



Influência do *Masterbatch* nas peças moldadas por injeção

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Tiago Alexandre Soares dos Santos

Leiria, setembro de 2023



Influência do *Masterbatch* nas peças moldadas por injeção

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

Tiago Alexandre Soares dos Santos

Projeto de Mestrado realizada sob a orientação do Professor Doutor António Mário Henriques Pereira e Professor Doutor Pedro Miguel Gonçalves Martinho, Professores da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria

Leiria, setembro de 2023

Originalidade e Direitos de Autor

O presente relatório de mestrado é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionado o Autor e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual o mesmo foi realizado, a saber, mestrado em Mestrado de Engenharia Mecânica – Produção Industrial, no ano letivo 2022/2023 da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos (se aplicável).

Agradecimentos

Ao professor Mário Pereira e ao professor Pedro Martinho por toda a ajuda, disponibilidade e incentivo na realização do trabalho.

À VIPEX, pela oportunidade e pela disponibilização de materiais e tecnologias para a produção dos objetos de ensaio.

À ESTG e ao CDRSP pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos para os ensaios realizados.

A toda a minha família, namorada e amigos que me incentivaram a nunca desistir.

Resumo

A utilização de *masterbatch* para a coloração (pigmento) das peças produzidas pelo processo de moldação por injeção, tem aumentado em larga escala nas últimas décadas. Com a sua utilização podem-se obter diversos produtos de um mesmo artigo com diferentes cores. Contudo, a utilização dos pigmentos pode apresentar condicionantes em certos processos devido ao material utilizado e/ou à geometria da peça.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do *masterbatch* nos componentes moldados por injeção. Assim o trabalho desenvolvido pretende apresentar as alterações que a adição de pigmentos no Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) provoca ao nível das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do material.

No estudo foram consideradas diferentes percentagens de pigmento no polímero e realizados diversos ensaios de caracterização de propriedades, nomeadamente, de: tração, dureza, Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), densidade e de determinação do grau de cristalinidade.

Com este estudo verificou-se um aumento da tensão máxima, da dureza, do grau de cristalinidade e da densidade do material. Assim, como conclusão dos trabalhos, pode-se verificar que as propriedades dos componentes moldados por injeção são influenciadas pela adição do *masterbatch* com maior impacto a ocorrer nos 3%.

Palavras-chave: Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), *Masterbatch*, grau de cristalinidade, moldação por injeção

Abstract

The use of masterbatch for coloring (pigment) on parts produced by the injection molding process has increased on a large scale in recent decades. Using it, can be obtained different products from the same item with different colors. However, the use of pigments may present constraints in certain processes due to the material used and/or the geometry of the part.

The objective of this work is to evaluate the influence of masterbatch on injection molded components. Therefore, the work developed aims to present the changes that the addition of pigments to Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) causes in terms of the mechanical, thermal, and morphological properties of the material.

In the study, different percentages of pigment in the polymer were considered and several property characterization tests were carried out, namely: traction, hardness, Differential Scanning Calorimetry (DSC), density and determination of the degree of crystallinity.

The study showed an increase in the ultimate tensile strength, hardness, degree of crystallinity and density of the material. Therefore, as a conclusion to the work, the properties of the injection molded components are influenced by the addition of masterbatch, with the higher impact on 3% of materbatch.

Keywords: Linear low-density polyethylene (LLDPE), Masterbatch, Crystallinity, Mechanical properties

Índice

Originalidade e Direitos de Autor	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Siglas e Acrónimos	xiii
1. Introdução	1
1.1. Objetivo do estudo	1
1.2. Metodologia.....	1
1.3. Estrutura da tese.....	2
2. Enquadramento teórico	3
2.1. Processo de moldação por injeção.....	3
2.1.1. Máquinas de injeção	3
2.1.2. Classificação das máquinas de injeção	4
2.1.3. Ciclo de moldação por injeção	5
2.1.4. Principais parâmetros de injeção	6
2.2. Defeitos em peças moldadas por injeção	8
2.3. Parâmetros com influência direta no empeno	13
2.3.1. Temperatura do molde.....	13
2.3.2. Tempo de arrefecimento	13
2.3.3. Segunda pressão e tempo de segunda pressão.....	14
2.4. Poliolefinas	14
2.4.1. Polietileno	15
2.4.2. Cristalização	20

3.	Metodologias.....	22
3.1.	Polietileno linear baixa densidade	22
3.2.	<i>O Masterbatch</i>	22
3.3.	Ensaio de tração	23
3.4.	Ensaio dureza	24
3.5.	Calorimetria diferencial de varrimento.....	26
3.6.	Ensaio de densidade	27
4.	Resultados e discussão	28
4.1.	Produção de provetes.....	28
4.1.1.	Provetes injetados	28
4.1.2.	Provetes produzidos a partir de peças de produção	30
4.2.	Ensaio de tração.....	31
4.2.1.	Ensaio realizados nas peças de produção	32
4.2.2.	Ensaio realizados nos provetes injetados	35
4.3.	Ensaio de dureza.....	42
4.4.	Ensaio de DSC.....	44
4.4.1.	Ensaio tampa natural	44
4.4.2.	Pigmento de produção.....	45
4.4.3.	Comparação LLDPE – Pigmento produção.....	46
4.4.4.	Comparação LLDPE - Pigmento alternativo	47
4.5.	Determinação do grau de cristalinidade	50
4.6.	Ensaio de densidade	52
5.	Conclusão e trabalhos futuros	55
	Bibliografia	57
	Anexos.....	59

Lista de Figuras

Figura 1 - Processo de injeção [1]	3
Figura 2 - Máquina de injeção tipo.....	4
Figura 3 - Ciclo de injeção [1].....	6
Figura 4 – Defeito típico de rebarba	9
Figura 5 - Defeito típico de peça incompleta.....	9
Figura 6 - Defeito típico de rechupe	9
Figura 7 - Defeito típico de linha de fluxo.....	10
Figura 8 - Defeito típico de efeito de jato	10
Figura 9 - Defeito típico de queimado	11
Figura 10 - Defeito típico de empeno	11
Figura 11 - Defeito típico de linha de união	12
Figura 12 - Defeito típico de raiados	12
Figura 13 - Defeito típico de dispersão de corante	13
Figura 14 - Estrutura molecular do polietileno: a) monómero, b) cadeia em zig-zag [3]	15
Figura 15 - Esquema da estrutura molecular do LDPE [3].....	16
Figura 16 - Esquema da estrutura molecular do HDPE [3]	16
Figura 17 - Esquema da estrutura molecular do LLDPE [3]	16
Figura 18 - Representação da morfologia do polietileno [4]	18
Figura 19 - Modelo da cadeia dobrada de polietileno [7]	18
Figura 20 - Exemplo das regiões cristalinas: (A) Reentrada adjacente; (B) Switchboard; (C) Nucleação intramolecular [7]	19
Figura 21 – Representação de cadeias transversais [7].....	19
Figura 22 – Nucleação heterogénea vs Nucleação homogénea [9].....	21
Figura 23 - <i>Masterbatch</i> [11].....	23
Figura 24 - Comportamento típico de materiais plásticos: a) frágil; b) dúctil; c) elastómero [13].....	24
Figura 25 – Curva Tensão-Deformação [13]	24
Figura 26 – Procedimento de ensaio DSC [16]	26
Figura 27 - Máquina de injeção (Negri Bossi – 40 t)	28

Figura 28 - Provetes injetados.....	29
Figura 29 - Dimensões provete	29
Figura 30 - a) Máquina de corte de provetes, b) Punção de corte	30
Figura 31 - Provetes produzidos a partir de peças de produção	31
Figura 32 - Ensaio de tração - Zwick 100.....	32
Figura 33 – Tensão/Deslocamento – peças de produção sem adição de pigmento	33
Figura 34 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 1% de pigmento	33
Figura 35 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 2% de pigmento	34
Figura 36 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 3% de pigmento	34
Figura 37 - Tensão/Deslocamento - sem adição de pigmento.....	36
Figura 38 - Tensão/Deslocamento - 0,5% de pigmento	36
Figura 39 - Tensão/Deslocamento - 1% de pigmento	37
Figura 40 - Tensão/Deslocamento - 2% de pigmento	37
Figura 41 - Tensão/Deslocamento - 3% de pigmento	38
Figura 42 - Tensão/Deslocamento - 4% de pigmento	38
Figura 43 - Tensão/Deslocamento - 5% de pigmento	39
Figura 44 – Variação da tensão máxima em função % de pigmento	40
Figura 45 – Variação do deslocamento em função da % de pigmento	41
Figura 46 – Variação da força máxima em função da % de pigmento.....	41
Figura 47 – Durómetro Bareiss-Prüfgaräte.....	42
Figura 48 – Variação da dureza em função da % Pigmento	43
Figura 49 - Colocação material no equipamento DSC.....	44
Figura 50 - Resultados de DSC: Natural.....	45
Figura 51 - Resultados de DSC: Pigmento de produção	46
Figura 52 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento produção.....	47
Figura 53 - Resultados de DSC: Pigmento alternativo	48
Figura 54 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento alternativo.....	49
Figura 55 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento produção, Pigmento alternativo.....	50
Figura 56 – Variação do grau de cristalinidade em função da % Pigmento.....	51
Figura 57 – Balança analítica Mettler Toledo.....	52

Figura 58 – Variação da densidade em função da % Pigmento 53

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades de diferentes polietilenos [3, 5]	17
Tabela 2 – Parâmetros de decisão sobre a variação de energia de Gibbs [4, 8]	21
Tabela 3 - Propriedades típicas do LLDPE [10]	22
Tabela 4 - Propriedades obtidas através de um ensaio DSC [16]	27
Tabela 5 - Parâmetros de injeção (provetes)	29
Tabela 6 – Resultados ensaio tração – Peças de produção.....	35
Tabela 7 – Ensaio de tração - Provetes injetados	39
Tabela 8 - Resultados ensaio dureza Shore D	43
Tabela 9 – Resultados DSC - LLDPE sem adição de pigmento	45
Tabela 10 - Resultados DSC - LLDPE com adição de pigmento de produção	46
Tabela 11 - Resultados LLDPE vs Pigmento produção	47
Tabela 12 - Resultados DSC - LLDPE com adição de pigmento alternativo	48
Tabela 13 - Resultados LLDPE vs Pigmento alternativo	49
Tabela 14 - Resultados LLDPE sem pigmento vs 3% Pigmento produção vs 3% Pigmento alternativo	50
Tabela 15 - Resultados ensaio cristalinidade	51
Tabela 16 - Resultados ensaio densidade.....	53

Lista de Siglas e Acrónimos

DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento / <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade / <i>Linear Low Density Polyethelyne</i>
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade / <i>Low Density Polyethelyne</i>
HDPE	Polietileno de Alta Densidade / <i>High Density Polyethely</i>
IPL	Instituto Politécnico de Leiria
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
CDRSP	Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado de Produto
ICI	<i>Imperial Chemical Industries</i>
LM-DEM	Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da ESTG
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>

1. Introdução

A utilização de pigmentos nas peças produzidas pelo processo de moldação por injeção, tem aumentado em larga escala nas últimas décadas. Com a sua utilização podem-se obter diversos produtos de um mesmo artigo com diferentes cores. Contudo, a utilização dos pigmentos pode apresentar condicionantes em certos processos devido ao material utilizado e/ou à geometria da peça. Este trabalho terá como base de estudo, um caso real de produção de uma peça em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) para uma embalagem de vidro. Neste produto, verifica-se que com a adição do pigmento o artigo tem tendência empenar alterando a geometria requerida. Este trabalho, no âmbito da tese de mestrado em Engenharia Mecânica - Produção Industrial, foi desenvolvido na Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG) em cooperação com a VIPEX, local onde é produzido o artigo em estudo e teve o apoio do Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado de Produto (CDRSP), onde foram realizados diversos ensaios mecânicos.

1.1. Objetivo do estudo

O objetivo principal do trabalho é avaliar as alterações das propriedades do LLDPE com a adição de pigmento.

Como objetivos específicos salientam-se:

- A análise da variação das propriedades mecânicas do material, nomeadamente a tensão máxima e a dureza;
- A análise da variação das propriedades térmicas do material, nomeadamente ao nível do ponto de fusão e de cristalização;
- A análise das alterações da estrutura do material, nomeadamente ao nível do grau de cristalinidade e da densidade.

1.2. Metodologia

Para a realização do estudo da influência da adição de pigmento nas propriedades do LLDPE foram realizados uma gama de provetes para serem ensaiados. Assim, para atingir os objetivos propostos, realizaram-se ensaios de tração, de dureza, de Calorimetria Diferencial

de Varrimento (DSC) do grau de cristalinidade e de densidade do material, analisaram-se e discutiram-se os resultados.

