A PROFUNDIDADE DO CANAL CONSTANTEMENTE VARIÁVEL DE FORMA A COMPRIMIR O POLÍMERO. | 21 |
| FIGURA 5 - ESQUEMA DE UMA EXTRUSORA COM SUAS DIVERSAS PARTES FUNCIONAIS. ... | 22 |
| FIGURA 6 - TERMOGRAMA DE UM DSC ONDE A TEMPERATURA DE FUSÃO (T_m) É UMA TRANSIÇÃO ENDOTÉRMICA E A TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) É EXOTÉRMICA. A VARIAÇÃO DA ENTALPIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA É DH/DT . T_g É UMA TRANSIÇÃO TERMODINÂMICA DE SEGUNDA ORDEM, E, DEVIDO A ISSO, OCORRE APENAS MUDANÇA DE PATAMAR OU DA LINHA DE BASE DO TERMOGRAMA. | 29 |
| FIGURA 7 - POLÍMEROS VIRGENS. À ESQUERDA, PEAD E À DIREITA, PEUAPM. | 33 |
| FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO. | 35 |
| FIGURA 9 - CORPOS DE PROVA. À ESQUERDA, CORPO DE PROVA DE TRAÇÃO E À DIREITA, CORPO DE PROVA DE IMPACTO. | 40 |
| FIGURA 10 - ASPECTO VISUAL DAS PLACAS POLIMÉRICAS DAS AMOSTRAS. | 45 |
| FIGURA 11 - IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE FRATURA CRIOGÊNICA DAS BLENDA OBTIDAS POR MEV. AMPLIAÇÃO: 35X. | 46 |
| FIGURA 12 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA CRIOGÊNICA DAS BLENDA. AMPLIAÇÃO: 100X. | 47 |
| FIGURA 13 - GRÁFICOS TENSÃO X DEFORMAÇÃO DAS BLENDA. | 48 |
| FIGURA 14 - DADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO. TENSÃO MÁXIMA, ALONGAMENTO NA RUPTURA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DO TEOR DE PEUAPM. | 50 |
| FIGURA 15 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD. | 53 |
| FIGURA 16 - CURVAS DO ENSAIO DSC. | 54 |
| FIGURA 17 - PICOS ENDOTÉRMICOS. PRIMEIRO E SEGUNDO AQUECIMENTOS. | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - INFLUÊNCIA DA DENSIDADE, ÍNDICE DE FLUIDEZ E MASSA MOLAR NAS PROPRIEDADES DO PE. | 11 |
| TABELA 2 - PROPRIEDADES DO PEUAPM..... | 14 |
| TABELA 3 - PROPRIEDADES DO PEUAPM..... | 33 |
| TABELA 4 - PROPRIEDADES DO PEAD..... | 34 |
| TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DAS BLENDS DE PEAD/PEUAPM E SEUS RESPECTIVOS CÓDIGOS. | 35 |
| TABELA 6 - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DO PEAD TESTADAS..... | 36 |
| TABELA 7 - DENSIDADE DAS BLENDS E MASSA UTILIZADA PARA A CONFECÇÃO DAS PLACAS..... | 39 |
| TABELA 8 - MASSA DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO DSC..... | 42 |
| TABELA 9 - MASSA DAS AMOSTRAS AO FINAL DE CADA EXTRUSÃO..... | 43 |
| TABELA 10 - PERCENTUAL DE VARIAÇÃO DA MASSA DAS AMOSTRAS..... | 44 |
| TABELA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE PEUAPM..... | 47 |
| TABELA 12 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS BLENDS..... | 49 |
| TABELA 13 - RESULTADOS DO ENSAIO DE IMPACTO IZOD..... | 52 |
| TABELA 14 - AUMENTO PERCENTUAL DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DAS BLENDS. | 54 |
| TABELA 15 - DADOS DO ENSAIO DSC..... | 56 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 2 | OBJETIVOS | 10 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 10 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 11 |
| 3.1 | POLIETILENO..... | 11 |
| 3.1.1 | <i>Polietileno de Alta Densidade</i> | 12 |
| 3.1.2 | <i>Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular</i> | 13 |
| 3.2 | BLENDAS POLIMÉRICAS | 15 |
| 3.2.1 | <i>Miscibilidade das blendas poliméricas</i> | 16 |
| 3.2.2 | <i>Compatibilidade das blendas poliméricas</i> | 17 |
| 3.2.3 | <i>Cristalinidade dos componentes poliméricos</i> | 18 |
| 3.2.4 | <i>Processamento das blendas poliméricas</i> | 18 |
| 3.2.5 | <i>Temperatura de processamento recomendada</i> | 19 |
| 3.3 | EXTRUSÃO | 20 |
| 3.3.1 | <i>Extrusora Monorosca</i> | 21 |
| 3.4 | PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS..... | 24 |
| 3.4.1 | <i>Propriedades Mecânicas</i> | 24 |
| 3.4.1.1 | <i>Ensaio de tração</i> | 25 |
| 3.4.1.2 | <i>Ensaio de impacto</i> | 26 |
| 3.4.2 | <i>Propriedades Térmicas e Termodinâmicas</i> | 28 |
| 3.4.2.1 | <i>Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)</i> | 28 |
| 3.5 | BLENDAS DE PEAD/PEUAPM..... | 29 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 33 |
| 4.1 | MATERIAIS | 33 |
| 4.2 | METODOLOGIA..... | 35 |
| 4.2.1 | <i>Definição das composições das blendas</i> | 35 |
| 4.2.2 | <i>Processamento das blendas</i> | 35 |
| 4.2.3 | <i>Confeção dos corpos de prova</i> | 37 |
| 4.3 | AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS | 40 |
| 4.3.1 | <i>Avaliação visual e da variação de massa das amostras</i> | 40 |
| 4.3.2 | <i>Caracterização Morfológica</i> | 40 |
| 4.3.3 | <i>Caracterização Mecânica</i> | 41 |
| 4.3.4 | <i>Caracterização Térmica</i> | 41 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| 5.1 | AVALIAÇÃO VISUAL E DA MASSA DAS AMOSTRAS..... | 43 |
| 5.1.1 | <i>Avaliação da variação da massa das amostras</i> | 43 |
| 5.1.2 | <i>Avaliação visual das amostras</i> | 44 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA..... | 46 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.3 | CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA..... | 48 |
| 5.3.1 | <i>Resistência à tração.....</i> | <i>48</i> |
| 5.3.2 | <i>Resistência ao impacto Izod.....</i> | <i>51</i> |
| 5.4 | CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA..... | 54 |
| 5.4.1 | <i>DSC.....</i> | <i>54</i> |
| 6 | CONCLUSÕES | 57 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS..... | 58 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais com propriedades superiores e específicas para cada aplicação e comercialmente viáveis possibilitou, juntamente com o desenvolvimento técnico e científico na área de polímeros, a produção de novos materiais a partir da modificação de polímeros já existentes, aumentando a gama de aplicações dos materiais poliméricos e facilitando o processamento dos mesmos.

Surge então, as blendas poliméricas. Misturas físicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. As blendas poliméricas se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício (ITO et al., 2004), além da possibilidade de combinar propriedades físicas e químicas dos polímeros constituintes, permitindo que seja criada uma sinergia entre eles, resultando em materiais com propriedades finais superiores às propriedades apresentadas pelos polímeros individualmente e assim ampliando o horizonte de aplicações.

O polietileno de alta densidade (PEAD) é utilizado em diferentes aplicações devido as suas boas propriedades como: baixa reatividade química e permeabilidade, elevada rigidez, alta dureza, resistência à fluência, à abrasão e ao impacto, dentre outras. Destacando-se o fato de ser um polímero de fácil processabilidade.

Por outro lado, o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) apresenta excelentes propriedades mecânicas como: tenacidade, resistência à fadiga e ao desgaste, resistência ao impacto e outras devido suas características estruturais (FERREIRA, 2007). No entanto, o PEUAPM é um polímero de difícil processamento devido a sua alta viscosidade, não podendo ser processado pelos métodos convencionais.

Neste contexto, com o objetivo de combinar as excelentes propriedades mecânicas apresentadas pelo PEUAPM com a excelente processabilidade do PEAD, o presente estudo confeccionou e analisou as propriedades mecânicas e térmicas de blendas de PEAD/PEUAPM em diferentes proporções.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) em diferentes proporções a partir de técnicas de processamento convencionais. Posteriormente, relacionar a composição química e as condições de processamento com a morfologia, propriedades mecânicas e térmicas das blendas.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as condições ótimas de processamento para a blenda PEAD/PEUAPM em uma extrusora monorosca, para diferentes concentrações de PEUAPM;
- Confeccionar corpos de prova das blendas PEAD/PEUAPM;
- Avaliar as propriedades mecânicas das blendas: resistência à tração e resistência ao impacto;
- Avaliar as propriedades térmicas das blendas via calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Avaliar a morfologia das blendas via microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Correlacionar as condições de processamento e o teor de PEUAPM na blenda com as propriedades obtidas nas análises mecânica, térmica e morfológica.

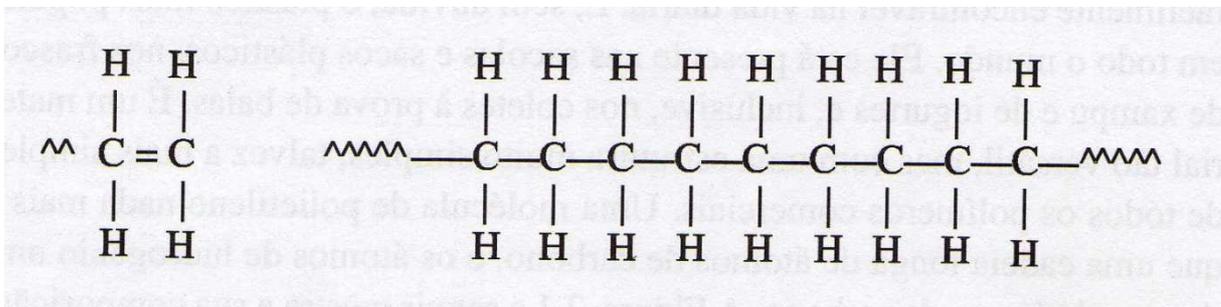
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero sintético, semicristalino, que possui cadeia linear ou ramificada, a depender das condições de síntese. O PE é obtido por meio da reação de polimerização do etileno, a Figura 1 ilustra o monômero de etileno e o polietileno. Sua fórmula é $C_{2n}H_{4n}$, na qual o (n) representa o grau de polimerização. O polietileno geralmente é apresentado em cor branca e opaco.

Existem diversos tipos de polietileno, os quais se diferem em relação à estrutura molecular das cadeias, linear ou ramificada. O que irá determinar o tipo de polietileno produzido serão as condições reacionais e o tipo de catalisador aplicado na reação de polimerização (COUTINHO, 2003). Diferentes tipos de polietileno apresentarão variações na densidade, que é resultante da estrutura cristalina e variações na massa molar, o que irá afetar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas do polietileno. A Tabela 1 apresenta a influência exercida pelo aumento da densidade e massa molar dos polietilenos em algumas de suas propriedades mecânicas.

Figura 1 - Desenho esquemático do monômero de etileno, à esquerda, e do polietileno, à direita.



Fonte: (WIEBECK, 2005)

Tabela 1 - Influência da densidade, índice de fluidez e massa molar nas propriedades do PE.

| Propriedade do PE | Densidade | Massa Molar |
|------------------------|-----------|-------------------|
| Tensão no escoamento | Aumenta | Pouca influência |
| Dureza | Aumenta | Diminui levemente |
| Resistência ao impacto | Diminui | Diminui |

| Propriedade do PE | Densidade | Massa Molar |
|---------------------------------|------------------|--------------------|
| Fragilidade à baixa temperatura | Aumenta | Diminui |
| Resistência a brasão | Aumenta | Aumenta |
| Ponto de amolecimento | Aumenta | Aumenta |
| Tensão na ruptura | Diminui | Pouca influência |
| Permeabilidade | Diminui | Pouca influência |
| Resistência química | Aumenta | Pouca influência |
| Resistência do fundido | Pouca influência | Aumenta |
| Brilho | Aumenta | Diminui |
| Contração | Aumenta | Aumenta |

Fonte: (ISLABÃO 2005)

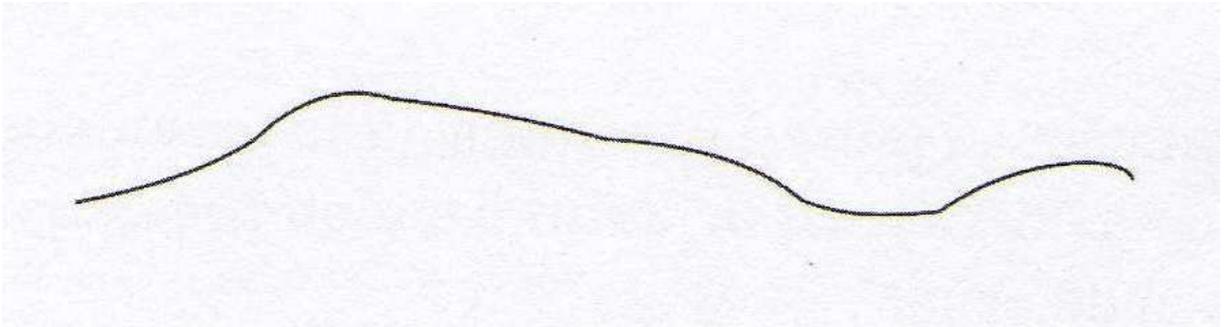
3.1.1 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é produzido utilizando-se iniciadores organometálicos mediante processo catalítico denominado Ziegler-Natta ou por meio do processo Phillips o qual utiliza catalisadores à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina (COUTINHO, 2003).

O PEAD apresenta cadeia linear, como ilustrado na Figura 2, o que permite o alinhamento, orientação e empacotamento mais eficaz de suas cadeias poliméricas, conferindo ao polímero caráter altamente cristalino (acima de 90%). O polietileno de alta densidade é produzido normalmente em massas molares numa faixa de 200.000 a 500.000g/mol, podendo ser maior (WIEBECK, 2005). Segundo Coutinho (2003) o PEAD apresenta temperatura de fusão cristalina (T_m) de aproximadamente 132°C e sua densidade está situada entre 0,95 e 0,97g/cm³. De acordo com Marini (2008) sua temperatura de transição vítrea (T_g) é aproximadamente -100°C.

Dentre as propriedades apresentadas pelo polietileno de alta densidade destacam-se a baixa reatividade química, baixa permeabilidade, elevada rigidez, alta dureza, resistência à fluência, à abrasão, ao impacto, ao tensofissuramento sob tensão química e ambiental.

Figura 2 -Molécula de polietileno linear ou PEAD, desenho esquemático.



Fonte: (WIEBECK, 2005)

O polietileno de alta densidade pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. A escolha do processamento a ser adotado está diretamente ligada às características requeridas pelo produto final e o tipo de produto que será confeccionado. Por exemplo, o processo de injeção é utilizado na confecção de banheiras infantis, baldes e bacias, brinquedos, potes para alimentos, dentre outros. Já o processo de moldagem por sopro é utilizado na confecção de tanques e tambores de 60 a 250 litros, embalagens para detergentes, cosméticos, tanques para fluidos, dentre outros. O processo de extrusão é utilizado para o recobrimento isolante de fios telefônicos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, barbantes de costura, fitas decorativas, dentre outros.