1.3.Estrutura da tese

Este relatório está dividido em cinco capítulos onde são tratados todos os pontos fundamentais deste estudo, a saber:

- o primeiro capítulo é um introdutório, onde se faz o enquadramento do estudo, apresentam-se os objetivos e referem-se quais as metodologias aplicadas;
- no segundo capítulo é apresentado o enquadramento teórico que inclui, para a análise dos estudos já elaborados sobre o tema, um resumo da tecnologia de moldação por injeção e algumas propriedades do material em estudo;
- os materiais utilizados no estudo, os ensaios realizados e as metodologias utilizadas durante o estudo são referidos no terceiro capítulo;
- no capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos;
- no último capítulo são apresentadas as conclusões do estudo realizado e trabalho futuros.

2. Enquadramento teórico

Neste capítulo será feito um enquadramento teórico do tema, sobre o processo produtivo utilizado no objeto de estudo e sobre o material em estudo.

2.1. Processo de moldação por injeção

O processo de moldação por injeção é o mais utilizado na produção em grande escala de peças de plástico técnicas. Apresenta-se na figura 1, uma representação deste processo com a indicação das principais etapas. Neste processo, a matéria-prima sob a forma de granulado é colocada num silo de alimentação (tremonha) que a conduz até ao cilindro de plastificação da máquina de injeção (1). Neste o material é fundido e homogeneizado com o apoio da rotação de um fuso que, depois de doseado, o injeta sob pressão para o interior do molde (2) até preencher a totalidade da cavidade que forma a moldação (peça + sistema de alimentação) (3). O material é arrefecido e a moldação é retirada do molde (3) [1,2].

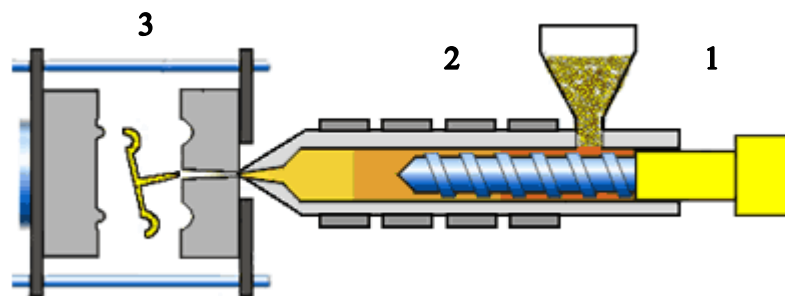


Figura 1 - Processo de injeção [1]
(adaptado de [1])

2.1.1. Máquinas de injeção

Uma máquina de injeção convencional (Figura 2) é constituída fundamentalmente por 4 unidades principais: a unidade de comando e controlo, a unidade de injeção, a unidade de potência e a unidade de fecho, que trabalhando em conjunto originam o processo de injeção [1, 2].

Deste modo, cada uma das unidades pode ser definida como:

Unidade de comando e controlo: Unidade que controla todo o processo, e que mantém a consistência do mesmo. Permite ainda a definição dos parâmetros de injeção por parte do operador [1, 2].

Unidade de injeção: Esta unidade é composta por uma tremonha (podendo ser aquecida se necessário), e quando o produto assim o exige, por um doseador de corante, por um fuso, responsável pela plastificação e homogeneização do material e também pelo transporte do mesmo, desde que o material sai da tremonha até ao bico de injeção e posterior injeção e compactação do material [1].

Unidade de fecho (4): Unidade responsável pelo movimento de abertura e fecho do molde, pelo sistema de extração e ainda pela força de fecho da máquina.

Unidade de Potência: Unidade responsável pelos movimentos da máquina de injeção, nomeadamente pelas unidades de fecho e de injeção geralmente acionada por um motor electro-hidráulico [1,2].



Figura 2 - Máquina de injeção tipo

2.1.2. Classificação das máquinas de injeção

As máquinas de injeção por norma são classificadas segundo duas tipologias: face ao seu tipo de acionamento e, dentro do seu grupo de acionamento, face à sua dimensão. Desta forma, quanto ao seu acionamento, as injetoras podem ser classificadas em mecânicas, hidráulicas, elétricas, pneumáticas e mistas. O mecanismo de acionamento mais comum é o óleo-hidráulico, porém tem as suas desvantagens, nomeadamente, o baixo rendimento energético e a dificuldade em garantir um ambiente de trabalho limpo. As injetoras de pequenas dimensões utilizam mecanismos pneumáticos, visto que não necessitam de pressões de injeção elevadas [1].

Atualmente, as versões com a combinação de hidráulica e elétrica (mista), têm evoluído a passos largos e têm marcado a sua importância, uma vez que apresentam uma maior eficiência energética, de organização, de manutenção periódica e ainda de tempo de produção. Porém, na sua maioria, apresentam um maior custo em comparação com uma máquina de injeção hidráulica com as mesmas dimensões [1].

A dimensão das injetoras é escalonada pela sua capacidade de fecho, sendo as máquinas de injeção, divididas em três grupos [1]:

- Injetoras pequenas: Menos de 1000 kN de força de fecho;
- Injetoras médias: Entre 1000 e 5000 kN de força de fecho;
- Injetoras grandes: Mais de 5000 kN de força de fecho.

2.1.3. Ciclo de moldação por injeção

O ciclo de moldação por injeção representa a diversas fases do processo de injeção, e pela sua ordem cronológica de acontecimento, como podemos observar na figura 3:

Um ciclo de moldação por injeção é constituído pelas seguintes etapas principais [1, 2]:

1. Fecho do molde
 - O molde fecha para permitir a injeção do material.
2. Injeção:
 - O fuso empurra o material para dentro da impressão (cavidade do molde), forçando-o a preencher de 95 a 98% do seu volume;
 - O ar existente na impressão é expelido através do sistema de escapes de gases maquinados no molde.
3. Compactação, também denominado de 2ª pressão
 - O fuso mantém a pressão (2ª pressão) sobre o material injetado para o interior da impressão (cavidade) para compensar a contração do material durante o seu arrefecimento e de forma a compactar a peça.

4. Arrefecimento e plastificação

- O material é arrefecido no interior do molde, onde é mantido durante um determinado período, denominado de tempo de arrefecimento, até solidificar, garantindo assim a geometria e as dimensões da peça e que esta não se deforma na etapa da extração;
- Em simultâneo ao arrefecimento da peça o fuso recua, rodando a uma velocidade constante, programável, para carregar com material para o ciclo de injeção seguinte, denominado de dosagem. A rotação do fuso garante a homogeneização do material.

5. Abertura do molde e extração da peça

- Após o período de arrefecimento do material, o molde abre e a moldação é extraída.

Depois destas etapas o molde volta a fechar e inicia-se um novo ciclo de moldação.

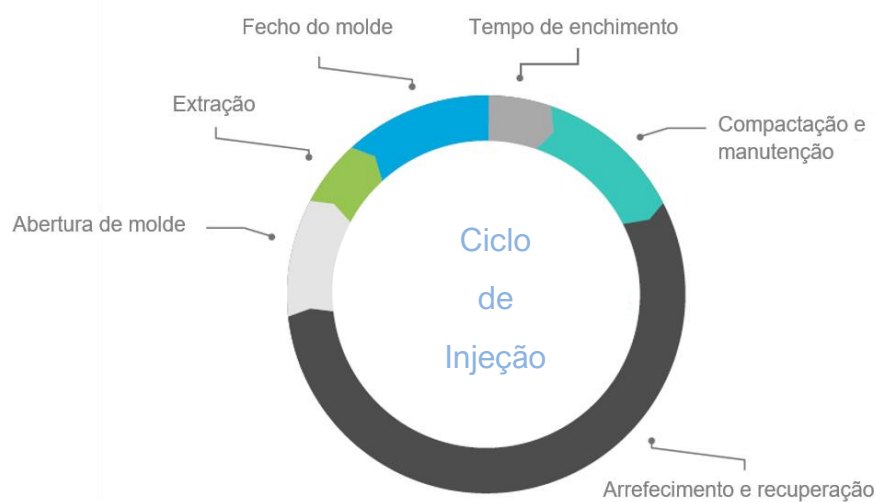


Figura 3 - Ciclo de injeção [1]
(adaptado de [1])

2.1.4. Principais parâmetros de injeção

Num processo de moldação por injeção, existem diversos parâmetros programáveis, de forma a obter as peças com as características desejadas e a otimizar o ciclo de moldação e consequentemente a aumentar a produtividade. Dentro destes parâmetros, existem as condições de processamento, que podem ser divididas em 5 grupos principais [1]:

- Pressões;
- Velocidades;

- Temperaturas;
- Quantidade/dosagem de Material;
- Tempos.

Na configuração da máquina de injeção para a produção das moldações, cada variável de processamento, ajustada pelo operador da máquina de injeção, tem uma função específica na produção das peças de plástico.

No grupo das pressões, as principais relativas ao processo de injeção são:

- **Pressão de injeção (1ª pressão):** Pressão exercida no fuso alternativo da máquina de injeção, necessária para preencher de 95 a 98% do volume da impressão.

- **Pressão de compactação (2ª pressão):** Pressão exercida num determinado período no fuso da máquina para compensar a contração do material injetado. Com o ajustamento desta variável de processamento é possível controlar alguns defeitos que podem surgir nas peças, nomeadamente rechupes, empenos, lacunas de preenchimento, etc., resultantes da contração do material.

- **Contrapressão:** Pressão exercida no fuso da máquina de injeção durante a fase de plastificação do material, que tem como função facilitar a homogeneização do material com a rotação do fuso.

No grupo das velocidades, as principais relativas ao processo de injeção são:

- **Velocidade de injeção:** É a velocidade imposta no movimento de translação do fuso alternativo da máquina de injeção, correspondendo à relação entre a quantidade de material e o tempo de injeção da peça. Quanto maior a velocidade menor o tempo de injeção.

- **Velocidade de rotação do fuso:** É a velocidade imposta no movimento de rotação do fuso responsável pela homogeneização do material.

No grupo das temperaturas, as principais relativas ao processo de injeção são:

- **Temperatura de injeção:** Temperatura definida no bico de injeção da máquina e nas bandas de aquecimento do cilindro de injeção, adequadas ao processamento do material a utilizar. A temperatura de injeção do material é considerada a temperatura efetiva do material à saída do bico de injeção da máquina.

- **Temperatura do molde:** É a temperatura definida para manter o molde a uma determinada temperatura. Para este efeito utiliza-se habitualmente equipamento acessório à máquina de injeção, nomeadamente termorreguladores.

No grupo relativo à quantidade de material, as principais relativas ao processo de injeção são:

- **Dosagem:** Quantidade de material necessário para produzir a peça com os requisitos exigidos e sem falhas.

- **Almofada:** Material remanescente na zona frontal do cilindro de injeção utilizado para compensar a contração do material na fase de compactação e para evitar o impacto do fuso no cilindro na fase de injeção.

No grupo dos tempos, os principais relativos ao processo de injeção são:

- **Tempo de injeção:** Tempo necessário para preencher a impressão até 95-98% do volume total e depende da velocidade de injeção e da quantidade de material doseada;

- **Tempo de 2ª pressão:** Tempo de atuação da 2ª pressão na fase de compactação;

- **Tempo de dosagem:** Tempo de recuo do fuso que doseia a quantidade do novo material fundido e homogeneizado necessária para a produção da moldação;

- **Tempo de arrefecimento:** Tempo de repouso do ciclo de forma a garantir o arrefecimento e a solidificação do material, para garantir que a moldação seja extraída sem deformar.

O somatório dos tempos correspondentes às fases do ciclo de moldação por injeção é designado de tempo de ciclo que corresponde à duração de um ciclo de moldação completo.

2.2. Defeitos em peças moldadas por injeção

A produção de peças pelo processo de moldação por injeção, pode originar diversos defeitos inclusivamente oriundos do próprio processo de transformação. De seguida, irão ser apresentados os defeitos mais comuns originados no processo de moldação por injeção [1].

A rebarba é um dos defeitos mais comuns do processo de moldação por injeção, este defeito é caracterizado pelo excesso de material na peça. Ocorre principalmente na(s) linha(s) de

junta do molde ou em zona(s) de ajuste de posições ou elementos moveis do molde. Na figura 4 assinala-se um exemplo deste tipo de defeito.



Figura 4 – Defeito típico de rebarba

O defeito de injeção incompleta ocorre quando existe falta de material na peça, o que dará origem a peças incompletas. A figura 5 apresenta um exemplo deste defeito.



Figura 5 - Defeito típico de peça incompleta

O rechupe é um defeito com comum neste processo produtivo, ocorrendo devido à contração do material durante o arrefecimento ou pela falta de pressão de compactação, dando origem a depressão na superfície da peça. A figura 6 apresenta um exemplo deste defeito.

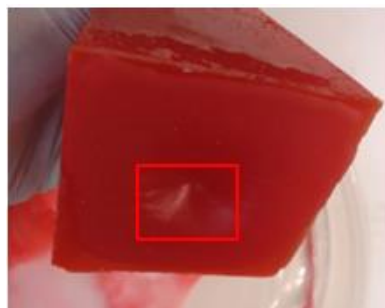


Figura 6 - Defeito típico de rechupe

Outro defeito comum no processo de moldação por injeção é as linhas de fluxo. Este defeito caracteriza-se pelo aparecimento de linhas à superfície com diferentes tonalidades, na direção de fluxo do material, conforme mostra a figura 7.



Figura 7 - Defeito típico de linha de fluxo

O efeito de jato (*Jetting*) consiste no aparecimento de uma marca ondulada junto ao ponto de injeção da peça, causada habitualmente pela elevada velocidade de injeção nessa zona. A figura 8 apresenta um exemplo deste defeito.



Figura 8 - Defeito típico de efeito de jato

O defeito de “queimados” caracterizado pelo aparecimento de zonas pretas, acastanhadas ou esbranquiçadas na peça. Se o mesmo ocorrer nas zonas finais de enchimento, a causa mais provável é a falta de libertação dos gases nestas zonas, tipicamente por aprisionamento de ar, mas também pode ocorrer pelo facto do material atingir elevadas temperaturas. Na figura 9 está representado um exemplo deste defeito.

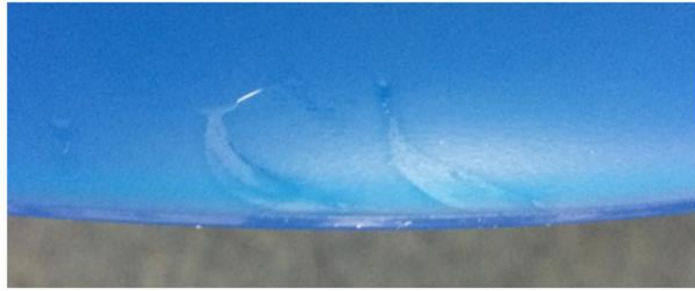


Figura 9 - Defeito típico de queimado

O empeno é um defeito caracterizado pela distorção da peça relativamente à geometria requerida. Ocorre sobretudo durante o arrefecimento da peça, tanto no período de arrefecimento do molde como após a extração da peça. Na figura 10 está representado um exemplo deste defeito.



Figura 10 - Defeito típico de empeno

A linha de união resulta da união de duas frentes de enchimento. É tipicamente um defeito visível, como mostra a figura 11, provocando, geralmente, enfraquecimento naquela região da peça.

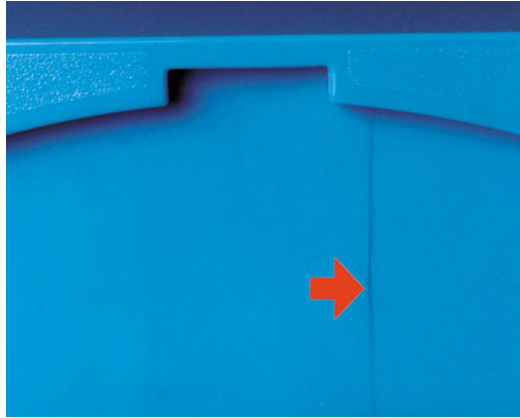


Figura 11 - Defeito típico de linha de união

Os raiados é um defeito comum deste processo. Este defeito é representado por várias linhas brancas ao longo da peça. É um tipo de defeito que na maioria das vezes indica falta de secagem (estufagem) do material ou estufagem insuficiente. A figura 12, apresenta um exemplo deste defeito.

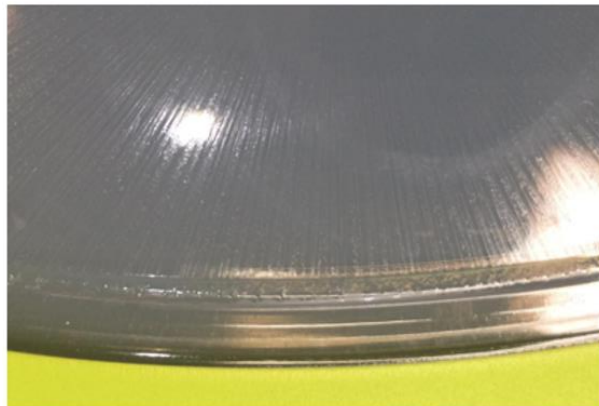


Figura 12 - Defeito típico de raiados

A dispersão de corante reflete-se nas peças injetadas pelas tonalidades diferentes (Figura 13), usualmente mais escuras, e ocorre quando a mistura no polímero não é uniforme, não há homogeneização, ou quando o corante não funde totalmente ficando uma maior concentração nessas áreas.

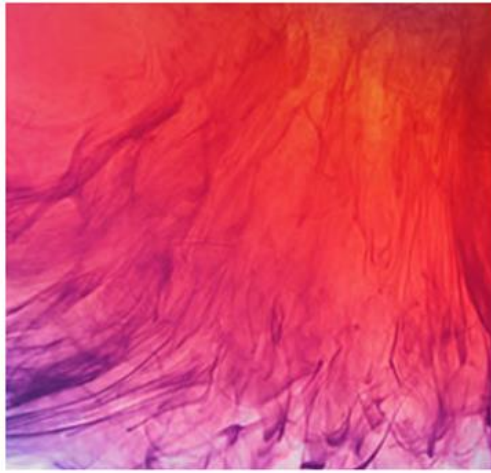


Figura 13 - Defeito típico de dispersão de corante

2.3. Parâmetros com influência direta no empeno

No capítulo seguinte serão abordados os parâmetros de injeção com maior influência no empeno em peças moldadas por injeção, que é o defeito que ocorre com maior frequência no caso de estudo.

2.3.1. Temperatura do molde

A temperatura do molde é uma das condições de processamento que tem uma influência direta no empeno das peças moldadas por injeção, uma vez que a não uniformidade na distribuição da temperatura na superfície moldante do molde fará com que exista diferente arrefecimento da peça nas diversas zonas, o que conseqüentemente promove diferenciais de contração da peça levando ao empeno na peça.

Porém, existem situações onde a utilização de temperaturas diferentes no molde é benéfica para o processo. Por exemplo, uma situação em que a peça tenha um empeno natural devido a sua geometria, é possível utilizar esta metodologia para contrariar esse empeno e assim manter a peça dentro das especificações, uma vez que a geometria da peça influencia também o empeno da peça.

2.3.2. Tempo de arrefecimento

O tempo de arrefecimento é uma condição que também tem influência direta no empeno das peças. Quanto maior for o tempo de arrefecimento mais arrefecerá a peça confinada á

geometria do molde e menor será a sua contração fora do molde. Mas nem sempre o aumento do tempo de arrefecimento das peças é a solução para evitar o empeno, nomeadamente:

- Tempo de arrefecimento em excesso poderá criar tensões internas nas peças e fazer com que estas empenem após a saída da peça do molde e posterior arrefecimento livre (sem a condicionante da geometria do molde);
- Ao nível do processo, o maior tempo de arrefecimento, de uma forma geral, conduz a um maior tempo de ciclo, resultando num aumento do custo produtivo da peça.

2.3.3. Segunda pressão e tempo de segunda pressão

Estes parâmetros também apresentam uma influência direta o empeno das peças, embora que seja menos significativo que os anteriores. Uma vez que o excesso de ambos, resultará num aumento das tensões internas no material.

2.4. Poliolefinas

Atualmente, uma grande proporção da indústria está ligada a transformação e processamento de polímeros termoplásticos. Na vasta gama de polímeros existentes, é possível salientar uma elevada utilização de poliolefinas (inclui polietilenos e polipropilenos), devido as suas características, tais como:

- Baixo custo;
- Facilidade de processamento;
- Resistência química de excelência;
- Não absorve humidade do ar;
- Excelente isolamento elétrico.

As principais utilizações das poliolefinas são para embalagens e recipientes para a área alimentar, porém, também são utilizados para eletrodomésticos e produtos da área automóvel entre outros, sendo a sua maioria produzido por moldação por injeção [3].

De acordo com a finalidade de cada produto, podem ser adicionados aditivos de forma a conferir características específicas às peças, nomeadamente:

- Cor;
- Evitar a degradação do material durante o processamento;
- Diminuir o atrito do material no fuso da máquina;

- Retardadores de chama;
- Aumentar a resistência mecânica do material;
- Alterar a dureza do material;
- Agentes de expansão;
- Nucleantes.

Um dos aditivos mais utilizados são os corantes ou pigmentos, que servem para dar cor ao material. Com este aditivo é possível produzir peças com diferentes cores e assim oferecer diferentes escolhas ao consumidor [3].

2.4.1. Polietileno

A poliolefina utilizada no caso de estudo foi o polietileno. Este material foi sintetizado pela primeira vez em 1898 pelo químico alemão, Hans Von Pechmann, porém, apenas foi desenvolvido mais tarde em 1933 na empresa *Imperial Chemical Industries (ICI)*, por Reginald Gibson e Eric Fawcett dando origem ao polietileno como o conhecemos atualmente [3].

A nível molecular a cadeia de polietileno parte de monómeros de etileno, figura 14 a), em que o grau de polimerização da cadeia pode variar de 100 a 250000 dependendo do tipo de polietileno, formando uma cadeia em zig-zag, figura 14 b) [3].

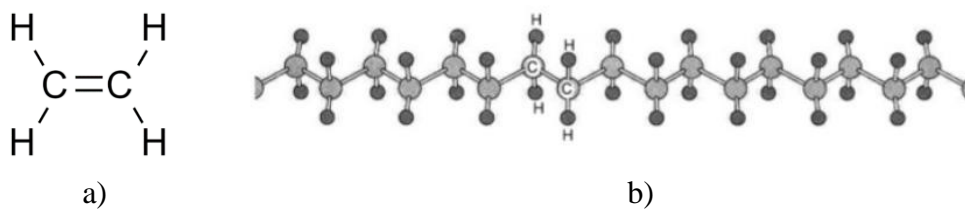


Figura 14 - Estrutura molecular do polietileno: a) monómero, b) cadeia em zig-zag [3]

Os diferentes tipos de polietilenos foram desenvolvidos a partir da utilização de diferentes rácios de ramificação da cadeia molecular e catalisadores utilizados. Desta forma, o polietileno de baixa densidade (LDPE) foi o primeiro polietileno de cadeia molecular ramificada (Figura 15) disponível no mercado, em 1940. Mais tarde, em 1954, foi desenvolvido o polietileno de alta densidade (HDPE), através de um processo a baixa temperatura e pressão e adição de um catalisador heterogéneo (Figura 16) [3, 4].

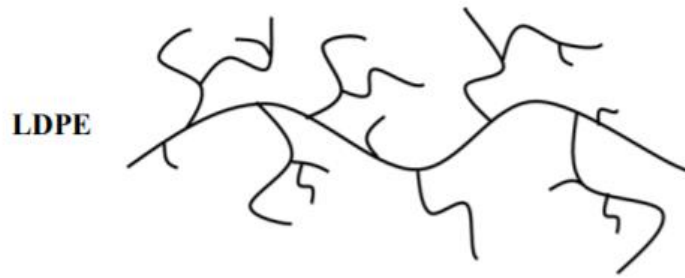


Figura 15 - Esquema da estrutura molecular do LDPE [3]



Figura 16 - Esquema da estrutura molecular do HDPE [3]

No final de 1970, foi desenvolvido o polietileno linear de baixa densidade (Figura 17), que apresentava tanto propriedades como estrutura entre o LDPE e o HDPE [3].



Figura 17 - Esquema da estrutura molecular do LLDPE [3]

O LDPE apresenta tanto ramificações curtas, como ramificações longas, enquanto o HDPE apresenta principalmente uma cadeia linear. O LLDPE apresenta uma cadeia apenas com ramificações curtas [3].

Esta diferença nas cadeias moleculares dos diferentes polietilenos, irá ter influência direta o grau de cristalinidade, na temperatura de fusão e ainda nas propriedades mecânicas de cada polietileno. As ramificações são medidas pela quantidade de metil (CH₃) por cada 1000 átomos de carbono. Na tabela 1 podemos observar as diferenças entre os 3 tipos de polietilenos [3].