3.1.2 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

Segundo Coutinho (2003) a reação de polimerização do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é realizada em uma ou mais etapas, em que se utiliza um solvente inerte tipo hidrocarboneto e o catalisador utilizado é sólido, constituído por um composto de magnésio e um de titânio e é utilizado um trialkilalumínio como co-catalisador.

O PEUAPM assim como o PEAD apresenta cadeia essencialmente linear o que lhe confere alto caráter cristalino. Além da alta cristalinidade conferida por sua estrutura, a alta densidade do PEUAPM se deve ao fato de sua estrutura ser composta por cadeias dobradas. Portanto, apresenta elevadas massas molares de três a seis milhões g/mol (WIEBECK, 2005). O PEUAPM apresenta densidade entre 0,93 e 0,94g/cm³, Tg que varia entre -100 e -125°C, Tm igual a 135°C e cristalinidade em torno de 45% (COUTINHO, 2003). As características estruturais do polímero conferem a ele excelentes propriedades mecânicas como: tenacidade, resistência à fadiga e ao desgaste. Podendo ser utilizado para a confecção de fibras tão resistentes que substituem o Kevlar para uso em coletes à prova de balas (WIEBECK, 2005).

Além das propriedades mecânicas citadas, o PEUAPM também apresenta resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, baixo coeficiente de atrito e absorção de ruídos (FERREIRA, 2007). Na Tabela 2, a seguir, estão apresentadas algumas das propriedades do PEUAPM. No entanto, assim como a maioria dos polímeros sintéticos, o PEUAPM está sujeito a reações de degradação quando exposto a radiação ultravioleta e oxigênio.

Tabela 2 - Propriedades do PEUAPM

| Propriedades | Métodos ASTM | Unidades | Valores Típicos |
|---|---------------------|----------------------------------|------------------------|
| Propriedades Físicas | | | |
| Viscosidade intrínseca | D-4020 | dl/g | >26 |
| Massa molar média | | g/mol | >7,0 x 10 ⁶ |
| Densidade (no moldado) | D-792 | g/cm ³ | >0,93 |
| Densidade aparente | D-1895 | g/cm ³ | >0,4 |
| Tamanho médio de partícula d50 | | µm | 151 – 230 |
| Propriedades mecânicas | | | |
| Resistência à tração no escoamento | D-638 | MPa | ≥18 |
| Resistência à tração na ruptura | D-638 | MPa | ≥30 |
| Alongamento final | D-638 | % | >200 |
| Resistência ao impacto IZOD | D-256 | J/m | Não quebra |
| Dureza Shore | D-2240 | Shore D | 62 |
| Resistência à abrasão | D-1044 | Mg/1 000 ciclos | 23 |
| Desgaste por abrasão em lama de areia | | Índice de abrasão (aço 1020=100) | 25 |
| Coeficiente de fricção | D-1894 | | |
| Estático (µe) / Dinâmico (µk) | | | 0,3 / 0,2 |
| Propriedades Térmicas | | | |
| Temperatura de fusão | D-3418 | °C | 133 |
| Temperatura de amolecimento Vicat | D-1525 | °C | 128 |
| Temperatura de deflexão térmica | D-648 | °C | |
| 0,45 MN/m ² / 1,81 MN/m ² | | | 79 / 48 |
| Condutividade térmica a 23°C | D-177 | WmK | 0,4 |

| Propriedades | Métodos ASTM | Unidades | Valores Típicos |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|
| Coeficiente de dilatação linear | D-696 | 10 ⁻⁴ /°C | 1,5 |
| Calor específico (23°C) | D-150 | cal/g°C | 0,48 |
| Entalpia específica de fusão | | cal/g | 34 |
| Outras propriedades | | | |
| Absorção de água | D-570 | % | 0,01 |

Fonte: (WIEBECK, 2005).

O processamento do PEUAPM é realizado através dos processos de moldagem por compressão ou variações deste, como prensagem e extrusão por pistão, através dos quais são obtidos chapas, blocos e tarugos semiacabados para posterior acabamento por usinagem. Isto se deve ao fato do seu alto peso molecular lhe conferir alta viscosidade - índice de fluidez próximo de zero quando medido a 190°C com carga de 21,6Kg - não sendo possível seu processamento por métodos convencionais como injeção, sopro ou extrusão (FERREIRA, 2007). Suas aplicações são variadas, sendo utilizado nas indústrias química, eletroeletrônica, alimentícia, têxtil, de bebidas, na mineração e área médica.

3.2 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são sistemas poliméricos originados da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja elevado grau de reação química entre eles. Segundo Marini (2008), para ser considerada uma blenda os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. De acordo com Wiebeck (2005), as blendas poliméricas podem ser obtidas por mistura mecânica, onde os polímeros são misturados em um misturador no qual a temperatura de trabalho provoca a fusão ou amolecimento dos componentes poliméricos, sem que haja degradação dos mesmos. Outro método de obtenção das blendas é por solução, onde os polímeros são dissolvidos em um solvente comum aos mesmos e posteriormente este solvente é evaporado (WIEBECK, 2005). Passador (2006) cita também a forma de obtenção das blendas por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN), esta ocorre quando os polímeros misturados se encontram em forma de reticulados os quais se interpenetram e formam um reticulado único, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Dentre as três formas de obtenção de blendas poliméricas citadas, a mistura mecânica no estado fundido (*melt blending*) é a forma mais utilizada

industrialmente por apresentar vantagens econômicas e permitir a mistura de polímeros em grande escala (PASSADOR, 2006).

Apenas a mistura de dois polímeros ou copolímeros não garante a obtenção de uma blenda com as propriedades desejadas. A miscibilidade, compatibilidade e cristalinidade dos componentes poliméricos são determinantes da morfologia e, portanto, influenciam as propriedades finais da blenda.

3.2.1 Miscibilidade das blendas poliméricas

As blendas poliméricas podem ser divididas entre miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis. A miscibilidade das blendas poliméricas está associada ao grau de interação presente entre seus componentes, em outras palavras, está associada ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema. Nas blendas miscíveis, ocorre a mistura íntima de seus componentes não havendo segregação de fases. Já nas blendas imiscíveis, a segregação de fases é observada.

A miscibilidade das blendas sofre influência da termodinâmica e é governada pela energia livre de mistura, a qual é determinada pela Equação de Energia Livre de Gibbs, Equação 1, (ISLABÃO, 2005).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde:

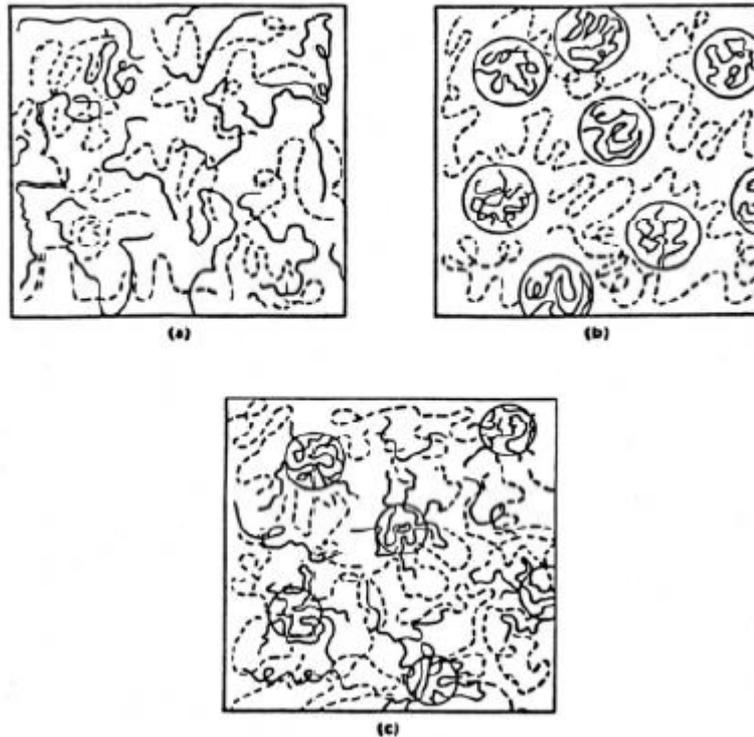
ΔG_m = variação molar da energia livre de mistura; ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura absoluta.

A Equação 1 permite três possibilidades aos sistemas poliméricos:

- 1 - $\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível;
- 2 - $\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico;
- 3 - $\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível.

Nas blendas miscíveis ($\Delta G_m < 0$), todos os componentes interagem formando uma única fase, com um único valor de temperatura de transição vítrea (T_g). Nas blendas imiscíveis ($\Delta G_m > 0$) os componentes segregam-se, formando uma ou mais fases com fraca adesão interfacial apresentando mais de uma T_g , as quais correspondem aos valores de cada um dos componentes (ISLABÃO, 2005). O grau de miscibilidade das blendas poliméricas é um dos fatores que irá influenciar a morfologia apresentada pela blenda. A Figura 3 apresenta a morfologia de diferentes tipos de blendas poliméricas.

Figura 3 - Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada) quanto ao grau de miscibilidade: a) blenda miscível, b) blenda imiscível, c) blenda parcialmente miscível.



Fonte: Munaro (2007).

Ressalta-se, que a energia livre de mistura ΔG_m é governada basicamente pela variação da entalpia da mistura ΔH_m , uma vez que na mistura de macromoléculas a variação de entropia é muito pequena, ou seja, $\Delta S_m \leq 0$. E, quando dois polímeros se misturam espontaneamente formando uma única fase, ΔG_m assume valores negativos, então a miscibilidade só será espontânea se $\Delta H_m < 0$, e se o módulo $\Delta H_m > T\Delta S_m$ (WIEBECK, 2005).

As blendas poliméricas imiscíveis podem apresentar diferentes morfologias. Pode haver a presença de uma fase dispersa em uma matriz contínua, ou ambas as fases podem ser simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia co-contínua (PASSADOR, 2006).

3.2.2 Compatibilidade das blendas poliméricas

As blendas poliméricas também podem ser classificadas quanto a sua compatibilidade. A compatibilidade, diferentemente da miscibilidade, possui uma conotação tecnológica e é utilizada para se referir ao desempenho da blenda polimérica, ou seja, se atingiu ou não as

propriedades desejadas. Uma blenda polimérica é dita compatível quando as propriedades finais apresentadas por esta são equivalentes às propriedades desejadas, independentemente da interação termodinâmica presente. Blendas miscíveis são raras, mas as compatíveis são inúmeras.

3.2.3 Cristalinidade dos componentes poliméricos

A cristalinidade é um dos fatores que irá influenciar a morfologia das blendas e, portanto, suas propriedades finais. Uma vez que, quando um dos componentes é cristalizável o polímero amorfo da blenda poderá interferir no processo de formação dos cristais do polímero semicristalino, mudando a morfologia cristalina final do polímero (MUNARO, 2007). Blendas compatíveis onde pelo menos um dos componentes é semicristalino, geralmente são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento os polímeros se separam em duas fases (MUNARO, 2007).

Blendas nas quais um dos componentes é amorfo e o outro cristalino há a formação de quatro fases: parte cristalina, proveniente do polímero cristalizável; parte amorfa, proveniente do polímero cristalizável que não se mistura com o outro; fase relativa a mistura das fases amorfas de ambos os polímeros; e fase amorfa do polímero amorfo que não se mistura com a parte amorfa do polímero cristalino. No caso de uma blenda composta por dois polímeros cristalinos é possível a obtenção de até seis fases. Em estruturas como estas, ocorre a formação de um grande número de interfaces, que são regiões de concentração de tensões, o que irá influenciar as propriedades finais da blenda aumentando a possibilidade de que seja uma blenda incompatível (MUNARO, 2007). Neste contexto, o uso de agentes compatibilizantes é necessário, pois estes aumentam a adesão entre as fases.

Segundo Munaro (2007), em blendas oriundas de componentes cristalizáveis, a variação da temperatura de fusão, do grau de cristalinidade, do tamanho e forma dos esferulitos e espessuras lamelares e interlamelares são os fatores mais importantes a serem avaliados.

3.2.4 Processamento das blendas poliméricas

O processamento das blendas poliméricas é uma etapa que exercerá influências sobre as propriedades finais do produto. Logo, os parâmetros de processamento devem ser bem estudados, levando em consideração as características dos polímeros presentes na blenda e as propriedades finais desejadas, para que se obtenha um produto coerente ao esperado. Segundo Ito (2004), o processamento se divide em dois estágios. Primeiramente, têm-se a mistura ou

preparação da blenda, onde os polímeros são misturados em um misturador no qual a temperatura de trabalho provoca a fundição ou amolecimento dos componentes poliméricos, sem que haja degradação dos mesmos. Destaca-se, que a preparação mais utilizada é a mistura mecânica no estado fundido com a utilização de uma extrusora monorosca ou dupla rosca. O tipo de rosca será escolhido com base nas propriedades reológicas dos componentes da blenda. O segundo estágio consiste na moldagem ou conformação da blenda, estágio este que conferirá forma e dimensões adequadas ao produto.

Considerando o processamento das blendas via extrusão, no estágio inicial ocorre a fusão dos polímeros, formando assim uma mistura de líquidos a qual fica submetida à deformação viscosa promovida pela rotação da rosca. Durante a fusão os polímeros seguem o modelo de fluxo fundido. As camadas de fundido são submetidas às deformações geradas pelo fluxo de arraste, contra-pressão e de atrito entre as partículas. Assim, a fase dispersa é quebrada progressivamente até atingir um diâmetro mínimo de partícula, à medida que a partícula diminui sua quebra se torna mais difícil. No entanto, é observado que com o aumento do teor da fase dispersa o diâmetro final das partículas aumenta. Isso se deve ao efeito da coalescência gerado pela colisão das partículas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido (PASSADOR, 2006).

As propriedades finais do produto serão influenciadas pela morfologia final, e principalmente pela dispersão das fases presentes. Ressalta-se, que a conformação da blenda é realizada com esta no estado fundido, o que pode acarretar na perda de características obtidas pela blenda em sua etapa de preparação. Outros aspectos importantes que podem, também, ocasionar em mudanças morfológicas são: degradação térmica, propriedades reológicas, orientação molecular sob fluxo e solidificação dos componentes poliméricos. Neste contexto, a estabilidade morfológica após moldagem é uma característica primordial na manutenção das propriedades finais do produto.

3.2.5 Temperatura de processamento recomendada

A determinação da temperatura de processamento é relevante visto que esta irá garantir que o polímero apresente maleabilidade ideal (plasticidade) para ser processado, moldado, e tenha fluidez suficiente para preencher cavidades ou fluir por canais sob pressões adequadas e limitadas por cada equipamento, sem que ocorra sua degradação. Como abordado nos itens anteriores, o conhecimento dos valores da T_m e T_g é de extrema importância visto que ambas as temperaturas irão influenciar os parâmetros de processamento. Segundo Manrich (2005), considerando polímeros semicristalinos a temperatura de processamento não

pode ser igual à T_g dos mesmos, tratando-se de polímeros amorfos estes não podem ter uma temperatura de processamento igual à temperatura de não-fluxo (TNF) – temperatura na qual o polímero é predominantemente viscoso a temperaturas superiores a TNF e altamente viscoelástico a temperaturas abaixo de TNF – pois a tensão de cisalhamento seria muito alta podendo provocar a degradação do material. A temperatura de processamento está sempre 50°C acima da TNF.