Tabela 1 - Propriedades de diferentes polietilenos [3, 5]

Polímero	Processo de polimerização	Monômero	CH ₃ / 1000 átomos de carbono	Densidade (g/cm ³)	Grau de cristalinidade (%)	Temperatura de Fusão (°C)
LDPE	Polimerização de radicais livres em alta pressão	Etileno	[28;69]	[0,91;0,93]	[45;60]	110
LLDPE	Polimerização a baixa pressão com um catalizante de metaloceno	Etileno com comonômero de α -olefinas	[8;25]	[0,90;0,95]	[50;55]	124
HDPE	Polimerização a baixa pressão com Ziegler-Natta ou catalizador de óxidos de metal	Etileno	[0,5;6]	≥ 96	[60;80]	[130;135]

Em termos de produção, os filmes para embalagens representam a maior percentagem de utilização do polietileno, seguido do processo de moldação por injeção. Nos filmes o polietileno mais utilizado é o LDPE devido a sua transparência e flexibilidade, porém, têm vindo a ser substituído pelo LLDPE, devido ao seu custo de produção inferior e melhoria das propriedades mecânicas, tais como, tensão de cedência, impacto, extensibilidade com densidade equivalente [3, 4].

Em todos os materiais existe uma estrutura unitária, no caso do polietileno essa estrutura unitária é a molécula de etileno. Essa mesma estrutura unitária pode ser repetida em 3 dimensões, formando assim cadeias que dão origem à estrutura cristalina do material [4]. O nível de compactação das cadeias estruturais do polietileno permite a atuação das forças de Van der Waals fornecendo um aumento de estabilidade às cristalites [6].

Uma vez que o polietileno não é 100% cristalino, irão existir áreas onde as cadeias não se encontram dispostas na célula unitária, ou seja, irão existir áreas cristalinas (estrutura molecular ordenada) e áreas amorfas (não existe nenhuma ordenação nem orientação das cadeias). O rácio de área cristalina em função da área amorfa advém de características como o número e comprimento das ramificações e do processo de cristalização [4]. Desta forma podemos observar 2 tipos de regiões nas cadeias de polietileno como mostra a figura 18.

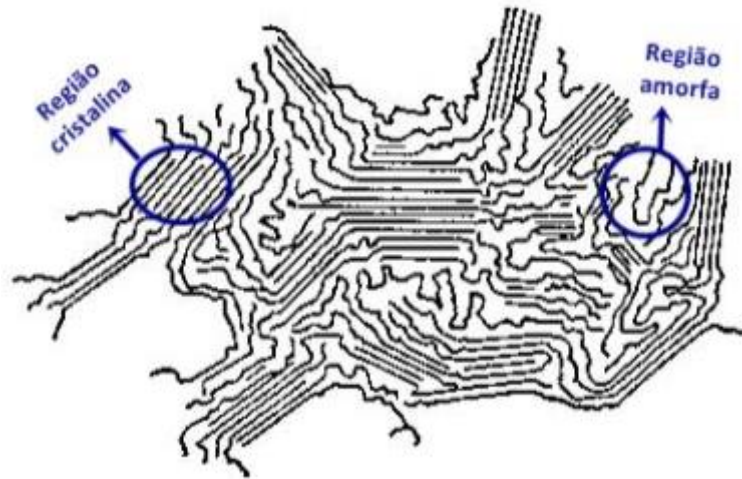


Figura 18 - Representação da morfologia do polietileno [4]

Através da análise de cristais simples de polietileno, foi descoberto o modelo de cadeia dobrada, que consistia na organização da cadeia em formato de lamelas regulares com aproximadamente 10 nm de espessura, em que a direção de formação da cadeia é perpendicular à superfície lamelar (Figura 19) [7].

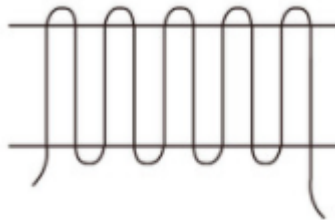


Figura 19 - Modelo da cadeia dobrada de polietileno [7]

Na organização do modelo descrito acima, diferentes trajetórias podem acontecer uma vez que o polietileno apresenta regiões amorfas, podendo as zonas cristalinas ser classificadas da seguinte forma [7]:

- A – Reentrada Adjacente;
- B – *Switchboard*;
- C – Nucleação Intramolecular.

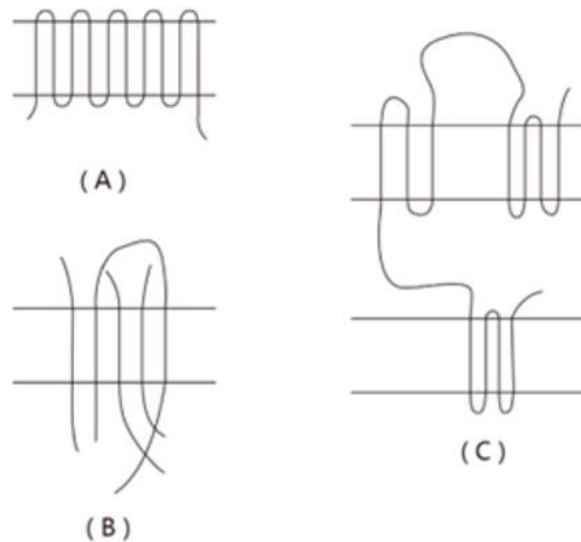


Figura 20 - Exemplo das regiões cristalinas: (A) Reentrada adjacente; (B) Switchboard; (C) Nucleação intramolecular [7]

A estrutura de cadeia dobrada presente nos cristais individuais está também presente na amostra de polietileno em que cada cadeia cristalina se encontra separada por uma cadeia amorfa, sendo a camada amorfa a fazer a ligação entre as camadas cristalinas, como demonstra a figura 20. As camadas parcialmente ordenadas, ou seja, a zona entre a camada cristalina e a camada amorfa, são um assunto que continua sobre estudo, na tentativa de compreender qual a relevância dessa camada nas propriedades do material [5].

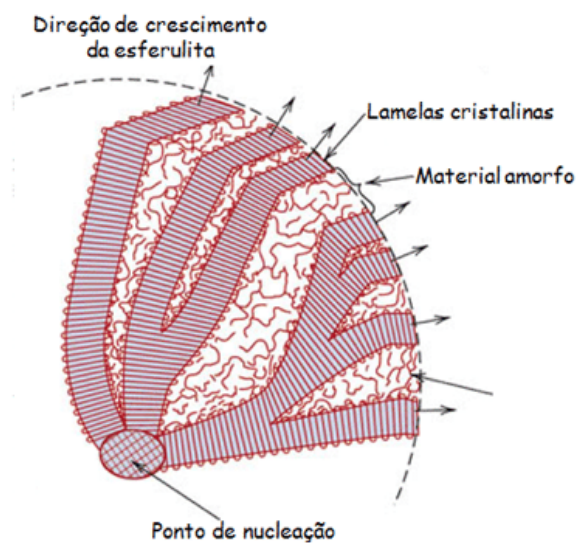


Figura 21 – Representação de cadeias transversais [7]

Na disposição presente na imagem anterior (Figura 21) as cadeias cristalinas mantêm-se orientadas transversalmente à espessura das mesmas, tal como no cristal individual. Aqui podemos observar uma diferença entre os diversos polietilenos, uma vez que, a espessura de camada do polietileno de alta densidade é superior à espessura de camada apresentada quer pelo polietileno linear de baixa densidade, quer pelo polietileno de baixa densidade [4].

2.4.2. Cristalização

O processo de cristalização e de formação das cristalites, tem influência direta na estrutura cristalina descrita na secção anterior, mais concretamente, no rácio de área cristalina em função da área amorfa. Este processo representa a passagem do estado fundido amorfo para o estado sólido (semi-cristalino). Esta transição é descrita pela equação 1 [4]:

$$\Delta G = (H_{\text{Cristalização}} - H_{\text{Fusão}}) - T(S_{\text{Cristalização}} - S_{\text{Fusão}}) = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

onde:

ΔG - Variação de energia de Gibbs;

ΔH – Variação da entalpia;

ΔS – Variação da entropia;

$H_{\text{Cristalização}}$ – Entalpia de cristalização;

$H_{\text{Fusão}}$ – Entalpia de fusão;

$S_{\text{Cristalização}}$ – Entropia de cristalização;

$S_{\text{Fusão}}$ – Entropia de fusão;

T – Temperatura.

Esta equação representa a variação da energia livre de Gibbs, que no caso da cristalização, a variação de energia tem de ser negativa para que o processo seja termodinamicamente favorável, ou seja, para que seja em função da temperatura e não imposto pela alteração de outro parâmetro, como por exemplo a pressão. A ordenação da estrutura no processo de cristalização tem como output entropia negativa (S), que é compensada pela entalpia negativa (H), obtendo-se assim uma variação de energia de Gibbs favorável [4, 8].

- H – Variação de energia a pressão constante;
- T – Temperatura;
- S – Variação de energia em função do estado de liberdade das partículas.

Assim o resultado da variação de energia de Gibbs (equação 1) pode ser expresso pela seguinte tabela resumida, tabela 2:

Tabela 2 – Parâmetros de decisão sobre a variação de energia de Gibbs [4, 8]

$\Delta G = 0$	Sistema atingiu equilíbrio dinâmico
$\Delta G =$ Positiva	A reação ocorre a favor dos reagentes
$\Delta G =$ Negativa	Segue para o estado de equilíbrio

No processo de cristalização existem 2 etapas distintas, a nucleação e o crescimento de cristal. A etapa de nucleação pode ocorrer por duas formas [4, 9]:

- Nucleação homogênea;
- Nucleação heterogênea.

A nucleação homogênea caracteriza-se por à medida que a temperatura do polímero diminui, os núcleos são formados de forma imediata no fundido. A nucleação heterogênea caracteriza-se por a nucleação ter origem em corpos estranhos (impurezas) existentes no fundido. A figura 22 ilustra o descrito acima [4, 9]

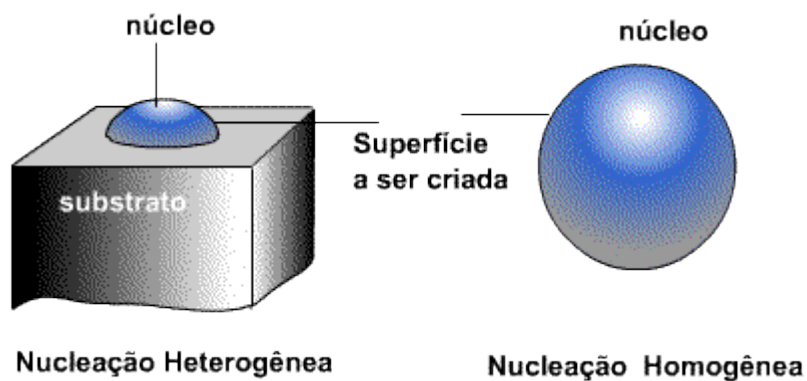


Figura 22 – Nucleação heterogênea vs Nucleação homogênea [9]

3. Metodologias

Neste capítulo serão abordados os materiais e as metodologias utilizadas na realização dos ensaios elaborados no objeto de estudo.

3.1. Polietileno linear baixa densidade

O polietileno linear de baixa densidade é a base do estudo efetuado, estando presente em todos os ensaios realizados. Este material tem como principais características, elevada resistência à tração e ao impacto, em comparação aos restantes polietilenos, elevada elasticidade e flexibilidade e baixo custo produtivo, alta resistência química e ser atóxico. Este polietileno apresenta dois tipos de aplicações, por um lado, aplicações flexíveis (processo de extrusão) como por exemplo, embalagens, filmes, revestimento de cabos elétricos, tubos flexíveis, por outro lado, aplicações rígidas (processo de injeção) como por exemplo, tampas, recipientes, tubos rígidos, entre outros. Na Tabela 3, são representadas a *datasheet* do polietileno utilizado, apresentando as principais propriedades do mesmo [10]. No anexo A, apresenta-se a *datasheet* do polietileno utilizado.

Tabela 3 - Propriedades típicas do LLDPE [10]

Tipo de material:	Semi-cristalino
Tensão de cedência:	13,0 MPa
Tensão rotura:	12,4 MPa
Dureza:	55 shore D
Densidade:	0,926 g/cm ³

3.2. O *Masterbatch*

Como referido anteriormente, na indústria de transformação termoplásticos a utilização de *masterbatch* (Figura 23) para diferentes colorações do mesmo artigo tem sido fundamental. Uma vez que, com a sua utilização, existe uma elevada variedade do mesmo artigo disponível para o consumidor final o que possibilita um crescimento rentabilidade do produto. O *masterbatch* representa um concentrado de pigmento que é introduzido no

processo produtivo, na grande maioria dos casos entre 1% a 5% do peso da moldação completa [11, 12].



Figura 23 - *Masterbatch* [11]

Na escolha e concessão do *masterbatch* é necessário ter em atenção:

- Tipo de polímero (amorfo ou semicristalino);
- Índice de fluidez;
- Tonalidade natural do material;
- Temperatura de processamento;
- Tempo de residência na camara (fuso).

3.3. Ensaio de tração

O ensaio de tração tem como objetivo a determinação de propriedades mecânicas de um material, tais como a tensão de cedência (σ_c), tensão de rotura (σ_R), tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), modulo de elasticidade longitudinal (E) [13].

Este ensaio consiste na aplicação direta de uma carga longitudinal, com velocidade constante, sobre o eixo vertical de um provete (carga uniaxial), e em simultâneo à aplicação da carga, é medido o alongamento do provete, através do deslocamento da máquina, obtendo-se assim uma relação entre a carga aplicada no provete e o alongamento do mesmo [13, 14].

Dependendo das características do material a ensaiar, obtêm-se diferentes curvas de tensão-deformação, como se exemplifica na figura 24.

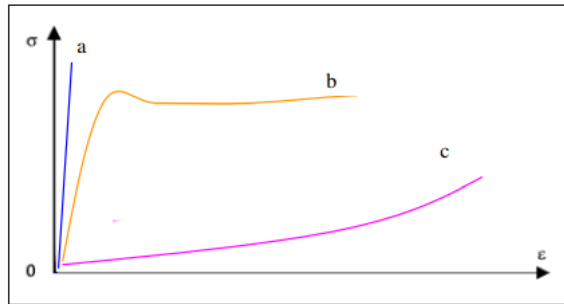


Figura 24 - Comportamento típico de materiais plásticos: a) frágil; b) dúctil; c) elastômero [13]

A figura 25 representa a curva de tensão-deformação do comportamento tipo b) da figura 24 com maior detalhe. Neste gráfico é possível observar dois comportamentos do material distintos: na primeira parte da curva o regime elástico em que não existe deformação permanente do material, ou seja, o polímero recupera as formas e dimensões iniciais, quando ausente de carga. Na segunda parte da curva observa-se o regime plástico em que existe deformação permanente.

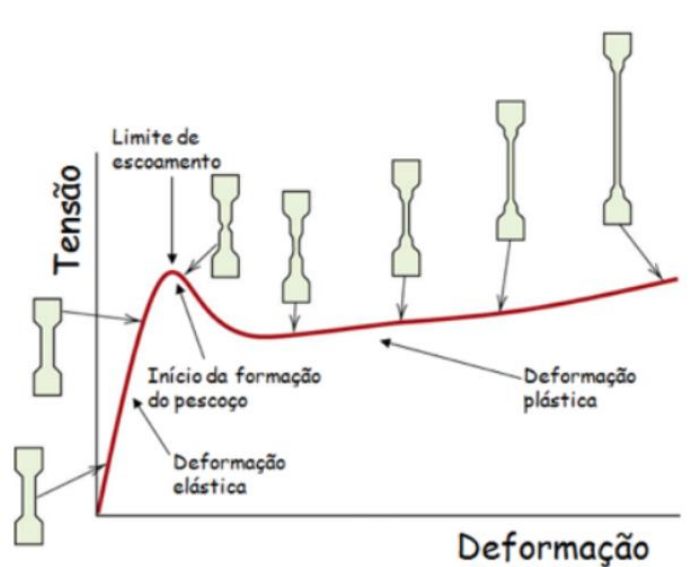


Figura 25 – Curva Tensão-Deformação [13]

3.4. Ensaio dureza

A dureza é uma das principais propriedades de um material e, representa a capacidade de um material resistir à deformação plástica (deformação permanente) por penetração. Esta resistência a deformação está diretamente relacionada com a morfologia do material, ou seja,

com a ligação das cadeias moleculares do material. Através deste ensaio conseguimos conhecer diversas características do material de estudo, nomeadamente [15]:

- Resistência ao desgaste;
- Resistência mecânica;
- Controle de qualidade de tratamentos térmicos;
- Controle de qualidade em processos de conformação plástica e em processos de ligação.

Diversas indústrias utilizam este método para classificação de materiais e certificação de qualidade dos mesmos, sobretudo no controlo de especificações da matéria-prima, como por exemplos [15]:

- Componentes mecânicos;
- Tratamentos superficiais;
- Vidros;
- Laminados.

O ensaio de dureza apresenta 2 vantagens fundamentais, a rapidez de execução e o baixo custo de equipamento necessário. Assim, estes ensaios podem ser executados segundo 3 métodos de medição [15]:

- Risco (Mohs);
- Ressalto (Shore);
- Penetração (Brinell, Vickers, Rockwell).

O método de medição a utilizar depende do material a ensaiar. Em que cada um deles está definido em escalas em função da carga e da geometria do endentado [15].

Este ensaio é descrito pela aplicação de uma pressão com a ponta de penetração no material de ensaio, fazendo assim uma marca na peça. A medida de dureza é função das propriedades da marca feita na peça e da carga utilizada em cada método de ensaio utilizado. Neste estudo apenas será utilizado o método de ressalto (Dureza Shore D), uma vez que o objeto de estudo é um polímero [15].

Para materiais com menores durezas, como por exemplo os polímeros e os elastómeros, o método utilizado é o método de resalto, que se define por um impacto de um endentado na superfície da peça. A energia de impacto é utilizada para medida de dureza [15].

3.5. Calorimetria diferencial de varrimento

A análise DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, também conhecida por Calorimetria Diferencial de Varrimento, tem como essência a medição da temperatura e do fluxo de calor durante as alterações de estado do material, em função da temperatura e do tempo. Esta medição permite analisar qualitativa e quantitativamente as mudanças de estado do material.

Para esta análise, é colocado o material de estudo num cadinho, deixando um segundo cadinho vazio para ser utilizado como referência do ensaio. De seguida ambos os cadinhos são aquecidos e arrefecidos a uma taxa controlada, registrando as diferenças de entrada de calor entre a amostra e o cadinho de referência (Figura 26) [16].

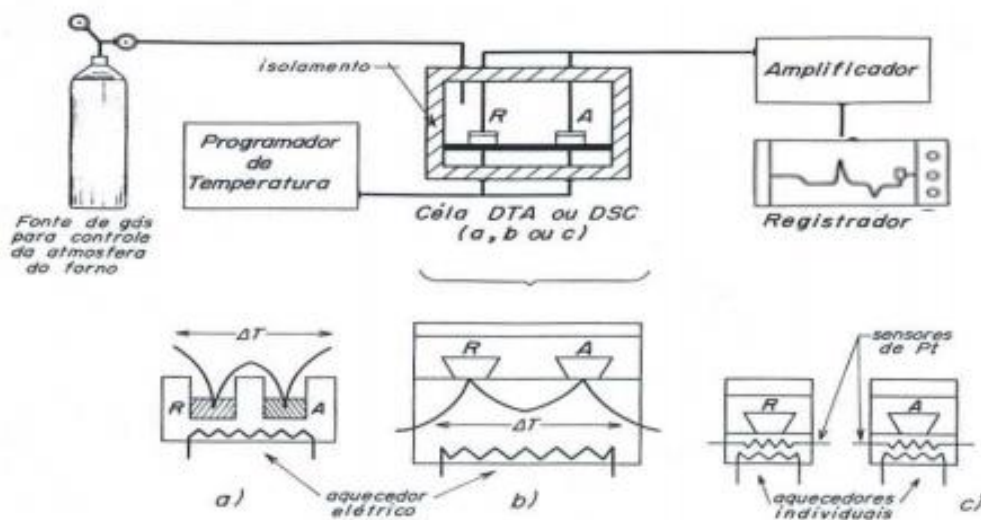


Figura 26 – Procedimento de ensaio DSC [16]

O DSC é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de polímeros, na sua identificação e caracterização, que possibilita obter várias informações sobre um polímero, como podemos verificar na tabela 4 [16].

Tabela 4 - Propriedades obtidas através de um ensaio DSC [16]

Temperatura de transição vítrea (Tg)	Calor de fusão e de reação
Temperatura de fusão TM	Capacidade calorífica (Cp)
Temperatura de ebulição (Te)	Estabilidade térmica e oxidativa
Temperatura (Tk) e tempo de cristalização	Grau de reticulação
Grau de cristalinidade	Cinética de reações

3.6. Ensaio de densidade

Na ciência dos polímeros não existe um valor específico para a densidade de cada um dos tipos de polímeros, isto devesse ao facto de o processo de polimerização originar cadeias formadas aleatoriamente, e assim, a morfologia do mesmo ser uma mistura de cadeias de diferentes comprimentos. Por esse motivo, é comum a folha de características do material apresentar um intervalo de valores para a densidade e não um valor específico.

A determinação da massa volúmica pode ser realizada através de um ensaio que consiste na medição da massa de uma amostra de material ao ar e de seguida a massa da mesma amostra submersa em água destilada. Com estas medições determina-se a massa volúmica pela equação 2.

$$\rho_{amostra} = \frac{m_1}{(m_1 - m_2)} * \rho_{H_2O} \quad (2)$$

onde:

$\rho_{amostra}$ – massa volúmica da amostra;

m_1 – massa da amostra ao ar;

m_2 – massa da amostra submersa em água destilada;

ρ_{H_2O} – massa volúmica da água à temperatura de ensaio.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os testes realizados ao objeto de estudo, assim como os seus resultados.

4.1. Produção de provetes

Os provetes para a realização dos ensaios aos materiais foram preparados de duas formas: a primeira a partir das tampas injetadas na empresa e a segunda seguindo o sistema de normalização na produção dos provetes, neste caso pelo processo de moldação por injeção. Os provetes foram produzidos com diferentes teores de corante (*masterbatch*) com o objetivo de avaliar o efeito deste no comportamento das peças de plástico.

4.1.1. Provetes injetados

Na injeção dos provetes (Figura 28) foi utilizado uma máquina de injeção Negri Bossi de 40t (Figura 27), com o molde de injeção de provetes disponível no CDRSP.



Figura 27 - Máquina de injeção (Negri Bossi – 40 t)

Foram injetados provetes com diferentes percentagens de pigmento (0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%)

Na tabela seguinte, tabela 5, estão representados os parâmetros de injeção utilizados na produção dos provetes. Estes parâmetros foram o mais aproximado possível aos parâmetros de produção da peça em estudo.



Figura 28 - Provetes injetados

Tabela 5 - Parâmetros de injeção (provetes)

Parâmetros Injeção	Valor	Unidades
Temperatura Fuso	200/200/195/190	°C
Pressão de Injeção	60	bar
Velocidade Injeção	30	mm/s
Ponto Comutação	12	mm
Pós-pressão	15	bar
Tempo Pós-pressão	2	s
Dosagem	80	mm
Velocidade de Dosagem	250	r.p.m.
Contra-pressão	5	bar
Tempo Arrefecimento	9	s
Tempo Ciclo	18	s
Força de Fecho	40	t

As dimensões dos provetes produzidos são as apresentadas na figura 29, seguindo a norma EN ISO 527-2:2012 [17].

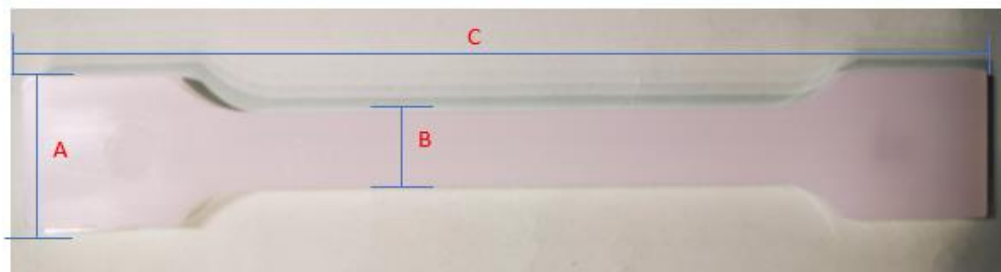


Figura 29 - Dimensões provete

As dimensões principais dos provetes são as seguintes:

- largura na zona de amarração, A: 20 mm
- largura na zona útil de ensaio, B: 10 mm
- comprimento total do provete, C: 150 mm
- espessura do provete: 4 mm

4.1.2. Provetes produzidos a partir de peças de produção

Com o objetivo de realizar ensaios com as condições o mais próximo possível das reais de utilização das tampas, os provetes (Figura 31) foram obtidos a partir das próprias peças com a utilização do punção representado na figura 30. Desta forma, foram cortadas 5 amostras de cada uma das diferentes percentagens de corantes injetadas nas tampas (0%, 1%, 2% e 3%).



a)



b)

Figura 30 - a) Máquina de corte de provetes, b) Punção de corte



Figura 31 - Provetes produzidos a partir de peças de produção

4.2. Ensaio de tração

De forma a conhecer o efeito da adição do *masterbatch* nas peças foram realizados ensaios a provetes com diferentes percentagens, conforme mencionadas anteriormente. Estes ensaios foram desenvolvidos primariamente em provetes elaborados a partir das peças de produção e posteriormente nos provetes injetados de forma a certificar os primeiros e ainda elaborar uma maior variedade de percentagens de *masterbatch*.