A temperatura de processamento ou temperatura do fundido ou temperatura no estado de fusão, é determinada empiricamente através de experimentos laboratoriais realizados em equipamentos como injetora, extrusora e reômetro capilar. Este valor é indicado pelo fabricante da matéria-prima e é específico para cada tipo de processamento e polímero (MANRICH, 2005).

É importante ressaltar que para a obtenção de blendas poliméricas, a partir do estado fundido, no momento em que são propostos os polímeros que farão parte da blenda, deve-se levar em conta a janela de processamento de cada um, ou seja, os polímeros constituintes da blenda devem compartilhar algumas bandas de temperatura de processo, possibilitando assim a fusão simultânea dos materiais sem que ocorra degradação térmica.

3.3 Extrusão

A extrusão é um dos processos mais utilizados na transformação de materiais termoplásticos. O processo de extrusão além de ser utilizado para conferir forma ao material, ele também é utilizado para a confecção de blendas poliméricas. A extrusora utilizada no processamento do polímero pode ser do tipo dupla rosca ou rosca única (monorosca). O presente tópico traz as características e parâmetros da extrusora do tipo monorosca, uma vez que esta foi utilizada na confecção da blenda PEAD/PEUAPM, estudada no presente trabalho.

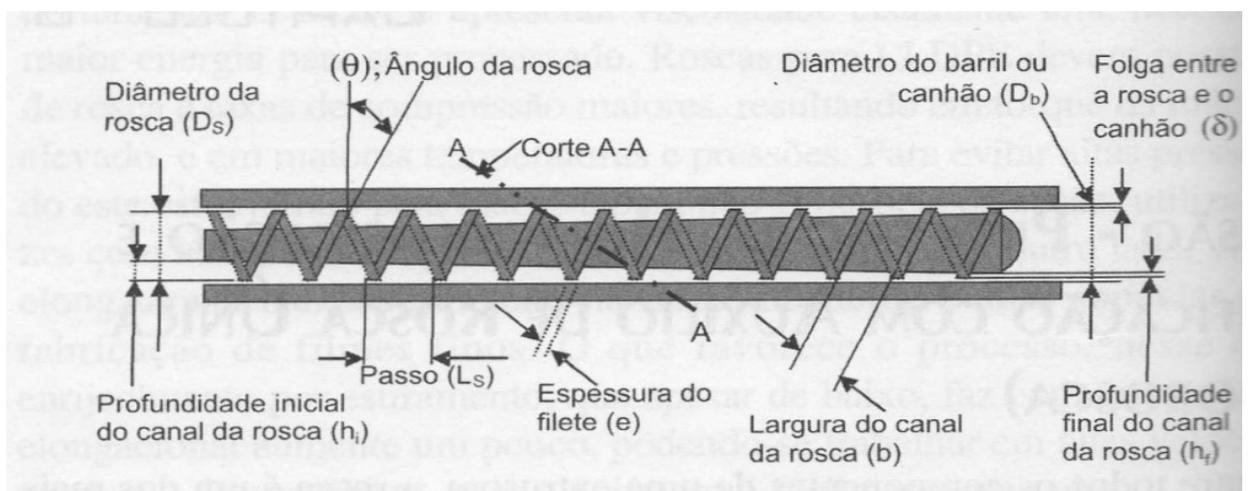
A extrusora tem como papel fundir (plastificar), homogeneizar e transportar o polímero, forçando-o a passar pela matriz, componente situado na parte frontal do equipamento que irá atribuir forma ao polímero. Estas funções são realizadas pela rosca, componente mais importante presente na extrusora. O movimento rotacional da rosca única, e consequente cisalhamento do polímero na parede da rosca e do barril produzem 80% da energia mecânica e térmica responsáveis pela transformação do polímero (MANRICH, 2005). A energia mecânica é responsável pelo transporte do polímero, em forma de pó ou *pellet*, ao longo da extrusora. Já a energia térmica, juntamente com o cisalhamento do polímero, é responsável pela fusão do polímero. A outra parte da energia térmica é fornecida por aquecedores elétricos externos presentes na parede externa do barril.

Considerando que os polímeros no estado plástico apresentam baixa condutividade térmica e alta viscosidade, a plastificação (fusão) do mesmo se dá em sua maior parte devido ao trabalho mecânico, trabalho da rosca. Caso a plastificação do polímero ocorresse predominantemente devido a energia térmica, a fusão do mesmo se daria a baixa velocidade, demandando tempos muito longos. Neste contexto, a rosca - componente responsável pela geração do cisalhamento/ trabalho mecânico – deve ser projetada de maneira cuidadosa, possuindo geometria que promova máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas sem causar danos ao polímero, e possuir durabilidade (MANRICH, 2005).

3.3.1 Extrusora Monorosca

Como o nome sugere, a extrusora monorosca utiliza rosca única no processo de extrusão. A rosca única foi inventada por Arquimedes, matemático, físico e inventor grego (MANRICH, 2005). As extrusoras de rosca única são largamente utilizadas para mistura, homogeneização e transporte de polímeros. Estas são comumente encontradas nas indústrias de polímeros, uma vez que apresentam relação favorável entre custo e benefício. As características da rosca influenciam diretamente no processamento do polímero e são dependentes do diâmetro e do tipo de polímero ou compósito a ser processado. A Figura 4, a seguir, ilustra a rosca única e suas partes.

Figura 4 -Esboço de uma rosca única composta por um filete de passo constante, sendo a profundidade do canal constantemente variável de forma a comprimir o polímero.



Fonte: (MANRICH, 2005)

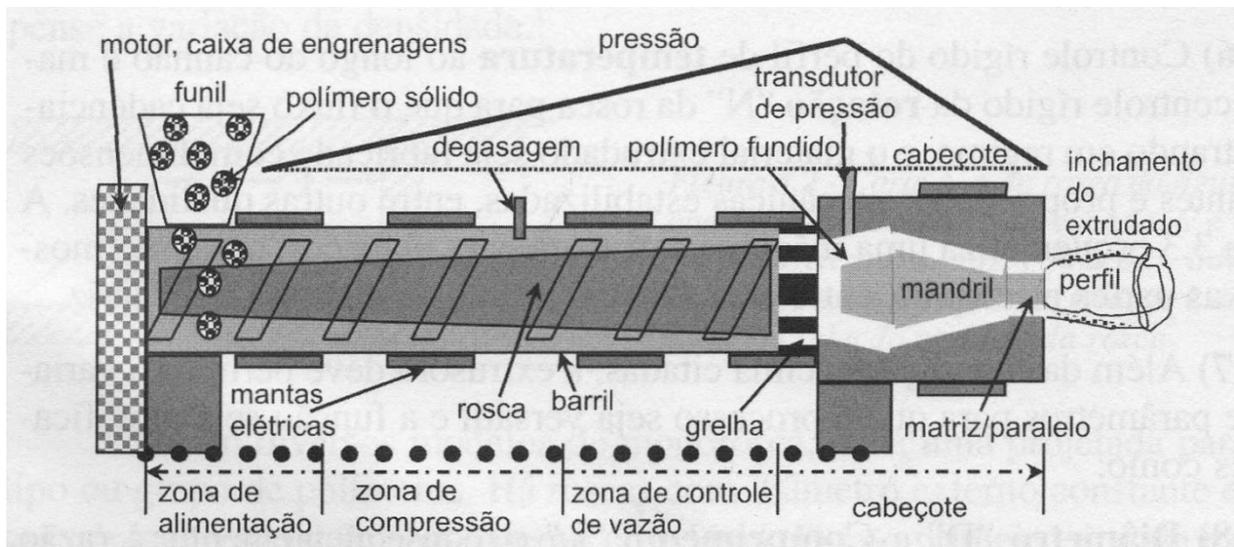
Os modelos de monorosca existentes são variados, sendo projetados de acordo com o grupo de polímeros que será processado. A Figura 4, acima, representa uma rosca com

diâmetro externo constante. Mas além deste tipo de rosca, existem as roscas cônicas, nas quais o diâmetro externo é variável. Os parâmetros geométricos da rosca oferecem uma orientação para a determinação de seu uso, por exemplo, os parâmetros da rosca ilustrada acima que servem como referência para determinar seu uso são: o diâmetro da rosca (D_s); passo (L_s); ângulo da rosca (θ); folga entre a rosca e o canhão (σ); espessura do filete (e); profundidade inicial do canal da rosca (h_i); profundidade final do canal da rosca (h_f); largura do canal da rosca (b) e diâmetro do barril ou canhão (D_b) (MANRICH, 2005).

As funções desempenhadas pela rosca em uma extrusora são: homogeneização / plastificação do polímero por meio de cisalhamento; aquecimento do material para que este atinja o estado plástico; transporte do polímero ao longo da extrusora até a matriz e elevação de pressão da massa polimérica ao longo do comprimento da rosca (MANRICH, 2005). Ressalta-se, que além destas funções específicas, a rosca também afeta outras condições gerais de extrusão em conjunto com outros parâmetros.

Além da rosca, a extrusora possui outras partes funcionais, ilustradas na Figura 5, abaixo, as quais serão descritas a seguir.

Figura 5 -Esquema de uma extrusora com suas diversas partes funcionais.



Fonte: (MANRICH, 2005)

- Funil de alimentação: o funil de alimentação é responsável pela adição do polímero, aditivos e carga. A matéria prima é inserida no funil - em forma de pó, *pellets* ou grânulos, aparas ou uma combinação destas - e esta é adicionada à extrusora por ação da gravidade. A matéria prima é alimentada na superfície superior do parafuso o qual irá transportá-la ao longo da extrusora devido ao seu movimento rotacional.
- Canhão ou cilindro: o canhão abrange todo o comprimento da rosca e possui acoplado em uma de suas extremidades o funil e na outra a matriz. O canhão é responsável por gerar pressão, plastificação e transmissão de calor ao polímero. O diâmetro interno do cilindro é constante e varia entre $\frac{3}{4}$ a 24 polegadas (SILVA, 2013).
- Matriz: a matriz é o componente que irá conferir forma ao produto final, logo, esta possui uma abertura no formato do produto desejado. A matriz deve suportar altas temperaturas e pressões que será exercida pelo polímero quando este for forçado a passar por ela.

Além dos componentes presentes na extrusora, a Figura 5, também indica a presença de diferentes zonas ao longo da rosca. As zonas presentes em uma rosca padrão de extrusão são três: zona de alimentação, zona de compressão e zona de controle de vazão. A presença destas diferentes zonas está relacionada ao fato do polímero em forma de *pellet* apresentar baixa densidade aparente (entre 0,3 e 0,6g/cm³) - em consequência do ar presente entre seus grãos na forma de pó ou *pellet* – no início da rosca e ter sua densidade duplicada ou até mesmo quadruplicada a partir do momento em que começa a se fundir. Desta forma, o material deve ser comprimido ao longo da rosca a fim de compensar o efeito da diferença de densidade e para manter os níveis de cisalhamento adequados, a taxa de compressão ao longo da rosca deve ser igual ou superior à variação de densidade do polímero em processo (MANRICH, 2005).

Segundo Marini (2008), na zona de alimentação a profundidade de canal é constante e maior para receber a matéria prima; já na zona de compressão também denominada de zona de fusão, a profundidade do canal reduz gradualmente trazendo como consequência a compressão do material e aumento da pressão, o que irá prevenir a presença de ar entre as partículas de polímero; por último na zona de controle de vazão ou zona de dosagem observa-se uma menor profundidade do canal, gerando alta taxa de cisalhamento que irá garantir a plastificação completa do polímero.

Considerando-se que uma das funções da rosca é a homogeneização do polímero, é ressaltado que a capacidade de mistura da rosca está diretamente ligada ao tipo de rosca presente na extrusora. A capacidade de mistura pode ser verificada a partir do tipo de fluxo polimérico presente nos canais da rosca, o qual no caso das monoroscas é do tipo fluxo induzido por arraste, ou seja, na zona de alimentação da rosca ocorre arraste por fricção e na zona de dosagem do polímero ocorre arraste viscoso (MARINI, 2008).

3.4 Propriedades dos polímeros

O desempenho dos materiais poliméricos está intimamente ligado às suas características, as quais são denominadas propriedades, estas são subdivididas em grupos. Segundo Mano (2003), as propriedades podem ser agrupadas em três grandes grupos: as propriedades físicas, as propriedades químicas e as propriedades físico-químicas. As propriedades dos polímeros são fortemente influenciadas por sua massa molar.

As propriedades físicas incluem as propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e óticas dos polímeros. Dentre as propriedades químicas as mais importantes, diretamente ligadas as aplicações dos polímeros, são a resistência à oxidação, ao calor, à radiações ultravioleta, à água, a ácidos e bases, a solventes e a reagentes. Já as propriedades físico-químicas relevantes aos materiais poliméricos são a permeabilidade a gases e a vapores (MANO, 2003).

A avaliação das propriedades dos materiais poliméricos é realizada a partir de ensaios normatizados por órgãos como a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), ASTM (*American Standards for Testing and Materials*), ISO (*International Organization for Standardization*), dentre outros. As propriedades que serão avaliadas no presente estudo são as propriedades físicas do polímero, mais especificamente as propriedades mecânicas e térmicas.

3.4.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas aplicadas, estas são manifestadas pela capacidade de os materiais desenvolverem deformações reversíveis ou irreversíveis, e resistirem à fratura (MANO, 2003). A estrutura química, tempo da solicitação aplicada, temperatura e condições de processamento pelos quais o polímero foi submetido previamente exercem influência direta sobre a resposta do material aos esforços mecânicos aplicados (CANEVAROLO, 2006).

As propriedades mecânicas dos polímeros são avaliadas por meio de ensaios que indicam variadas dependências entre tensão-deformação. O comportamento sob deformação

dos polímeros está associado tanto com a viscoelasticidade do mesmo quanto com o seu mecanismo de fratura. A viscoelasticidade - termo associado à resposta elástica e viscosa, simultânea ou não do polímero – determinará se após a aplicação do esforço mecânico o polímero irá retornar completamente ou não ao seu estado inicial, comportamento elástico (totalmente reversível) e viscoso (totalmente irreversível) respectivamente. O mecanismo de fratura do polímero além de estar relacionado com a viscoelasticidade também é dependente da propagação de trincas, bem como com a capacidade de absorção ou não de energia fornecida ao sistema (MANRICH, 2005).

De acordo com Manrich (2005) as propriedades mecânicas podem ser divididas entre solicitações estáticas as quais incluem ensaios de tração, compressão, impacto, flexão e dureza e solicitações dinâmicas as quais abrangem os ensaios dinâmico-mecânicos. Os ensaios mecânicos abordados no presente estudo serão os ensaios de tração e impacto.

3.4.1.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de um esforço mecânico de tração no corpo de prova polimérico até a ruptura. Os valores de tensão e deformação são registrados durante o ensaio, a partir dos quais é obtida a curva tensão (MPa) versus deformação (%) característica do material. A curva tensão-deformação permite o cálculo dos seguintes parâmetros: módulo de elasticidade, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura e tenacidade (CANEVAROLO, 2006).

As tensões (σ) podem ser calculadas a partir da razão entre a carga, força (F) aplicada e a área transversal do corpo de prova (A), de acordo com a Equação 2.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

As deformações no escoamento e na ruptura são calculadas a partir do alongamento sofrido pelo material, Equação 3, o qual representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura.

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3)$$

Onde L_0 = distância inicial entre duas marcas paralelas ou comprimento inicial do corpo de prova; $\Delta L = L - L_0$, onde L é a distância entre as marcas após a deformação ou comprimento final do corpo de prova e ε = deformação.

O módulo de elasticidade (E) é obtido a partir da razão entre a tensão (σ) e a deformação (ε) do material, dentro do limite elástico, região na qual a deformação é completamente reversível e proporcional à tensão, de acordo com a Equação 4, a seguir,

(MANO, 2003). O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do material, ele revela os limites de tensão suportados pelo material sem que haja deformação permanente (MANRICH, 2005). A estrutura dos polímeros influencia diretamente o módulo de elasticidade, observa-se que polímero com alta cristalinidade; estrutura rígida, por exemplo, presença de anel aromático; ou polímeros reticulados apresentam módulo de elasticidade elevado (MANO, 2003).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

A tenacidade do material, importante propriedade do material relacionada à resistência ao impacto, revela-se a partir da área sob a curva tensão-deformação. A qual é obtida integrando a equação da curva tensão-deformação.

O ensaio de tração traduz a resistência à tração do polímero, a qual representa o valor máximo de tensão suportado pelo material sob tensão, e o alongamento, deformação sofrida pelo material. Um material com alta resistência à tração, mas com baixa deformação, tenderá a se romper fragilmente durante o uso (MANRICH, 2005).

3.4.1.2 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto é de grande importância visto que em aplicações de engenharia a resistência ao impacto de materiais poliméricos é levada em consideração na seleção de materiais. Ressalta-se, que apesar do ensaio de tração fornecer a tenacidade do material, propriedade relacionada à resistência ao impacto, o comportamento do material sob impacto se difere quando este é submetido a esforços em condições quase estáticas a baixa velocidade ou condições dinâmicas a alta velocidade. Um material que apresenta comportamento dúctil no ensaio de tração pode se revelar frágil quando submetido ao ensaio de impacto (CORREA, 1999). Sendo assim, a quantificação da resistência ao impacto por métodos dinâmicos é necessária.

Existem diferentes métodos de ensaio de impacto padronizados, no entanto estes apresentam incertezas que tornam difícil a correlação dos resultados do teste com o desempenho do material em serviço, desta forma os ensaios são utilizados para avaliação comparativa, diferentes materiais são submetidos às mesmas condições de ensaio e os resultados obtidos são então comparados (CORREA, 1999). Nos ensaios de impacto a quantificação da resistência ao impacto é realizada através da energia de impacto absorvida, energia utilizada na fratura do corpo de prova. Os métodos de ensaio utilizam o princípio da absorção de energia a partir da energia potencial de um pêndulo ou da queda de certo peso

sobre a amostra. Vários modos de impacto podem ser utilizados: teste de impacto Izod ou Charpy; teste de impacto por queda livre de dardo e teste de impacto sob tração (SILVA, 2013).

Os ensaios de impacto, com pêndulo, mais utilizados são os do tipo Charpy e Izod. Os ensaios tipo Izod com entalhe em V são padronizados segundo as normas internacionais ASTM D256 (Método A) e ISO R180-A. Já os ensaios Charpy são padronizados pelas normas ASTM D256 (Método B) e ISO R179-A para o Charpy (entalhe em V) e DI 53453 e ISO R179-C (entalhe em U) segundo (CORREA, 1999). Em ambos os ensaios os corpos de prova são entalhados e submetidos ao impacto de um pêndulo, o qual é liberado de uma altura fixa e oscila na direção do corpo de prova para quebrá-lo, após a fratura da amostra o pêndulo continua seu movimento até uma altura máxima medida no final da primeira oscilação. No entanto, a posição dos corpos de prova e a energia dos pêndulos são diferentes em cada tipo de ensaio (SILVA, 2013).

No ensaio de impacto Izod – ASTM-D256, ISO 180 – o corpo de prova deve ter um entalhe no centro de forma que a trinca se propague. Confeccionado o corpo de prova entalhado este é fixado na base da máquina de impacto com o entalhe do mesmo lado à fenda do pêndulo, segundo a norma. Após sua fixação, um pêndulo é deixado cair livremente em sua direção causando sua ruptura por impacto. A energia absorvida neste trabalho é registrada como a resistência ao impacto. A energia é dada em J/m, calculada para uma espessura de 25,4 mm do corpo de prova (MANRICH, 2005). Já no ensaio de impacto Charpy o entalhe é posicionado do lado oposto à fenda do pêndulo, então o pêndulo é liberado e a energia utilizada no impacto é quantificada. A fratura se inicia na vizinhança do entalhe e este se comporta como um concentrador de tensões minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento da energia para a fratura (SILVA, 2013)

O objetivo do ensaio de impacto é quantificar a resistência ao impacto do material, a qual representa a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muito alta (MANO, 2003). É importante ressaltar que as características estruturais do polímero influenciam diretamente seu comportamento mecânico. Dessa forma a resistência ao impacto é afetada pela cristalinidade do polímero, presença de ligações cruzadas, massa molar, presença de grupos polares, copolimerização entre outros.

3.4.2 Propriedades Térmicas e Termodinâmicas

As propriedades térmicas e termodinâmicas estão relacionadas à resposta do polímero quando energia térmica é fornecida ou removida do material. A determinação destas propriedades é de grande interesse, uma vez que estas servem como referência para o processamento do polímero e para determinação de sua aplicação. As propriedades térmicas dos polímeros são influenciadas por sua massa molar, comprimento da cadeia polimérica e características estruturais.

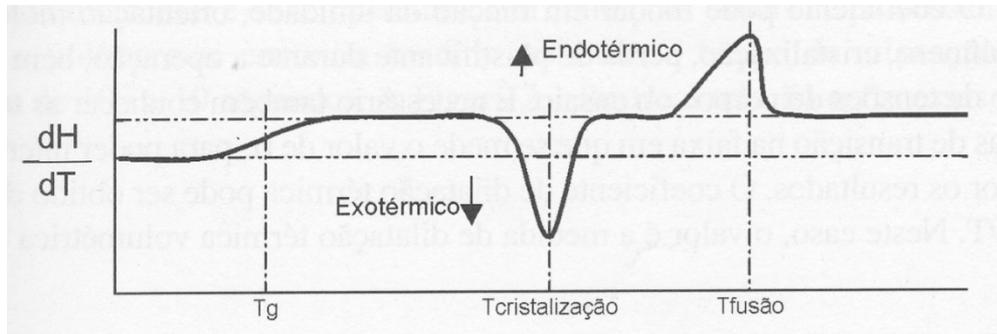
Segundo Manrich (2005) as principais propriedades térmicas e termodinâmicas observadas nos polímeros são: as temperaturas de transição termodinâmica, as quais incluem a temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de deflexão ao calor (HDT), temperatura de amolecimento Vicat, temperatura de fragilização e temperatura de não-fluxo (TNF). Além destas propriedades, também são avaliadas a condutividade térmica (K), entalpia de fusão (ΔH_f), calor específico (C_p) e coeficiente de expansão térmica do polímero.

Os ensaios realizados seguem os padrões internacionais normatizados pelo órgão americano ASTM (American Standards for Testing and Materials). Os ensaios comumente realizados nas amostras poliméricas são os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e temperatura de deflexão ao calor (HDT) os quais são capazes de medir vários parâmetros como: ΔH_f , C_p , T_g , T_m e temperatura de deflexão ao calor. O presente estudo irá avaliar os resultados obtidos a partir do ensaio DSC.

3.4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura é realizado da seguinte maneira, duas amostras em forma de filme fino ou em pó – amostra 1: material padrão inerte, normalmente Índio ou Zinco; amostra 2: material polimérico que será analisado - são colocadas em um cadinho e inseridas no equipamento. Então, calor é fornecido às amostras e com a variação da temperatura dos materiais – padrão e amostra – a variação da temperatura associada à mudança térmica da amostra é medida. As mudanças ou transições ocorridas na amostra são detectadas a partir da diferença de energia fornecida a amostra polimérica em relação à amostra padrão, desta forma o indicador irá registrar a quantidade de calor tirado ou fornecido a amostra polimérica para igualar as temperaturas entre o padrão e a amostra (MANRICH, 2005). O resultado obtido no ensaio DSC é representado através de um termograma como ilustrado na figura abaixo, Figura 6.

Figura 6 - Termograma de um DSC onde a temperatura de fusão (T_m) é uma transição endotérmica e a temperatura de cristalização (T_c) é exotérmica. A variação da entalpia em função da temperatura é dH/dT . T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, e, devido a isso, ocorre apenas mudança de patamar ou da linha de base do termograma.



Fonte: (MANRICH, 2005).

Observa-se que, de acordo com o termograma ilustrado na Figura 6, acima, que alguns dos parâmetros obtidos através do ensaio DSC são a T_m , T_g , H_f e entalpia de cristalização. Além destes parâmetros, o termograma também permite o cálculo do calor específico (C_p) do polímero e o percentual de cristalinidade do mesmo, de acordo com a Equação 5.

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100 \% \quad (5)$$

Onde:

X_c = percentual de cristalinidade.

ΔH_f = entalpia de fusão.

ΔH_f° = entalpia padrão de fusão.

3.5 Blendas de PEAD/PEUAPM

A produção de blendas - mistura física de polímeros - é impulsionada pela busca do mercado por novos materiais os quais apresentem propriedades superiores as apresentadas pelos polímeros individualmente. Neste contexto, a mistura do polietileno de alta densidade com o polietileno de ultra alto peso molecular tem como objetivo combinar as excelentes propriedades mecânicas apresentadas pelo PEUAPM com a excelente processabilidade do PEAD criando assim um novo material com melhores propriedades.

Lucas et al. (2011) estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e as características morfológicas das blendas de PEAD com PEUAPM, em diferentes proporções. Lucas et al. (2011) combinaram a alta resistência à abrasão e desempenho mecânico apresentada pelo

PEUAPM com a boa processabilidade do PEAD, ressaltando que os polímeros apresentam boa compatibilidade devido à similaridade de suas composições químicas. Lucas et al. (2011) analisaram blendas com 10, 20 e 30% em peso de PEUAPM. Ressalta-se que as blendas foram processadas em uma extrusora dupla rosca.

A partir da análise térmica das blendas de PEAD com PEUAPM Lucas et al. (2011) observaram no ensaio DSC, tanto no primeiro como no segundo aquecimento da amostra, pequenas mudanças na temperatura de início (*onset*) de fusão cristalina (*Tonset*) e no pico da temperatura de fusão cristalina (T_m), assim como na entalpia envolvida no processo de cristalização e fusão e no percentual de cristalinidade.

Já no ensaio TGA Lucas et al. (2011) observaram menor estabilidade térmica e menor temperatura de degradação das blendas se comparadas as temperaturas apresentadas pelo PEAD. Este fato foi atribuído ao elevado aquecimento ocorrido em consequência da alta viscosidade devido à presença do PEUAPM, ocasionando a degradação do PEAD e consequente diminuição de sua estabilidade térmica a altas temperaturas.

Em relação às propriedades mecânicas, Lucas et al. (2011) constataram que a adição do PEUAPM contribuiu para o aumento da resistência à tração na ruptura, resistência à tração no limite de escoamento, alongamento no limite de escoamento e resistência ao impacto. Além disto, foi observada uma diminuição da deformação na ruptura. O valor da resistência à tração aumentou em torno de 30% na blenda contendo 30%wt de PEUAPM e a resistência à tração e à deformação no limite de escoamento obtiveram um aumento em torno de 20%.

Já o módulo de elasticidade das blendas com até 20%wt de PEUAPM decresceu em comparação com o módulo de elasticidade do PEAD puro, e teve seu valor igualado ao valor do PEAD puro quando o percentual de PEUAPM adicionado foi de 30wt %. Os resultados obtidos para a resistência à flexão, não obtiveram mudanças significativas. Os resultados obtidos no ensaio de impacto demonstraram um aumento significativo na resistência ao impacto das blendas se comparadas ao do PEAD puro.

Além das propriedades mecânicas, Lucas et al. (2011) também avaliaram a morfologia das blendas através da microscopia eletrônica de varredura e constataram a presença de duas fases, PEAD (matriz) e PEUAPM (fase dispersa), assim como uma boa interface entre as mesmas.

Sui et al. (2009) estudaram o efeito da adição de nanofibras de carbono (CNFs) pré-tratadas e não tratadas no comportamento de cristalização, fricção e nas propriedades mecânicas das blendas de PEAD/PEUAPM. Durante o estudo algumas propriedades das blendas de PEAD/PEUAPM foram analisadas. A blenda de PEUAPM com PEAD foi

produzida em uma extrusora dupla rosca seguindo a proporção de 3:7, a taxa de rotação utilizada foi de 20rpm e o perfil de temperatura utilizado ao longo da extrusora foi: 135, 182, 193, 196, 202 e 204°C.

A análise da cristalinidade da blenda foi realizada através do ensaio DSC, a partir do ensaio foi observado a presença de apenas um pico tanto na curva de aquecimento como na curva de resfriamento. O que indica que ocorreu uma co-cristalização parcial da blenda. De acordo com Munaro (2007) na co-cristalização os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito. Blendas de polímeros isomórficas são miscíveis em ambos os estados fundido e cristalino, apresentando uma única temperatura de fusão cristalina e transição vítrea (MUNARO, 2007).

Algumas propriedades mecânicas da blenda PEAD/PEUAPM, sem adição de nanofibras, foram analisadas através do ensaio de tração. Os resultados obtidos foram, resistência à tração equivalente a 13,7 MPa e módulo de elasticidade igual a 1253 MPa.

Além Sui et al. (2009), Jaggi (2014) também estudaram as blendas de PEAD com PEUAPM. As propriedades térmicas, reológicas e mecânicas bem como as características estruturais e morfológicas das blendas foram avaliadas por Jaggi (2014). As blendas com 10, 20, 30e 40% em peso de PEUAPM foram preparadas através da mistura por fusão dos polímeros em uma extrusora dupla rosca, em seguida a blenda foi moldada pelo processo de moldagem por injeção. A velocidade da rosca foi de 20rpm e a razão entre o comprimento e diâmetro da rosca correspondia a $L/D = 40$.

A análise estrutural das blendas foi realizada através do ensaio de difração de raios-X (DRX), o qual revelou que as duas fases cristalinas dos diferentes polietilenos não ocasionaram mudanças significativas no alinhamento dos planos cristalinos. O ensaio DRX juntamente com o ensaio DSC indicaram o aumento do tamanho do cristalito e da temperatura de fusão, com o aumento do teor de PEUAPM presente na blenda.

Jaggi (2014), através dos termogramas de resfriamento e aquecimento obtidos no DSC, observaram uma ampliação dos picos de aquecimento e resfriamento. O que indica uma distribuição mais ampla do tamanho dos cristalitos. Também foi observada uma variação no percentual de cristalinidade das blendas. O ensaio DRX constatou que a adição de 20% de PEUAPM na matriz de PEAD ocasionou no decréscimo da cristalinidade da blenda. No entanto, a adição de PEUAPM em quantidades superiores a 20% proporcionou um aumento significativo na cristalinidade. No ensaio DSC foi observado a diminuição da taxa de nucleação na cristalização, as blendas com 30%w de PEUAPM apresentaram uma diminuição

de 75% na taxa de nucleação. No entanto, os ensaios DSC e TGA não apresentaram variações significativas.