O ensaio de tração foi elaborado numa máquina de ensaios universais Zwick100 com uma célula de carga de 10kN, que está instalada no laboratório de ensaios de materiais (LM-DEM), do Departamento de Engenharia Mecânica, na ESTG (figura 32), segundo a norma EN ISO 527-1:2019 [18].

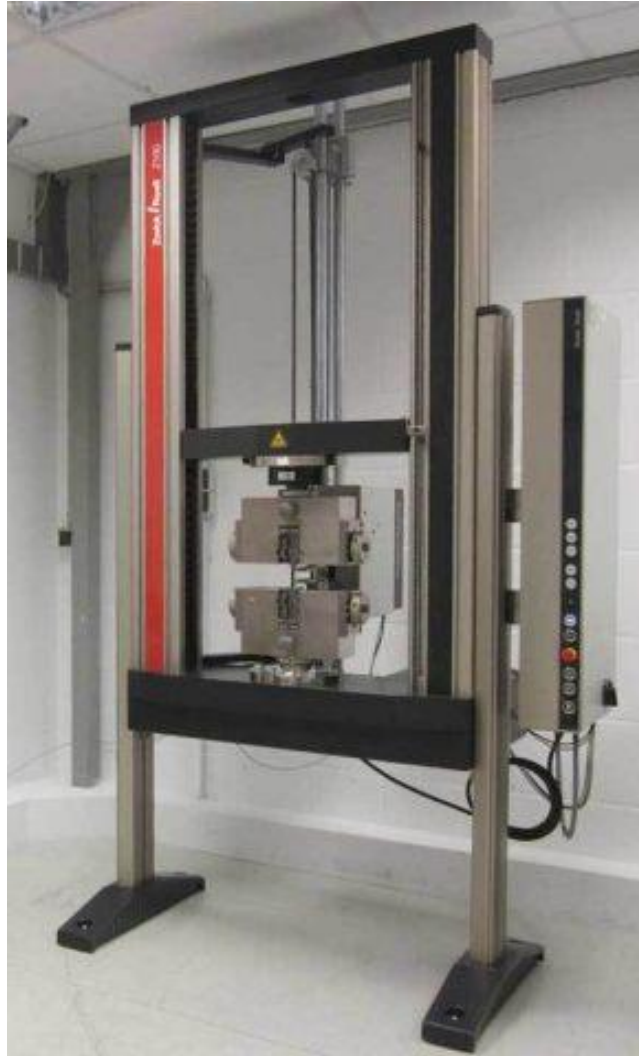


Figura 32 - Ensaio de tração - Zwick 100

4.2.1. Ensaios realizados nas peças de produção

Conforme referido anteriormente, foram realizados ensaios de tração a partir de provetes injetados com diferentes percentagens de *masterbatch* (0%, 1%, 2% e 3%).

Na figura 33 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 0% de *masterbatch* que servirão como valores de referência.

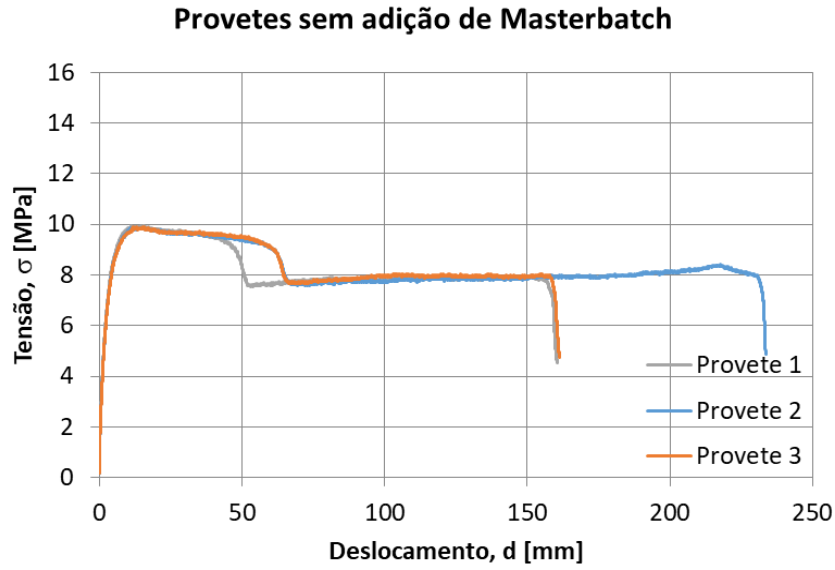


Figura 33 – Tensão/Deslocamento – peças de produção sem adição de pigmento

Na figura 34 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 1% de *masterbatch*.

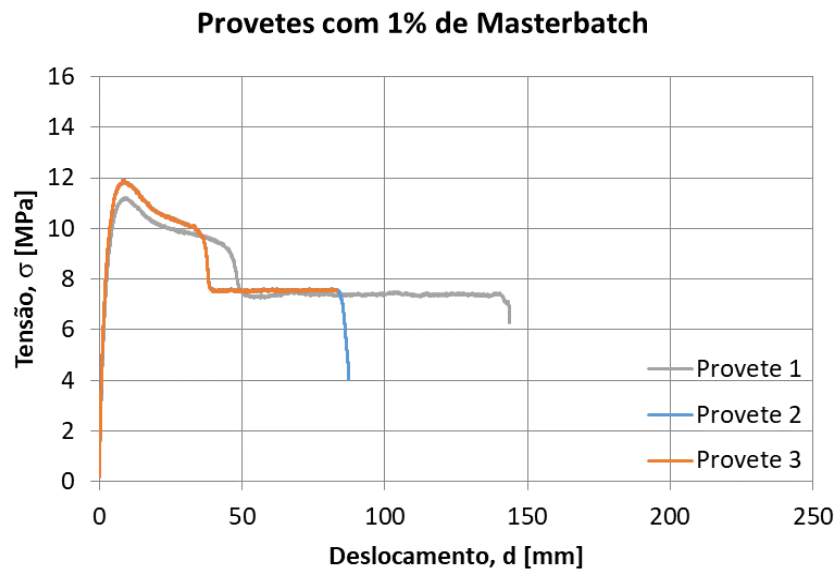


Figura 34 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 1% de pigmento

Na figura 35 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 2% de *masterbatch*.

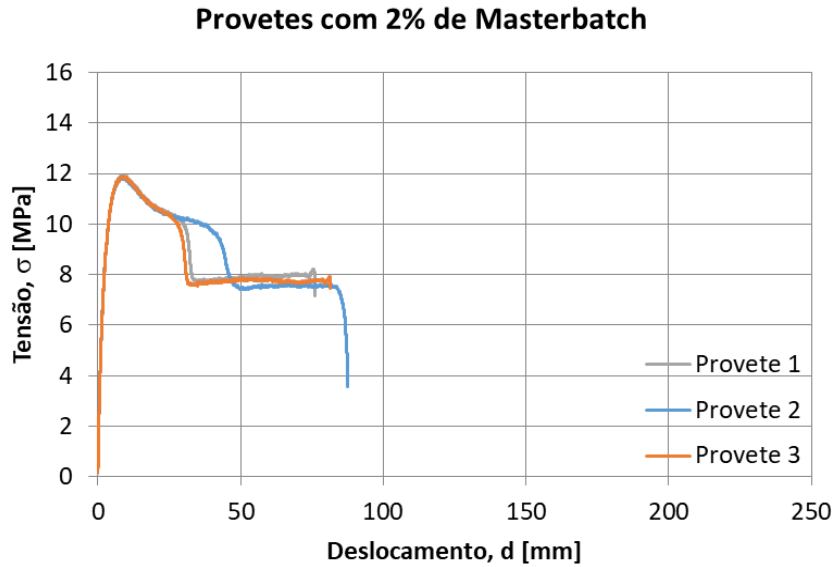


Figura 35 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 2% de pigmento

Na figura 36 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 3% de *masterbatch*.

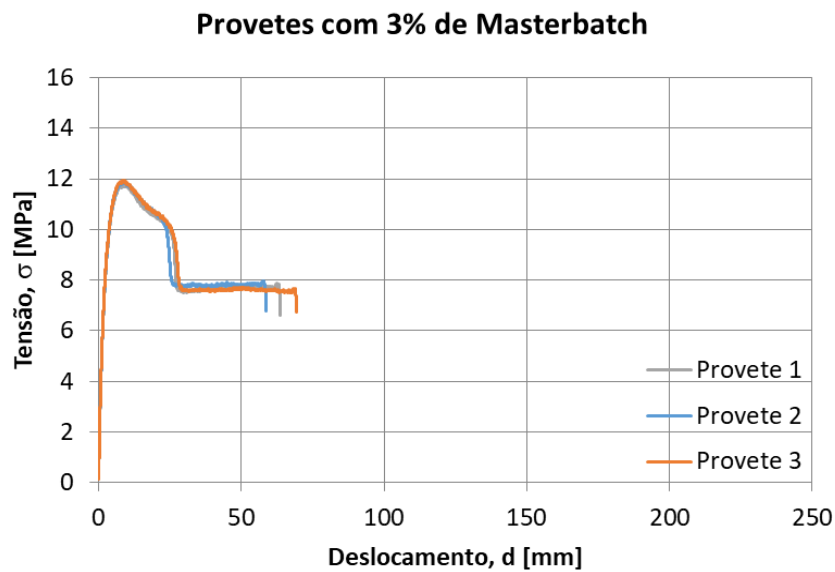


Figura 36 – Tensão/Deslocamento - peças de produção 3% de pigmento

Na tabela 6 apresenta-se um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de tração realizados. No anexo B, apresenta-se a tabela completa de resultados de ensaios de tração de peças de produção.

Tabela 6 – Resultados ensaio tração – Peças de produção

Pigmento	F _{max}	dL Rotura	σ _{max}	Média σ _{max}	Desvio Padrão
[%]	[N]	[mm]	[MPa]	[MPa]	-
0%	186,97	160,41	9,94	9,90	0,001
0%	186,12	233,55	9,88		
0%	185,78	161,23	9,89		
1%	210,58	143,69	11,21	11,70	0,119
1%	219,65	87,43	11,91		
1%	218,96	83,10	11,97		
2%	217,94	76,17	11,93	11,90	0,001
2%	218,28	81,53	11,91		
2%	217,42	87,61	11,86		
3%	215,03	63,63	11,76	11,86	0,006
3%	217,08	58,77	11,87		
3%	218,79	69,27	11,95		

Na tabela 6 podemos ver os resultados obtidos, onde:

- F_{max}: força máxima obtida no ensaio;
- dL Rotura deslocamento de rotura obtido no ensaio;
- σ_{max} tensão máxima obtida no ensaio.

Através os dados da tabela 6, é possível perceber que existe uma tendência crescente da tensão máxima com a adição das percentagens de *masterbatch*.

4.2.2. Ensaios realizados nos provetes injetados

Como referido anteriormente, foram realizados ensaios de tração a partir de provetes injetados com diferentes percentagens de *masterbatch* (0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5%).

Na figura 37 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 0% de *masterbatch* que servirão como valores de referência.

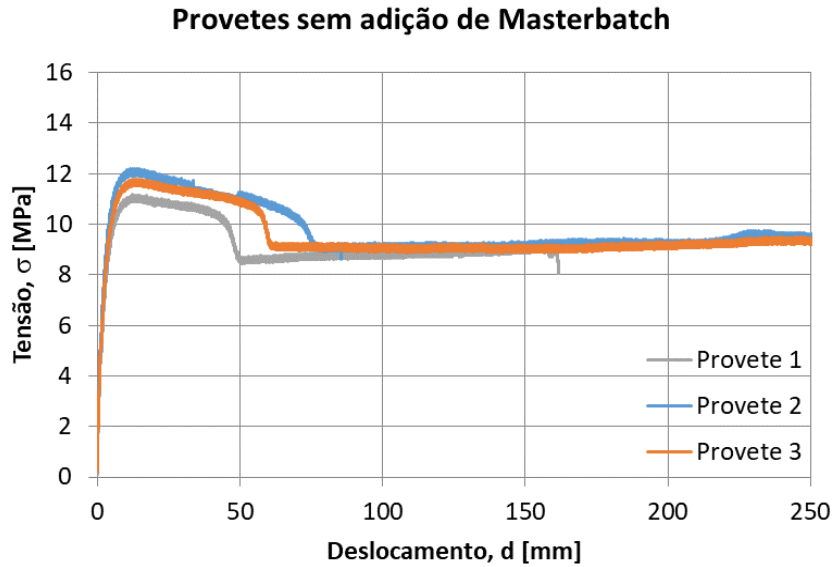


Figura 37 - Tensão/Deslocamento - sem adição de pigmento

Na figura 38 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 0,5% de *masterbatch*.