No entanto, foi observada uma diminuição da taxa de nucleação na cristalização com o aumento do conteúdo de PEUAPM na blenda. A qual pode ser atribuída à restrição de mobilidade das cadeias de PEAD na interfase difusa em consequência da grande diferença de viscosidade dos polímeros. Em relação às temperaturas obtidas no DSC, é observado que a T_{onset} não sofreu mudanças significativas e a T_m apresentou um aumento com o aumento de PEUAPM presente na blenda.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi analisada e revelou a presença de duas fases, a matriz é composta por PEAD e a fase dispersa composta por partículas dispersas de PEUAPM da ordem de 20 – 30 μ m, (JAGGI, 2014).

Os resultados obtidos por Jaggi (2014) nos ensaios mecânicos realizados, tração e impacto, apresentaram mudanças significativas. Jaggi (2014) observaram o aumento de aproximadamente 65% no valor do limite de elasticidade, 31% no módulo de elasticidade e o valor da tensão na ruptura triplicou. No entanto, o valor da deformação na ruptura sofreu uma queda de aproximadamente 81% com o aumento do percentual de PEUAPM presente na blenda.

A resistência ao impacto triplicou em consequência da alta capacidade de absorção de energia pelas partículas de PEUAPM dispersas na matriz de PEAD e a forte interface presente entre os constituintes da blenda. A adição do PEUAPM na matriz de PEAD proporcionou acréscimo de aproximadamente 26 e 33% no módulo de flexão e resistência à flexão, respectivamente.

Os resultados apresentados pelos três estudos citados, demonstram que a incorporação de PEUAPM na matriz de PEAD resulta em um material com propriedades mecânicas superiores às propriedades apresentadas pelo PEAD puro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados no presente estudo foram o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), fabricado pela Braskem, de nome comercial HC7260LS-L, em forma de grânulos e o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) em forma de pó, de nome comercial UTEC3041, o material foi fornecido pela Braskem. A Figura 7 abaixo apresenta os polímeros virgens, como fornecidos pelo fabricante.

Figura 7 -Polímeros virgens. À esquerda, PEAD e à direita, PEUAPM.



Fonte: Produzido pelo Autor.

As Tabelas 3 e 4, a seguir, exibem as propriedades apresentadas pelos polímeros segundo seus respectivos fabricantes.

Tabela 3 - Propriedades do PEUAPM.

| Propriedades | PEUAPM (UTEC3041) |
|--|--------------------------|
| Massa Molar Média (g/mol) | 3,0 x 10 ⁶ |
| Densidade (g/cm ³) | 0,925 |
| Resistência à Tração na Ruptura conforme ASTM D 638/ ISO 527 (MPa) | > 30 |

| Propriedades | PEUAPM (UTE3041) |
|---|-------------------------|
| Alongamento Final conforme ASTM D 638/ ISO 527 (%) | > 350 > 400 |
| Resistência ao Impacto Izod conforme ASTM D 256 (J/m) | Não fratura |
| Temperatura de Fusão conforme ASTM D 3418 (°C) | 133 |

Fonte: Braskem.

Tabela 4 - Propriedades do PEAD.

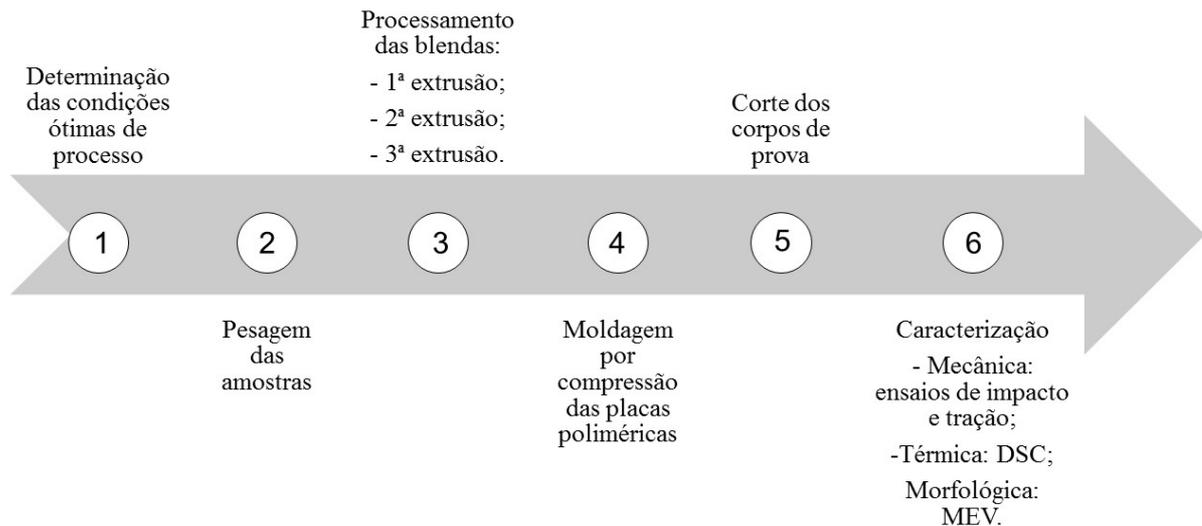
| Propriedades | PEAD (HC7260LS-L) |
|--|--------------------------|
| Índice de fluidez conforme ASTM D 1238 (g/10min) | 7,2 |
| Densidade (g/cm ³) | 0,959 |
| Resistência à Tração no Escoamento conforme ASTM D 638 (MPa) | 29 |
| Alongamento no Escoamento conforme ASTM D 638 (%) | 7,5 |
| Resistência ao Impacto Izod conforme ASTM D 256 (J/m) | 35 |

Fonte: Braskem.

4.2 Metodologia

O fluxograma a seguir, Figura 8, apresenta a sequência do desenvolvimento deste trabalho.

Figura 8 — Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.1 Definição das composições das blendas

Com fundamento nas referências bibliográficas como Jaggi et al. (2014) e Lucas et al. (2011) e com base nos equipamentos disponíveis para o processamento, três diferentes formulações de blendas foram escolhidas para serem estudadas, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Composição das blendas de PEAD/PEUAPM e seus respectivos códigos.

| Código da Amostra | PEAD (% wt) | PEUAPM (% wt) |
|--------------------------|--------------------|----------------------|
| 100/0 | 100 | 0 |
| 90/10 | 90 | 10 |
| 80/20 | 80 | 20 |
| 70/30 | 70 | 30 |

Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.2 Processamento das blendas

O processamento das blendas foi realizado, no laboratório do prédio do mestrado em engenharia civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFETMG), em uma extrusora monorosca Thermo Scientific, modelo HAAKE PolyLab QC, de razão

L/D=25 e diâmetro do parafuso de 19,05mm. Os parâmetros de extrusão utilizados no processamento foram determinados com auxílio da literatura - Jaggi et al. (2014), Lucas et al. (2011). Boscoletto (1997) - e também de maneira empírica, variando as condições de processo para obtenção de uma condição ótima. Inicialmente foram avaliadas as condições de processamento para a matriz de PEAD, variando as temperaturas das três zonas da extrusora e da matriz, além da velocidade de rotação da rosca. As condições estudadas são apresentadas na Tabela 6, a seguir.

Tabela 6 - Condições de processamento do PEAD testadas.

| Condição | T zona 1 (°C) | T zona 2 (°C) | T zona 3 (°C) | T matriz (°C) | Rotação (rpm) | Resultado |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| 1 | 140 | 160 | 160 | 180 | 30 | x |
| 2 | 140 | 160 | 160 | 180 | 40 | x |
| 3 | 150 | 170 | 170 | 180 | 40 | x |
| 4 | 150 | 170 | 170 | 180 | 50 | ✓ |
| 5 | 150 | 170 | 170 | 180 | 60 | x |
| 6 | 160 | 170 | 170 | 180 | 50 | ✓ |

Fonte: Produzido pelo Autor.

Paras as condições 1, 2, 3 e 5 foi observado que a plastificação do material não ocorria de maneira adequada, parte do material não era completamente fundida. A condição 4 apresentou bons resultados de plastificação. No entanto, a condição 6 com maior temperatura na zona de alimentação também foi testada, já que para a blenda PEAD/PEUAPM a viscosidade do fundido é maior do que a viscosidade da matriz de PEAD. Permitindo incrementar a energia térmica fornecida para elevar a temperatura do fundido e dessa forma garantir uma plastificação mais adequada para a blenda. Dessa forma os parâmetros de processamento utilizados na preparação das blendas foram: temperaturas das zonas de alimentação, compressão, dosagem e da matriz de 160, 170, 170 e 180°C, respectivamente, e velocidade de rotação da rosca de 50rpm.

Com as condições de processamento definidas, os materiais foram pesados individualmente com o auxílio de uma balança digital - Bel M 4102 classe II com precisão de duas casas decimais - de acordo com as formulações propostas na Tabela 5, levando em consideração a densidade dos materiais constituintes da blenda. Cada amostra totalizou 100g de material. Após a pesagem o material foi inserido no funil de alimentação da extrusora.

O procedimento de adição dos materiais, PEAD na forma de grãos e PEUAPM na forma de pó, no funil de alimentação foi determinada de maneira empírica. Duas formas distintas de adição do material foram testadas: i) os materiais foram adicionados dentro de um saco plástico, o saco foi fechado e chacoalhado algumas vezes até se obter a mistura física dos materiais, então a mistura dos materiais foi adicionada ao funil de alimentação fechado; ii) camadas intercaladas de pellet (PEAD) e pó (PEUAPM) foram adicionadas ao funil fechado, garantindo que a última camada fosse sempre de pellet, até finalizar o material. A metodologia (ii), com adição do material em camadas, resultou em uma mistura mais homogênea e com uma quantidade menor de PEUAPM retido na rosca e nas paredes da extrusora. Portanto, a adição em camadas foi a escolhida para a realização do processamento das blendas.

Após a inserção dos materiais em forma de camadas no funil, o mesmo foi completamente aberto dando início à alimentação do material à extrusora para a confecção da blenda. Ao final da primeira extrusão, o material obtido em forma de tarugo foi cortado manualmente em forma de grânulos com o auxílio de uma tesoura e então reprocessado. Este procedimento foi realizado mais duas vezes, totalizando três extrusões. O reprocessamento foi necessário para proporcionar uma melhor mistura dos polímeros e conseqüentemente melhor homogeneidade das blendas. O número de vezes que o material foi reprocessado foi determinado através da inspeção visual do extrudado. Vale ressaltar que tanto o início como o final do material não foram descartados em nenhuma das extrusões com o intuito de não modificar a proporção dos polímeros na blenda.

4.2.3 Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova (CP) foram obtidos ao final do processamento das blendas. Após a terceira extrusão as blendas foram novamente cortadas manualmente em forma de grânulos para a confecção de placas e posterior confecção dos corpos de prova. As placas foram moldadas por compressão utilizando a prensa hidráulica Solab com aquecimento SL 11, a prensa utilizada está situada no laboratório do prédio do mestrado em engenharia civil do CEFETMG. Duas placas de cada amostra foram confeccionadas, para isso foram utilizados dois moldes metálicos tripartidos de dimensões (9,84 x 14,92 x 0,122)cm e (8 x 8 x 0,297)cm, e folhas de *kaptan* como desmoldante. Sendo que o primeiro molde, menor espessura, foi usado para a confecção de corpos de prova de tração e o segundo, maior espessura, para a confecção de corpos de prova de impacto.

Os parâmetros de prensagem foram: temperatura de 180°C e pressão de 10 toneladas. O que resultou em uma pressão equivalente a 15,32MPa para a placa grossa e 6,68MPa para a placa fina. O material foi submetido a essas condições por 20 minutos, ao final desse tempo a temperatura da prensa foi desligada e o material mantido à pressão constante por mais 15 minutos. Após os 15 minutos, a pressão foi aliviada e as placas retiradas para desmoldagem. Esses parâmetros foram determinados de maneira empírica.

A quantidade de material necessária para a fabricação de cada placa foi determinada a partir de cálculos. Primeiramente a densidade de cada blenda foi calculada a partir da Equação 6, abaixo, e posteriormente se calculou a massa necessária de cada amostra a partir da Equação 7, abaixo.

$$\rho_{\text{blenda}} = (\rho_{\text{PEAD}} * \rho_{\text{PEUAPM}}) / (\rho_{\text{PEAD}} * \phi_{\text{PEAD}} + \rho_{\text{PEUAPM}} * \phi_{\text{PEUAPM}}) \quad (6)$$

Onde:

ρ_{blenda} = densidade da blenda

ρ_{PEAD} = densidade do PEAD

ρ_{PEUAPM} = densidade do PEUAPM

ϕ_{PEAD} = fração de PEAD

ϕ_{PEUAPM} = fração de PEUAPM

$$M_{\text{blenda}} = \rho_{\text{blenda}} * V_{\text{placa}} \quad (7)$$

Onde:

M_{blenda} = massa da blenda

ρ_{blenda} = densidade da blenda

V_{placa} = volume da placa (molde metálico)

Os resultados obtidos a partir dos cálculos realizados estão apresentados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Densidade das blendas e massa utilizada para a confecção das placas.

| Amostra | Densidade (g/cm ³) | Massa para a placa fina (g) | Massa para a placa grossa (g) |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 100/0 | 0,959 | 17,18 | 18,22 |
| 90/10 | 0,928 | 16,62 | 17,63 |
| 80/20 | 0,932 | 15,94 | 17,71 |
| 70/30 | 0,935 | 15,99 | 17,77 |

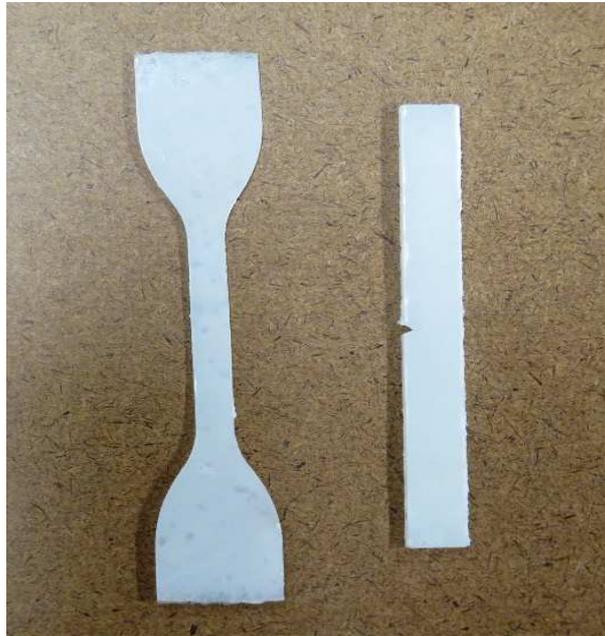
Fonte: Produzido pelo Autor.

Após a fabricação das placas, corpos de prova de tração e impacto, Figura 9, foram cortados. Os corpos de prova para o ensaio de tração foram cortados a partir da placa de menor espessura com o auxílio de uma matriz metálica, no formato do corpo de prova, e uma prensa hidráulica tipo Manley Division HP-25. A matriz metálica foi posicionada sobre a placa polimérica e este conjunto foi apoiado na base da prensa, em seguida foi aplicada pressão contra o conjunto até a promoção do corte, sete corpos de prova foram extraídos de cada placa.

Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram cortados a partir da placa mais espessa com o auxílio de uma guilhotina tipo Pexto modelo U-136-D, cada placa resultou em oito corpos de prova. A largura estabelecida para o corpo de prova foi de 10mm, no entanto a guilhotina utilizada para o corte é muito robusta, o que promoveu o escorregamento da placa na hora do corte, além de não permitir um controle rigoroso do tamanho da peça que estava sendo cortada. Dessa forma a largura dos corpos de prova não foi precisa, sofrendo variações entre 10 e 12mm.

O entalhe foi realizado utilizando-se a máquina para entalhes tipo Time Group, modelo QK-20. Para a realização do entalhe o centro da amostra foi marcado e então a amostra foi posicionada no equipamento de forma a garantir que o centro da amostra coincidissem com o local no qual o entalhe seria realizado. Os entalhes foram feitos com ângulo de 45° e profundidade de 2,00mm. O controle da profundidade do entalhe foi feito com base no deslocamento da ferramenta de corte, o qual se dava a partir do giro de um disco com escala milimétrica. Cada volta completa do disco correspondia a um avanço de 1,00mm da ferramenta de corte, sendo assim duas voltas completas eram realizadas para se obter uma profundidade de 2,00mm. Vale ressaltar que a execução do entalhe é passível de erros uma vez que todo o processo é feito manualmente.

Figura 9 - Corpos de prova. À esquerda, corpo de prova de tração e à direita, corpo de prova de impacto.



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.3 Avaliação e caracterização das amostras

4.3.1 Avaliação visual e da variação de massa das amostras

Os materiais extrudados obtidos ao final de cada etapa do processamento e as placas moldadas por compressão para a posterior confecção dos corpos de prova foram avaliados visualmente a fim de verificar se a mistura dos polímeros estava ocorrendo de maneira homogênea. Já a massa das amostras foi quantificada a partir da pesagem das amostras com auxílio de uma balança digital - Bel M 4102 classe II com precisão de duas casas decimais - antes e depois de cada extrusão, com o intuito de verificar se houve e qual foi a variação da massa das amostras ao longo do seu processamento, e assim saber se a proporção dos polímeros na blenda foi alterada ao longo das etapas.

4.3.2 Caracterização Morfológica

A morfologia das blendas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório de caracterização do departamento de engenharia de materiais (DEMat) do CEFET MG. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

As amostras analisadas foram extraídas das placas moldadas por compressão e em seguida crio-fraturadas em nitrogênio líquido. As superfícies de fratura criogênica foram

recobertas com uma fina camada de ouro para a análise. As imagens foram obtidas com voltagem de aceleração de 15kV e em ampliações de 35, 50, 100 e 200 vezes.

4.3.3 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas das blendas foram avaliadas através dos ensaios de tração e impacto. Os ensaios foram realizados no laboratório de polímeros situado no DEMat.

O ensaio de tração foi executado na máquina universal de ensaio da Shimadzu, modelo Autograph AG-X, utilizando velocidade de deslocamento de 50mm/min. Sete corpos de prova de cada amostra foram ensaiados. A largura da região útil e a espessura de cada corpo de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo Absolute, os valores obtidos foram resultado da média aritmética de cinco medidas realizadas em diferentes regiões ao longo da região útil. Já o comprimento útil de todos os corpos de prova foi o mesmo, equivalente a 25 mm de acordo com a norma ASTM-D638-08. Os dados obtidos durante os ensaios foram captados pelo software Trapezium X e posteriormente trabalhados e analisados nos softwares Excel e Origin.

O ensaio de impacto Izod foi realizado no equipamento de impacto modelo XJ-25Z/50Z e seis amostras de cada blenda foram ensaiadas. A fim de minimizar o erro da largura e espessura dos corpos de prova seis medidas foram realizadas, com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo Absolut, em diferentes regiões do corpo de prova e então a média aritmética dos valores foi obtida. O pêndulo utilizado no ensaio foi de 1J e a velocidade foi de 3,5m/s de acordo com a norma ISO 180. Os dados obtidos no ensaio foram trabalhados nos softwares Excel e Origin.

4.3.4 Caracterização Térmica

O comportamento térmico das blendas foi avaliado por ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O ensaio DSC foi realizado no laboratório de caracterização de materiais situado no DEMat do CEFETMG. O equipamento utilizado para análise foi o DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras para análise foram obtidas a partir das placas moldadas por compressão. As massas das amostras foram pesadas em uma balança de precisão tipo BEL, a Tabela 8 apresenta a massa das amostras. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo do gás de 50ml/min e velocidade de 10°C/min. Duas corridas foram realizadas no ensaio. Primeiramente a amostra foi aquecida de 25°C até 220°C, em seguida foi realizado o resfriamento até 30°C e novo aquecimento até 220°C.

Tabela 8 - Massa das amostras analisadas no DSC.

| Amostra | Massa (mg) |
|----------------|-------------------|
| 100/0 | 8,1 |
| 90/10 | 8,5 |
| 80/20 | 8,6 |
| 70/30 | 8,6 |

Fonte: Produzido pelo Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação visual e da massa das amostras

5.1.1 Avaliação da variação da massa das amostras

A pesagem das amostras antes e depois de cada ciclo de extrusão apontou a variação da massa das amostras ao final de cada extrusão como demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Massa das amostras ao final de cada extrusão.

| Amostra | Massa Inicial | Massa após 1 ^a extrusão | Massa após 2 ^a extrusão | Massa após 3 ^a extrusão |
|---------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 100/0 | 100g | 91,02g | 88,64g | 88,52g |
| 90/10 | 100g | 95,66g | 94,37g | 89,78g |
| 80/20 | 100g | 99,88g | 101,06g | 100,34g |
| 70/30 | 100g | 100,94g | 103,19g | 101,40g |

Fonte: Produzido pelo Autor.

Os resultados apresentados mostram que para diferentes amostras houve tanto a diminuição da massa final quanto o aumento da mesma. Ao analisar os dados exibidos para as amostras 100/0 e 90/0 foi observado que ao final da 3^a extrusão houve uma diminuição da massa da amostra. O que indica que durante o processamento da blenda ocorreu perda de material, devido à aderência do mesmo nas paredes do barril e/ou na rosca da extrusora. Em relação à massa inicial essas amostras reduziram 11,5% e 10,2%, em relação à massa inicial, respectivamente. Levando em consideração a diferença no estado físico dos materiais durante a primeira extrusão, pó e grânulos, e que esses materiais passaram por três ciclos de processamento essa perda é muito pequena, e não deve afetar significativamente a composição da blenda.

Para as amostras 80/20 e 70/30 foi observado um aumento na massa, em relação a inicial, de 1,4% e 0,34% respectivamente. Pode-se atribuir a variação da massa para mais à incorporação de material já presente na extrusora, material este retido na mesma durante os ciclos anteriores. Assim, pode-se concluir que houve a variação da massa das amostras, em relação à massa utilizada no primeiro ciclo de extrusão. No entanto, esta variação não deve afetar significativamente as proporções de PEAD e PEUAPM adicionados para a produção das blendas. A Tabela 10 a seguir apresenta o percentual de variação da massa das amostras estudadas.

Tabela 10 - Percentual de variação da massa das amostras.

| Amostra | Varição da massa (%) |
|----------------|-----------------------------|
| 100/0 | - 11,48 |
| 90/10 | - 10,22 |
| 80/20 | + 0,34 |
| 70/30 | + 1,4 |

Fonte: Produzido pelo Autor.

5.1.2 Avaliação visual das amostras

A avaliação visual do material extrudado ao final de cada ciclo de processamento permitiu verificar se o PEUAPM estava sendo incorporado ao PEAD de maneira homogênea. Foi possível observar que após a primeira extrusão, o extrudado apresentou textura áspera devido à incorporação do PEUAPM (em pó). No entanto, o extrudado não apresentou textura áspera ao longo de toda a sua extensão, indicando que o PEUAPM havia se concentrado em apenas algumas regiões. À medida que a blenda foi sendo reprocessada, os extrudados da segunda e terceira extrusão apresentaram uma textura menos áspera. Indicando maior homogeneidade da mistura. E o PEUAPM se dispersou de maneira mais uniforme deixando de se concentrar em apenas algumas das partes do extrudado.

Após a confecção das placas poliméricas uma nova avaliação visual foi realizada, e foi confirmado que o PEUAPM estava homogeneamente disperso na matriz de PEAD. As placas apresentaram a presença de partículas de PEUAPM (transparentes) distribuídas uniformemente ao longo de toda a área da placa polimérica, na qual a matriz de PEAD se apresentou esbranquiçada. Além disso, foi observado claramente que à medida que a concentração de PEUAPM na blenda aumenta o número de partículas de PEUAPM na placa também aumenta de maneira diretamente proporcional. A fase de PEUAPM se apresenta com aspecto transparente/translúcido devido a menor cristalinidade desse polímero, comparado ao PEAD. A partir da confecção das placas foi possível concluir que a blenda PEAD/PEUAPM apresenta duas fases distintas, segregadas.

A Figura 10 apresenta o aspecto visual das placas poliméricas correspondentes a cada amostra.

Figura 10 - Aspecto visual das placas poliméricas das amostras.

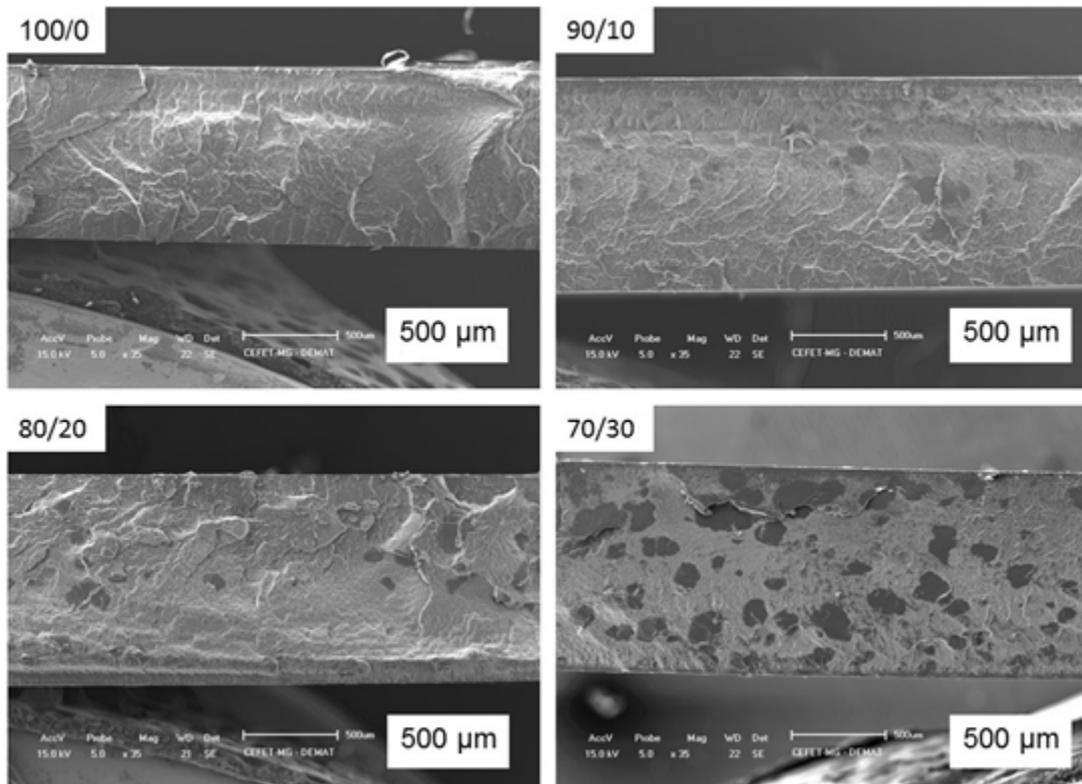


Fonte: Produzido pelo Autor.

5.2 Caracterização Morfológica

A Figura 11 apresenta as imagens da superfície de fratura criogênica, obtidas no MEV, das blendas com ampliação de 35 vezes.

Figura 11 - Imagens da superfície de fratura criogênica das blendas obtidas por MEV. Ampliação: 35X.



Fonte: Produzido pelo Autor.

As imagens retratam a morfologia bifásica apresentada pelas blendas, em que as partículas de PEUAPM, em formato esférico, se encontram dispersas na matriz de PEAD. Esse fato indica que as blendas de PEAD/PEUAPM preparadas via mistura por fusão como sendo blendas imiscíveis, no entanto apenas a análise das imagens obtidas no MEV não são suficientes para determinar a miscibilidade das blendas. No entanto, Jaggi et al. (2014) sugerem que as blendas de PEAD/PEUAPM possuem caráter parcialmente miscível. Uma vez que, segundo Boscoletto et al. (1997) até 3% em massa de PEUAPM pode ser solubilizado em matriz de PEAD via mistura no estado fundido.

Na figura acima também é observado claramente que à medida que o teor de PEUAPM presente na blenda aumenta o número de partículas de PEUAPM dispersas também aumentam, sendo que a dispersão se dá de maneira uniforme ao longo da superfície. Com

auxílio do software Image a distribuição de tamanho das partículas de PEUAPM na matriz de PEAD foi medida, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Distribuição de tamanho das partículas de PEUAPM.

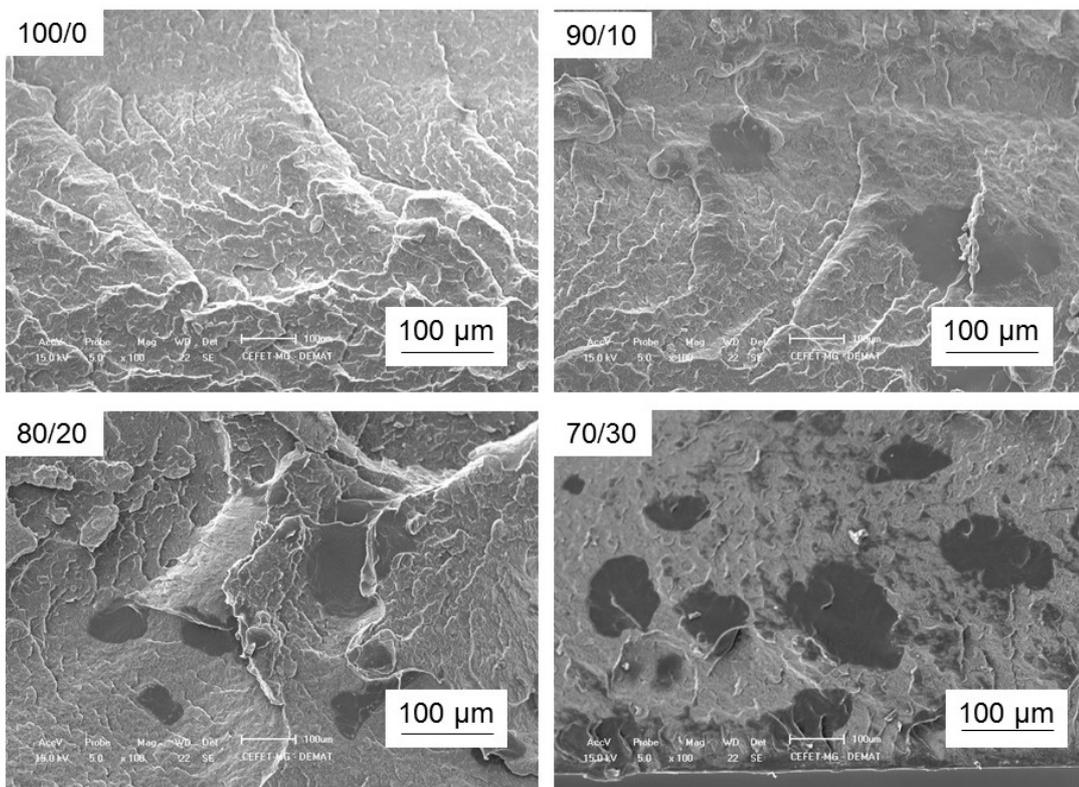
| Amostra | Tamanho (μm) |
|----------------|---|
| 90/10 | $114,3 \pm 38,1$ |
| 80/20 | $126,8 \pm 43,9$ |
| 70/30 | $145,3 \pm 52,3$ |

Fonte: Produzido pelo Autor.