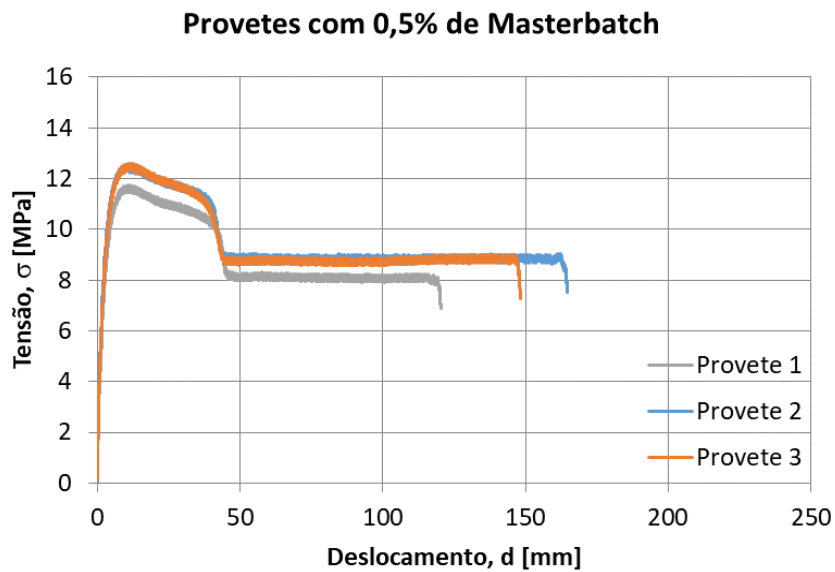


Figura 38 - Tensão/Deslocamento - 0,5% de pigmento

Na figura 39 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 1% de *masterbatch*.

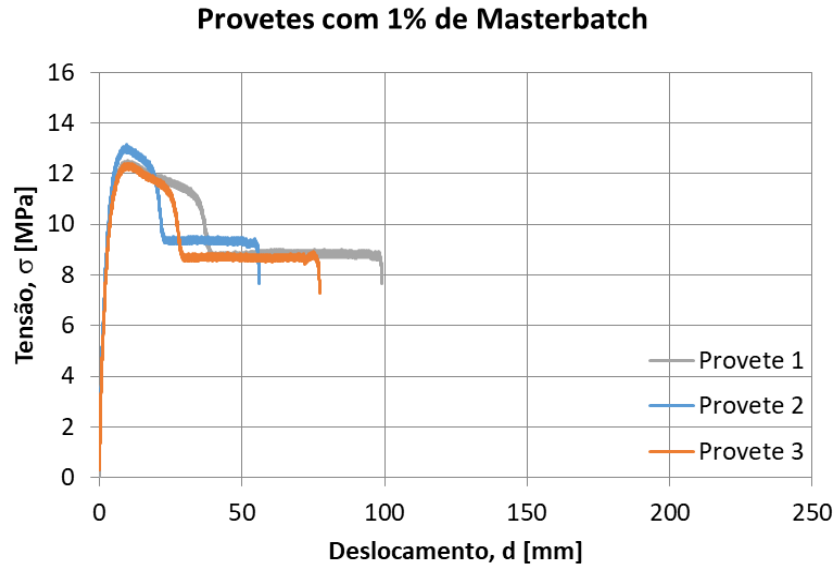


Figura 39 - Tensão/Deslocamento - 1% de pigmento

Na figura 40 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 2% de *masterbatch*.

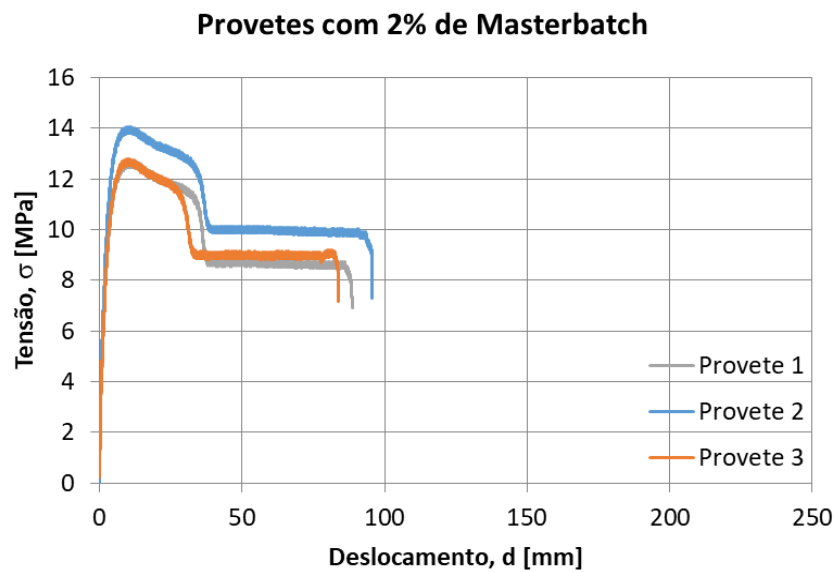


Figura 40 - Tensão/Deslocamento - 2% de pigmento

Na figura 41 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 3% de *masterbatch*.

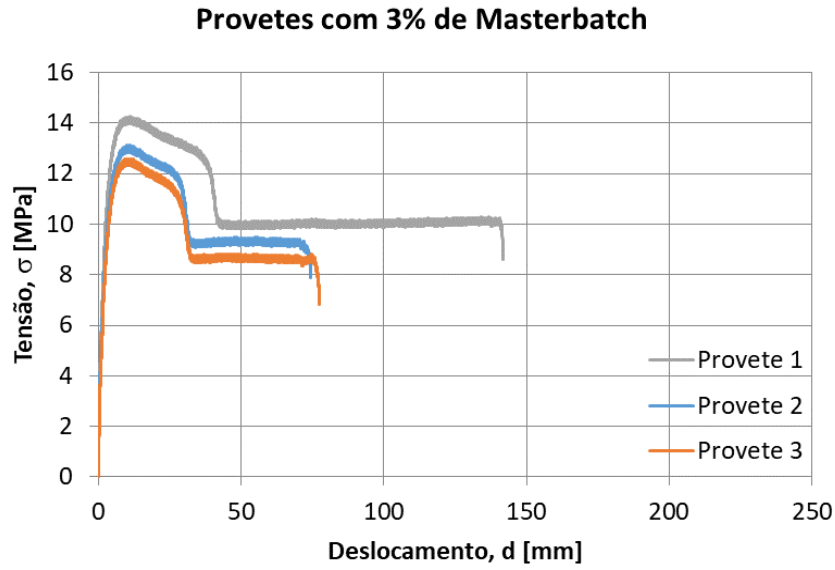


Figura 41 - Tensão/Deslocamento - 3% de pigmento

Na figura 42 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 4% de *masterbatch*.

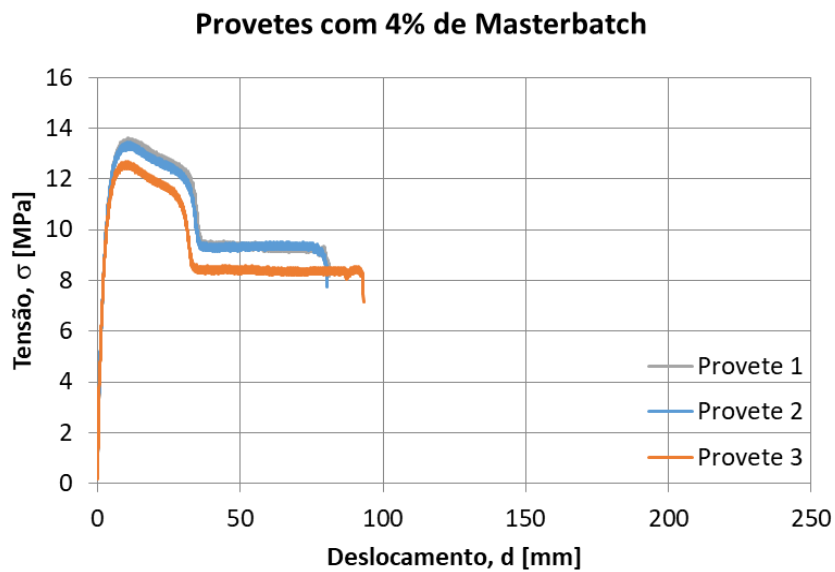


Figura 42 - Tensão/Deslocamento - 4% de pigmento

Na figura 43 são apresentados os ensaios tensão/deslocamento realizados nos provetes com 5% de *masterbatch*.

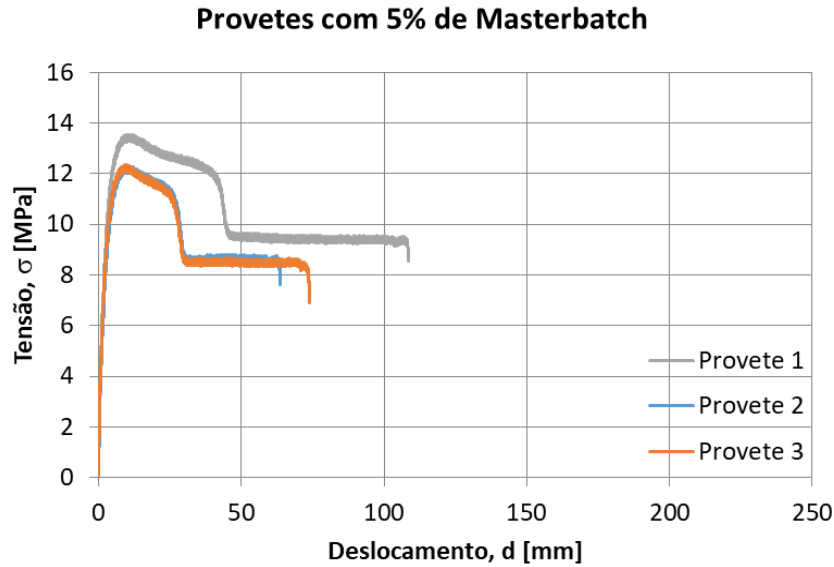


Figura 43 - Tensão/Deslocamento - 5% de pigmento

A tabela 7 apresenta um resumo dos ensaios de tração realizados. No anexo C, apresenta-se a tabela completa de resultados de ensaios de tração de provetes injetados.

Tabela 7 – Ensaio de tração - Provetes injetados

Pigmento	F _{max}	dL at break	σ _{max}	Média σ _{max}	Desvio padrão
[%]	[N]	[mm]	[MPa]	[MPa]	-
0 - P1	468,08	329,34	12,19	11,72	0,18
0 - P2	452,85	360,98	11,79		
0 - P3	428,73	161,80	11,17		
0.5% - P1	450,45	120,34	11,73	12,29	0,16
0.5% - P2	482,10	164,50	12,56		
0.5% - P3	483,47	148,14	12,59		
1% - P1	480,05	99,09	12,50	12,68	0,11
1% - P2	504,52	55,94	13,14		
1% - P3	476,29	77,26	12,41		
2% - P1	488,26	88,65	12,72	13,20	0,38
2% - P2	540,27	95,74	14,07		
2% - P3	491,51	83,95	12,80		
3% - P1	547,46	141,85	14,26	13,32	0,49
3% - P2	503,49	74,41	13,11		
3% - P3	483,13	77,42	12,58		
4% - P1	522,65	81,13	13,61	13,24	0,17
4% - P2	516,15	80,32	13,44		
4% - P3	486,72	93,08	12,68		
5% - P1	519,40	108,56	13,53	12,72	0,32
5% - P2	472,18	63,67	12,30		
5% - P3	474,06	73,95	12,35		

Na tabela 7 podemos ver os resultados obtidos, onde:

- F_{max}: força máxima obtida no ensaio;
- dL Rotura deslocamento de rotura obtido no ensaio;
- σ_{\max} tensão máxima obtida no ensaio.

Desta forma podemos analisar todos os ensaios em simultâneo foram elaborados gráfico de dispersão de forma a perceber quais as diferenças entres as diferentes adições de pigmento e se existe ou não alguma tendência (Figuras 44, 45, 46).