Os resultados apresentam um aumento do tamanho das partículas com o aumento do teor de PEUAPM presente na blenda. Isto ocorre, pois de acordo com Passador (2006) a fase dispersa é quebrada progressivamente até atingir um diâmetro mínimo de partícula, no entanto, é observado que com o aumento do teor da fase dispersa o diâmetro final das partículas aumenta devido ao efeito da coalescência gerado pela colisão das partículas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido.

A Figura 12 corresponde às imagens da fratura criogênica das amostras em ampliação de 100 vezes.

Figura 12 -Micrografia da superfície de fratura criogênica das blendas. Ampliação: 100X.



Fonte: Produzido pelo Autor.

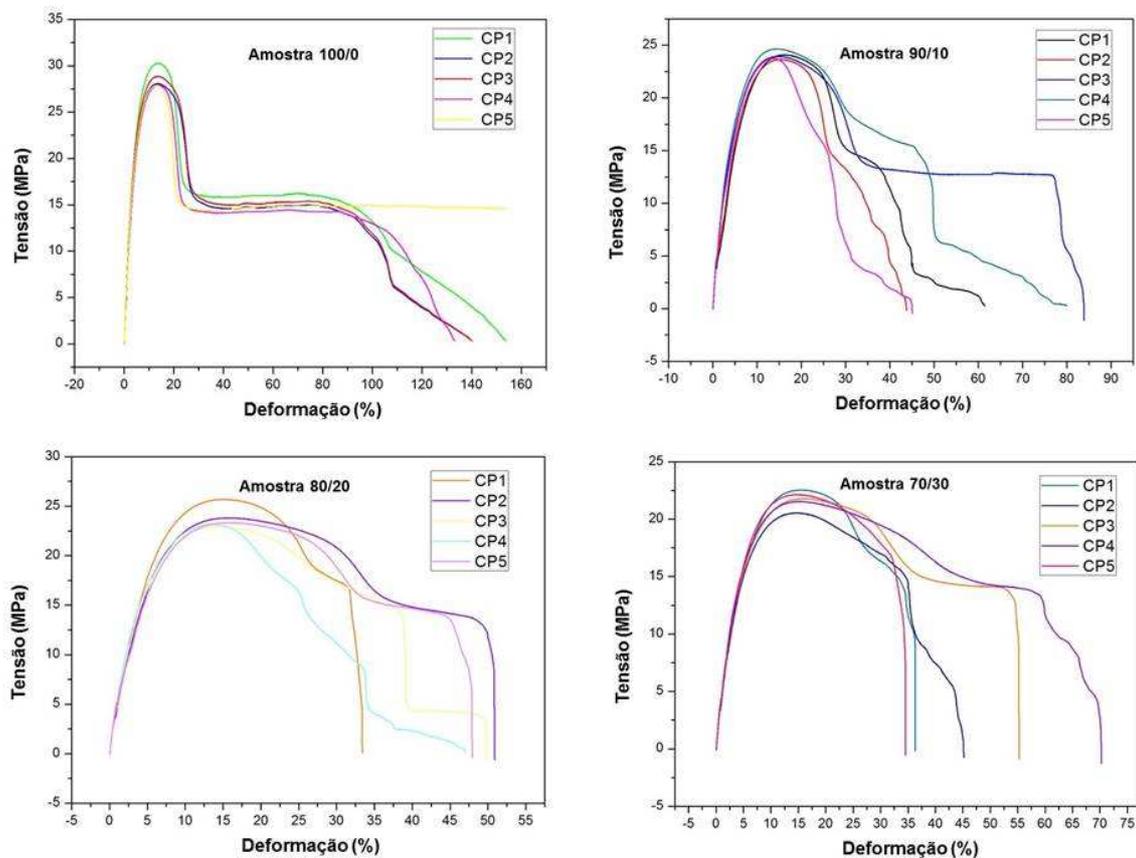
Na Figura 12 é notado que o formato das partículas de PEUAPM é circular. Essa análise indica que a fratura criogênica das amostras ocorreu através das partículas de PEUAPM e não ao redor das partículas, na interface entre o PEAD e PEUAPM, apontando que a interface entre os polímeros constituintes da blenda apresenta alta resistência, como o observado por Boscoletto et al. (1997), Jaggi et al. (2014) e Lucas et al. (2011).

5.3 Caracterização Mecânica

5.3.1 Resistência à tração

Os comportamentos de tensão versus deformação das blendas são apresentados na Figura 13. Para a análise de dados, os resultados mais discrepantes foram descartados.

Figura 13 - Gráficos tensão x deformação das blendas.



Fonte: Produzido pelo Autor.

A Tabela 12, a seguir, apresenta os dados obtidos a partir da análise dos gráficos apresentados na Figura 13.

Tabela 12 - Resistência à tração das blendas.

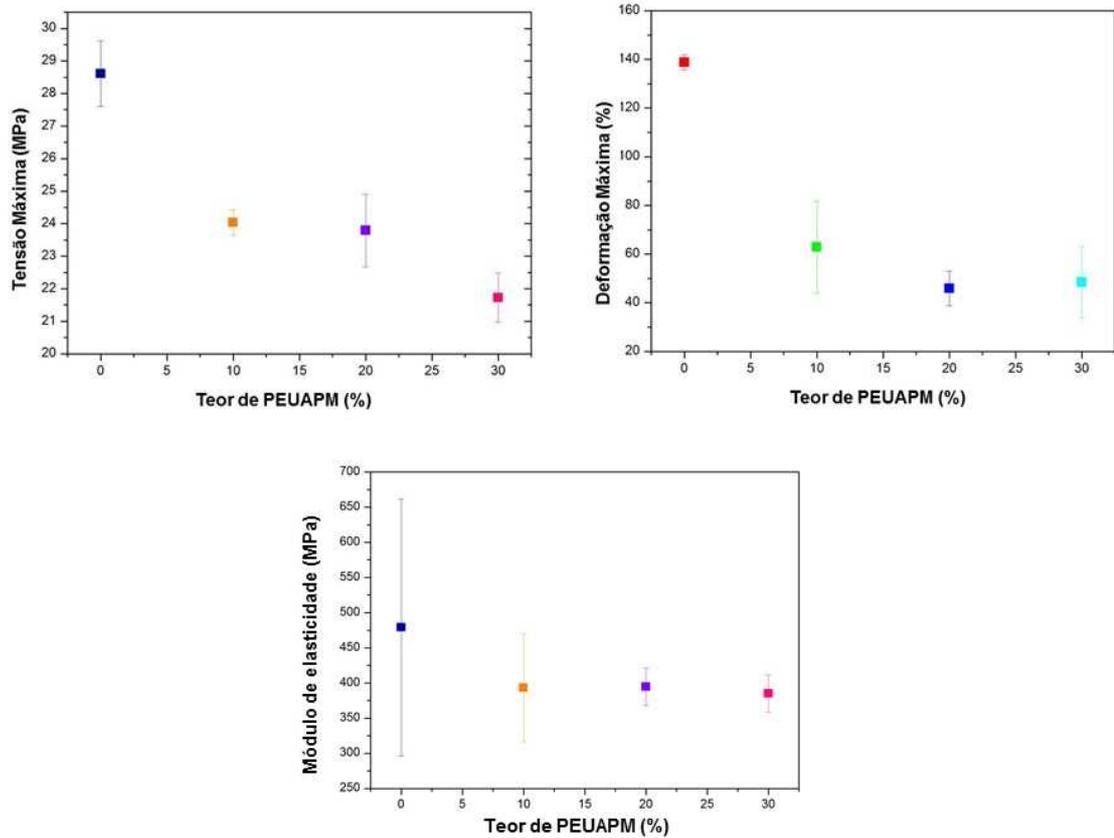
| Blenda | Tensão Máxima (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de elasticidade (MPa) |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 100/0 | 28,6 ± 1,0 | 138,8 ± 3,1 | 479,1 ± 182,7 |
| 90/10 | 24,0 ± 0,4 | 62,9 ± 18,8 | 393,2 ± 76,7 |
| 80/20 | 23,8 ± 1,1 | 45,9 ± 7,1 | 394,7 ± 26,4 |
| 70/30 | 21,7 ± 0,8 | 48,4 ± 14,8 | 384,9 ± 26,5 |

Fonte: Produzido pelo Autor.

Na Tabela 12 é observado que para o PEAD, a tensão máxima é equivalente a 28,6Mpa e para a blenda 90/10 é equivalente a 24MPa. Verifica-se que a adição de 10% de PEUAPM à matriz de PEAD provocou uma diminuição de 16% no valor da tensão máxima suportada pela blenda. Além disso, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade, se comparados aos valores apresentados pelo PEAD, também apresentaram uma queda significativa. Assim como a blenda 90/10, as blendas 80/20 e 70/30 também apresentaram valores de tensão máxima inferiores ao valor apresentado pelo PEAD. A blenda com 20% de PEUAPM exibiu tensão máxima equivalente a 23,8MPa, valor 16,8 % inferior ao valor apresentado pelo PEAD puro. Já a blenda com 30% de PEUAPM, apresentou tensão máxima equivalente a 21,7MPa, valor 24,1% menor que a tensão máxima do PEAD. Em relação ao alongamento na ruptura foi observado que todas as blendas apresentaram valores inferiores aos valores do PEAD puro. Sendo que ao comparar as blendas 90/10 e 80/20, é verificado que estas apresentam valores muito próximos, sendo que a blenda 80/20 apresentou módulo de elasticidade levemente superior ao da blenda 90/10. Vale ressaltar que esta discrepância apresentada pelos dados pode estar associada a vários fatores como, a homogeneização, dispersão e distribuição das partículas de PEUAPM ou até mesmo a diferença de dimensões entre os corpos de prova e a presença de defeitos induzidos pelo método de preparação dos corpos de prova. No entanto, ao considerar o erro, as medidas se encontram alinhadas.

A Figura 14, a seguir, ilustra os valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, com seus respectivos erros, em função do teor de PEUAPM presente na blenda.

Figura 14 -Dados do ensaio de tração. Tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em função do teor de PEUAPM.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Os resultados apresentados levam a concluir que o PEUAPM não contribuiu para o aumento da resistência à tração do PEAD. Sendo que, à medida que se aumentou o teor de PEUAPM presente nas blendas os valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade diminuiu.

Lucas et al. (2011) constataram que a adição do PEUAPM contribuiu para o aumento da resistência à tração no limite de escoamento (tensão máxima), diminuição do alongamento na ruptura e diminuição no módulo de elasticidade das blendas com até 20% de PEUAPM, sendo que para as blendas com 30% de PEUAPM o valor do módulo de elasticidade se igualou ao do PEAD puro. Jaggi et al. (2014) assim como Lucas et al. (2011) observaram um aumento no valor da tensão máxima e diminuição do alongamento na ruptura com o aumento do percentual de PEUAPM presente na blenda. No entanto, diferentemente de Lucas et al.

(2011), Jaggi et al. (2014) observaram o aumento do módulo de elasticidade para todas as concentrações de PEUAPM na blenda.

Ao comparar os resultados obtidos no presente estudo com os resultados obtidos nos estudos de Lucas et al. (2011) e Jaggi et al. (2014), é constatado algumas diferenças e semelhanças. O ponto similar apresentado pelos três estudos é o fato do alongamento na ruptura diminuir com o aumento do teor de PEUAPM presente na blenda. Os pontos distintos são o comportamento da tensão máxima e do módulo de elasticidade.

Lucas et al. (2011) e Jaggi et al. (2014) observaram o aumento da tensão máxima com o aumento do percentual de PEUAPM incorporado à blenda, em contrapartida o presente estudo observou a diminuição da tensão máxima com o aumento do percentual de PEUAPM presente na blenda. O presente estudo apontou a diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do teor de PEUAPM na blenda, já o estudo de Jaggi et al. (2014) demonstrou o aumento do módulo de elasticidade com o aumento do teor de PEUAPM na blenda.

Pode-se atribuir às diferenças apresentadas entre os estudos ao fato da metodologia de preparo das blendas ter sido distinta. Lucas et al. (2011) e Jaggi et al. (2014) realizaram a mistura do PEAD com o PEUAPM em uma extrusora dupla rosca, já o presente trabalho realizou a mistura dos polímeros em uma extrusora monorosca. Sabendo que o poder de mistura da extrusora dupla rosca é maior que o da extrusora monorosca, pode-se concluir que as blendas preparadas por Lucas et al. (2011) e Jaggi (2014) foram melhor misturadas, como consequência o PEUAPM se dispersou de maneira mais uniforme e melhor na matriz de PEAD do que nas blendas preparadas no presente estudo. Logo, a pobre mistura dos polímeros e dispersão do PEUAPM nas blendas do presente estudo fez com que o PEUAPM não contribuísse com o aumento da resistência à tração das blendas.

5.3.2 Resistência ao impacto Izod

A Tabela 13 apresenta os valores obtidos no ensaio de impacto Izod, o qual foi realizado em seis corpos de prova de cada amostra. No entanto, para a análise de dados, o resultado mais discrepante foi removido.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de impacto Izod.

| Amostra | Resistência ao Impacto Izod (KJ/m ²) |
|---------|--|
| 100/0 | 3,4 ± 0,3 |
| 90/10 | 3,8 ± 0,7 |
| 80/20 | 5,4 ± 1,2 |
| 70/30 | 9,2 ± 2,2 |

Fonte: Produzido pelo Autor.

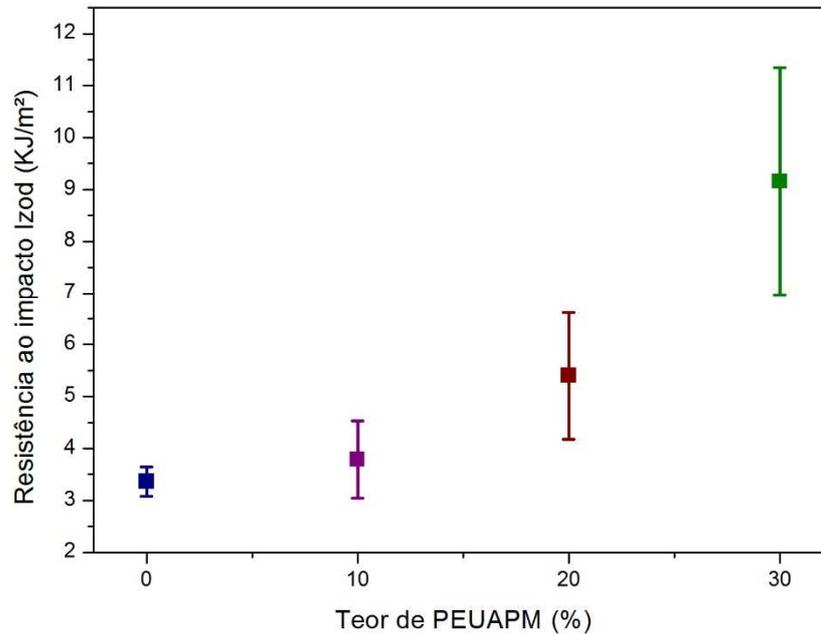
Os resultados demonstram que a adição de PEUAPM ao PEAD confere um aumento na resistência ao impacto em relação ao PEAD puro.

Com base nos dados apresentados na Tabela 13, a amostra 100/0 (PEAD puro) apresenta 3,37KJ/m² de resistência ao impacto. Ao compararmos a amostra 90/10 com o PEAD puro é constatado que a adição de 10% de PEUAPM conferiu ao material uma resistência ao impacto superior à do PEAD no valor de 3,79 KJ/m², valor 12,46% maior.

Para a amostra 80/20 (20% de PEUAPM) a resistência ao impacto encontrada foi de 5,40KJ/m², valor 60,24% superior ao da resistência ao impacto da amostra 100/0. Por fim, a amostra 70/30, com o maior teor de PEUAPM (30%), apresentou um acréscimo de 171,81% no valor da resistência ao impacto.

A Figura 15 ilustra graficamente a resistência ao impacto em função da concentração de PEUAPM nas blendas.

Figura 15 - Resistência ao impacto Izod.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Baseado nos resultados obtidos, concluímos que o aumento no valor da resistência ao impacto com a adição de PEUAPM ao PEAD foi significativo. Resultado esse, similar ao encontrado por Lucas et al. (2011) e Jaggi et al. (2014).

O aumento da resistência ao impacto pode ser atribuído à elevada tenacidade apresentada pelo PEUAPM, o qual conferiu a blenda uma maior capacidade de absorção de energia e boa resistência à propagação de trincas. Devido à distribuição uniforme do PEUAPM na matriz de PEAD e a boa interface estabelecida entre os polímeros. Jaggi et al. (2014) sugere que outro fator contribuinte para o aumento da resistência ao impacto foi o fato da incorporação do PEUAPM na matriz de PEAD ter introduzido ligações moleculares as quais atuaram como ligações cruzadas (reticulações) e aumentaram os *entanglements* presentes na blenda, aumentando assim a capacidade de absorção de energia.

Logo, pode-se afirmar que o PEUAPM contribuiu para o aumento da resistência ao impacto. Além disso, é observado que para as amostras estudadas a resistência ao impacto aumentou de maneira proporcional à quantidade de PEUAPM presente. Quanto maior o teor de PEUAPM, maior foi o valor de resistência ao impacto encontrado. Vale ressaltar que o

aumento da resistência ao impacto foi mais pronunciado nas amostras com teor de PEUAPM equivalente a 20 e 30%, a tabela abaixo (Tabela 14) demonstra esse fato.

Tabela 14 - Aumento percentual da resistência ao impacto Izod das blendas.

| Amostra | Aumento da resistência ao impacto (%) |
|----------------|--|
| 100/0 | 0 |
| 90/10 | 12,5 |
| 80/20 | 60,2 |
| 70/30 | 171,8 |

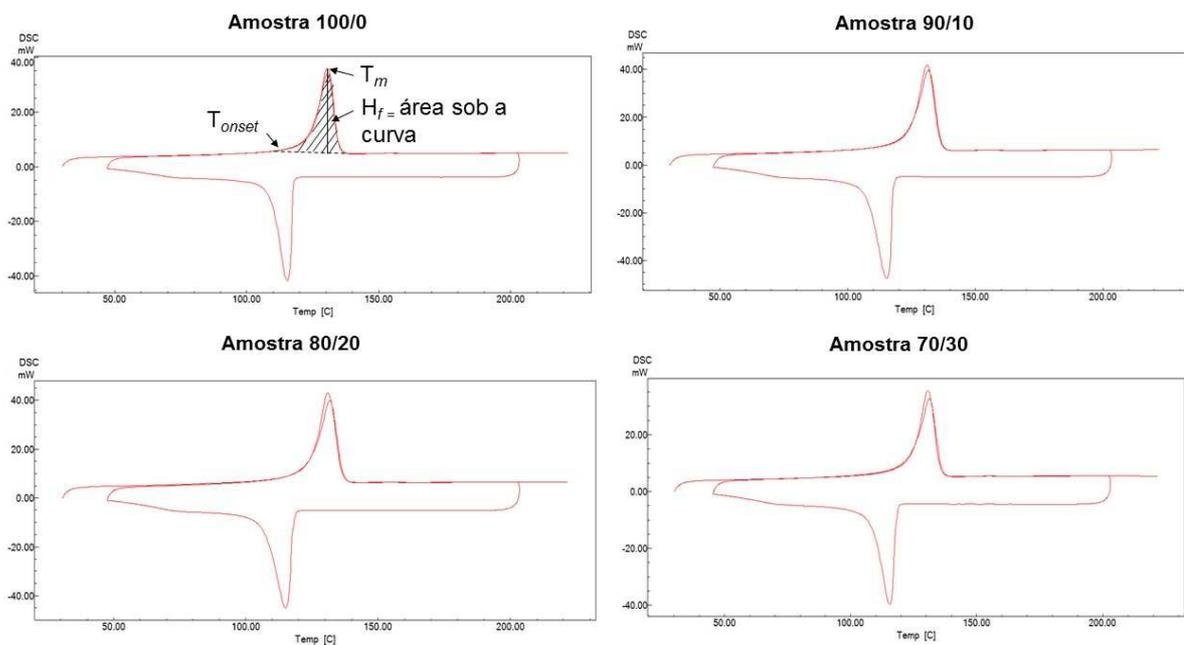
Fonte: Produzido pelo Autor.

5.4 Caracterização Térmica

5.4.1 DSC

A caracterização térmica das blendas foi realizada através do ensaio de DSC, durante o aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento. A Figura 16 apresenta as curvas de DSC obtidas no ensaio.

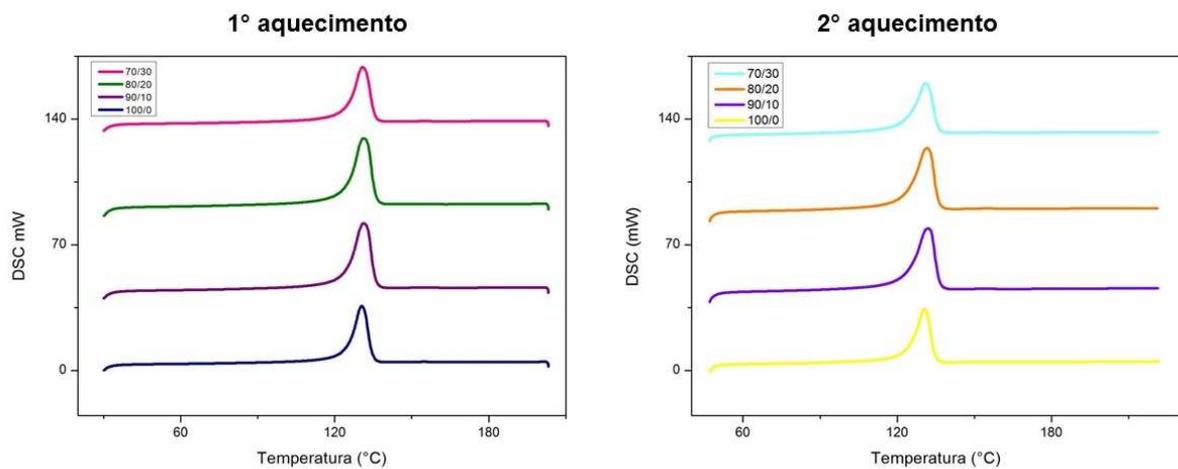
Figura 16 - Curvas do ensaio DSC.



Fonte: Produzido pelo Autor.

A partir da análise dos gráficos acima é observado que não há uma diferença significativa entre os picos do primeiro e segundo aquecimento, indicando que o processamento não alterou o comportamento de fusão das blendas. Além disso, as blendas apresentaram apenas um pico de fusão pelo fato dos polímeros constituintes das blendas possuírem temperaturas de fusão muito próximas. A Figura 17 compara os picos endotérmicos de cada amostra tanto no primeiro como no segundo aquecimento.

Figura 17 - Picos endotérmicos. Primeiro e segundo aquecimentos.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Ao compararmos os picos endotérmicos das blendas tanto no primeiro como no segundo aquecimento, é observado que à medida que o teor de PEUAPM presente na blenda aumenta, a base do pico fica levemente mais larga, indicando que houve uma pequena diferença na distribuição do tamanho dos cristalitos presentes nas blendas, com maior percentual de PEUAPM, o mesmo comportamento foi observado por (JAGGI, 2014). A maior distribuição do tamanho dos cristalitos pode estar associada à diferença de viscosidade e consequente velocidade de escoamento entre os polímeros e a taxa de nucleação dos cristalitos.

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos para as temperaturas de início da fusão (T_{onset}), temperatura do pico de fusão (T_m), entalpia de aquecimento (H_f) e percentual de cristalinidade (X_c) para o primeiro e segundo aquecimento. A Figura 16 indica os parâmetros calculados. O percentual de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 5.

Tabela 15 - Dados do ensaio DSC.

a)

| 1º Aquecimento | | | | |
|----------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| Amostras | T_{onset} (°C) | $T_{m,picos}$ (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c (%) |
| 100/0 | 125,4 | 130,6 | 189,2 | 65,8 |
| 90/10 | 125,5 | 130,9 | 173,9 | 60,5 |
| 80/20 | 126,1 | 131,0 | 165,1 | 57,5 |
| 70/30 | 125,4 | 130,6 | 188,5 | 65,6 |

Assumindo $\Delta H_f^{\circ}, PE = 287,3$ J/g

b)

| 2º Aquecimento | | | | |
|----------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| Amostras | T_{onset} (°C) | $T_{m,picos}$ (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c (%) |
| 100/0 | 125,4 | 130,6 | 187,3 | 65,2 |
| 90/10 | 125,4 | 130,9 | 177,4 | 61,7 |
| 80/20 | 126,1 | 131,0 | 163,1 | 56,8 |
| 70/30 | 125,4 | 130,6 | 184,6 | 64,3 |

Assumindo $\Delta H_f^{\circ}, PE = 287,3$ J/g

Fonte: Produzido pelo Autor.

Os dados apresentados nas tabelas acima mostram que os valores obtidos no primeiro e segundo aquecimento são muito próximos. Além disso, é verificado que não ocorreram mudanças significativas nas temperaturas de início e pico de fusão, assim como na entalpia de fusão e cristalinidade das blendas.

Ao analisar os valores de entalpia de fusão e cristalinidade de maneira mais minuciosa, é percebido que para as blendas com teor de 10 e 20% de PEUAPM os valores de entalpia de fusão e cristalinidade decrescem em relação aos valores do PEAD puro. No entanto, para as blendas com 30% de PEUAPM os valores de entalpia de fusão e cristalinidade crescem, chegando bem perto do valor apresentado pelo PEAD puro. Este aumento da cristalinidade para as amostras com 30% de PEUAPM pode estar relacionado ao local no qual a amostra para a análise foi retirada. Pode ser que a amostra tenha sido retirada em um local com pouco PEUAPM presente. Já a redução da cristalinidade das blendas 90/10 e 80/20 pode ser

atribuída a redução da taxa de nucleação devido a incorporação do PEUAPM, o qual contribuiu para a restrição da mobilidade das cadeias de PEAD devida a diferença de viscosidade entre eles (JAGGI, 2014).

6 CONCLUSÕES

Apesar da mistura dos polímeros ter sido realizada em uma extrusora monorosca, a qual possui baixo poder de mistura, e os materiais misturados estarem em formas físicas distintas (pó e grânulos) as blendas de PEAD/PEUAPM foram obtidas com sucesso. A partir do conjunto de resultados obtidos nas diversas análises realizadas podemos concluir que a blenda PEAD/PEUAPM possui caráter parcialmente miscível.

Considerando também que a extrusora monorosca utilizada no processamento não possui alimentação para pós, o método de preparação da mistura dos polímeros: condições de processamento e principalmente o procedimento de adição dos materiais ao funil de alimentação e o número de vezes que o material foi processado, foi de extrema importância para a obtenção das blendas.

A partir da caracterização das blendas foi observada a redução de algumas propriedades como, resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade. Em contrapartida, as blendas obtiveram excelentes resultados no ensaio de impacto. As blendas com 30% de PEUAPM obtiveram um acréscimo de 171,81% na resistência ao impacto. Destaca-se também a excelente compatibilidade apresentada pelas fases da blenda, a interface entre os polímeros constituintes da blenda apresentou alta resistência. E o comportamento térmico das blendas não sofreu alterações significativas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Para futuros estudos ou até mesmo continuidade do presente estudo é sugerido processar as blendas em uma extrusora monorosca mais de três vezes com o intuito de melhorar a dispersão e homogeneidade da blenda. Outras possibilidades são: a realização da mistura dos polímeros com o auxílio de um Haake antes da adição dos polímeros à extrusora e o uso de uma extrusora monorosca com alimentador de pó.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSCOLETO, A. B.; FRANCO, M.; TAVAN, M. An investigation on rheological and impact behaviour of high density and ultra high molecular weight polyethylene mixtures. **Eur. Polym. J.**1, p.97-105, 1997.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico** paratecnólogos e engenheiros. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 277p.

CIVIERO, E. **Preparação e caracterização de blendas poliméricas recicladas.** 2006. 42 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CORREA, C. A.; YAMAKAWA, R. S.; HAGE JUNIOR, E. Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. de Santa. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº 1, p.1-13, 2003.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado.** 2007. 137 f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) – Instituto militar de engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

ISLABÃO, G. I. de. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com polietileno linear de média densidade (PELMD) para rotomoldagem.** 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

ITO, E. N.; et al. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 2, p. 83-92, 2004.

JAGGI, H. S.; SATAPATHY, B. K.; RAY, A. R. Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of HDPE/UHMWPE blends. **J Polym Res**, v. 21, P. 482-495, 2014.

LUCAS, A. de. A.; et al. Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends. **Wear** v.270, p. 576-583, 2011.

MANO, E. B. **Polímeros: como materiais de engenharia.** São Paulo: Editora EDCARD Blucher, 2003.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARINI, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica.** 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.** 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização do setor elétrico.** 2007. 66 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em engenharia – PIPE, setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 2, p.129-133, 2004.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 3, p. 174-181, 2006.

SILVA, C. R da. **Propriedades mecânicas de blendas de polipropileno com polietileno de ultra alto peso molecular.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SUI, G.; et al. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 404-412, 2009.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações.** São Paulo: Artliber Editora, 2005.

XUE, Y.; et al. Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes. **Polymer Testing**, v.25, p.221-229, 2006.