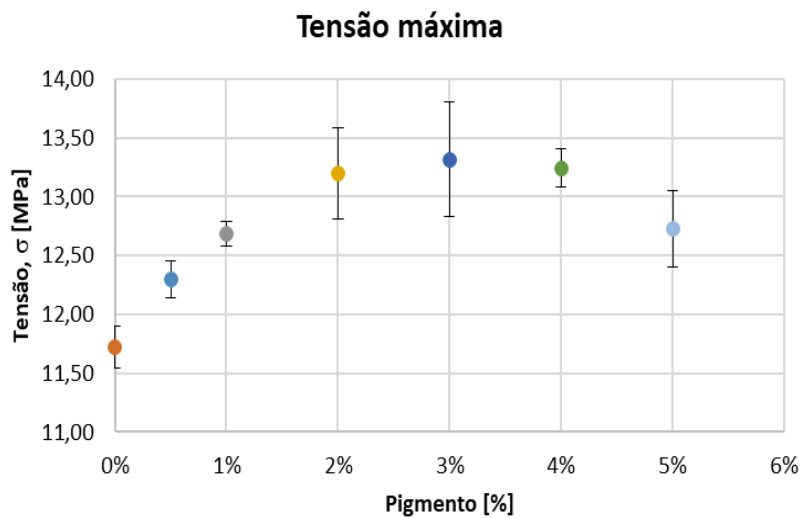


Figura 44 – Variação da tensão máxima em função % de pigmento

Através deste gráfico constata-se que com a adição do *masterbatch* existe um aumento da tensão máxima do material. Esta tendência de crescimento mantém-se à medida que adicionamos mais *masterbatch* até ao valor percentual de 3% (recomendado pelo fornecedor do *masterbatch*). Para percentagem acima de 3% a tensão máxima do material passa a ser decrescente. O aumento da tensão máxima para a percentagem de 3% de pigmento é de 13,65% face à amostra de referência (sem pigmento).

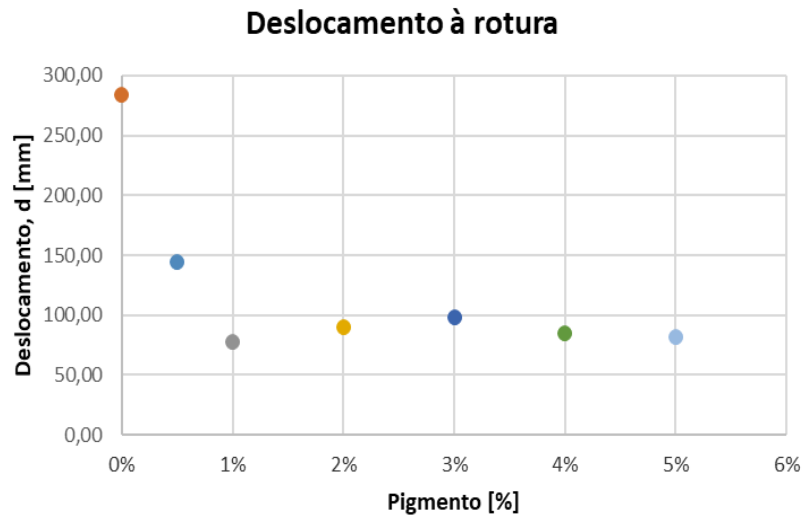


Figura 45 – Variação do deslocamento em função da % de pigmento

Através deste gráfico constata-se que existe também uma tendência no deslocamento à rutura do material com o aumento da de *masterbatch* utilizado. Neste caso o deslocamento diminui com a adição do *masterbatch*, uma vez que o valor médio medido sem pigmento foi de aproximadamente 290mm, enquanto o valor médio nas amostras com 3% *masterbatch* é 90mm. Isto representa uma diminuição de cerca de 69% do deslocamento à rotura.

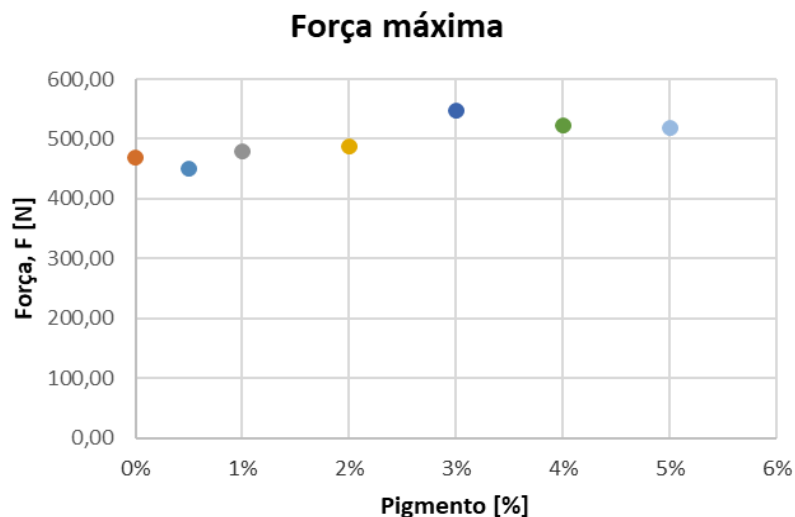


Figura 46 – Variação da força máxima em função da % de pigmento

Através do gráfico da figura 48 consegue-se perceber que os provetes com *masterbatch*, apresentam força máxima de ensaio mais elevada do que os provetes sem *masterbatch*.

Representando um aumento de 16,96% na adição de 3% de pigmento face ao provete de referência.

Após a análise dos resultados obtidos dos ensaios de tração, é possível concluir, a adição do *masterbatch* do caso de estudo a uma peça produzida pelo processo de moldação por injeção em LLDPE irá alterar as propriedades mecânicas da peça, uma vez que as amostras com adição de *masterbatch* apresentam uma maior tensão máxima do que as amostras sem adição de *masterbatch* (0%) e entram em rotura após um menor deslocamento.

4.3. Ensaios de dureza

Os ensaios de dureza, têm como finalidade a avaliação da dureza superficial de um material. Utilizou-se um durómetro Shore D Bareiss-Prüfgeräte, modelo BS61, com uma carga de 5kg, instalado no LM-DEM na ESTG, para efetuar as medições (Figura 47) que, segundo a norma ISO 868-2003[19], mede a penetração de um indentador sujeito a uma carga aplicada perpendicularmente à superfície do material. O durómetro converte a distância de deslocamento do indentador na superfície do material numa escala de 0-100 (shore) .



Figura 47 – Durómetro Bareiss-Prüfgeräte

Os ensaios de dureza foram realizados nos provetes injetados e a Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os materiais com diferentes percentagens de *masterbatch* (0.5%-5%) com o objetivo de verificar se existe alguma tendência na alteração da dureza do material.

Tabela 8 - Resultados ensaio dureza Shore D

Pigmento [%]	Dureza (ShoreD)	Dureza Média [Shore D]	Desvio Padrão -
0% - T1	47,50	47,33	0,06
0% - T2	47,00		
0% - T3	47,50		
0,5% - T1	49,00	49,00	0,17
0,5% - T2	48,50		
0,5% - T3	49,50		
1% - T1	50,00	50,17	0,06
1% - T2	50,50		
1% - T3	50,00		
2% - T1	51,00	50,50	0,50
2% - T2	49,50		
2% - T3	51,00		
3% - T1	51,00	50,83	0,39
3% - T2	50,00		
3% - T3	51,50		
4% - T1	50,50	51,00	0,17
4% - T2	51,00		
4% - T3	51,50		
5% - T1	51,50	51,33	0,06
5% - T2	51,50		
5% - T3	51,00		

No gráfico da figura 48 está representado um resumo das médias do ensaio de dureza dos provetes com as diferentes percentagens de pigmento.

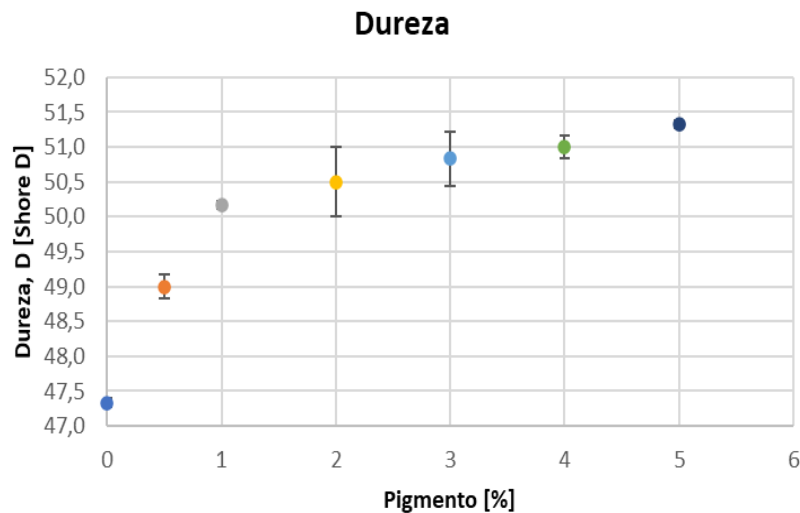


Figura 48 – Variação da dureza em função da % Pigmento

É possível verificar que existe uma tendência crescente da dureza do material com a adição de pigmento embora com os sucessivos aumentos da % de corante se tenha verificado um

coeficiente menor do que na primeira adição de 0,5%. O aumento da dureza com a adição de 3% de pigmento representa uma variação de 6,7% face à amostra referência.

4.4. Ensaios de DSC

De forma a compreender a influencia do pigmento nas temperaturas de transição térmica do material, nomeadamente a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização, realizaram-se diversos ensaios no equipamento de DSC Setaram, modelo DSC131, instalada no LM-DEM, na ESTG. Primeiro realizou-se o ensaio de material sem adição de pigmento que serviu de referência para os ensaios seguintes neste material com adição de diferentes pigmentos. De seguida foram testados 2 pigmentos, tendo estes a mesma tonalidade, mas produzidos e comercializados por diferentes fornecedores de forma observar as diferenças nos resultados DSC do material com e sem pigmento.

4.4.1. Ensaio tampa natural

Colocação de uma porção da tampa no cadinho de experiência (Figura 49), colocação do cadinho na máquina, ao lado do cadinho de referência (Cadinho vazio que servirá de comparação de forma a obter a variação de energia).

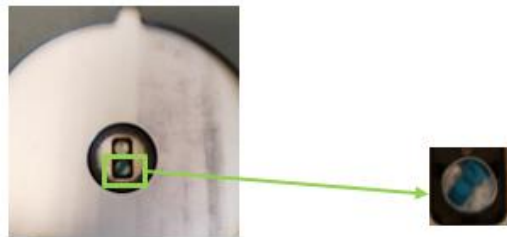


Figura 49 - Colocação material no equipamento DSC

De seguida é feita a parametrização do software e inicia-se o ensaio obtendo-se resultados como se exemplifica na figura 50.

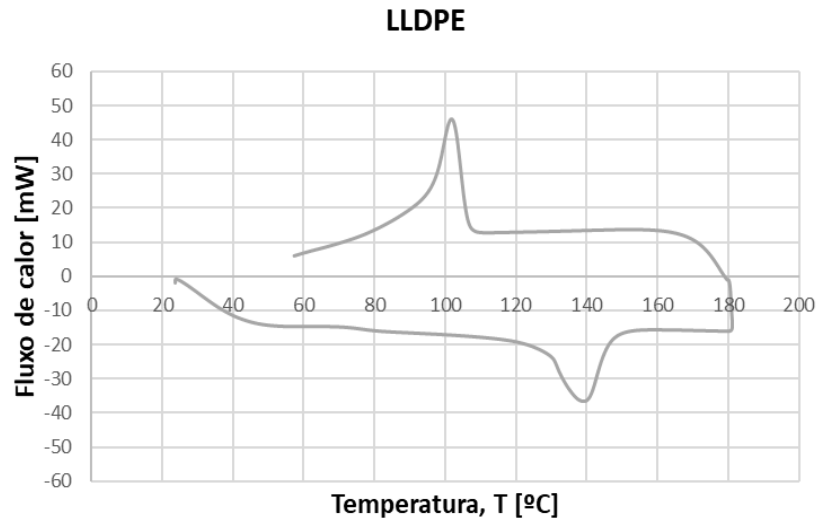


Figura 50 - Resultados de DSC: Natural

Os valores principais são apresentados na tabela 9

Tabela 9 – Resultados DSC - LLDPE sem adição de pigmento

Material:	$T_{\text{fusão}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{cristalização}} [^{\circ}\text{C}]$	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
LLDPE	139,22	101,82	46,09	-36,70

De forma a ter um modelo base de comparação (Padrão), foi efetuado um ensaio de DSC numa peça composta apenas por material “Virgem”.

4.4.2. Pigmento de produção

Foi elaborado o ensaio de DSC numa peça composta por 97% material virgem e 3% de pigmento azul de produção (Figura 51).

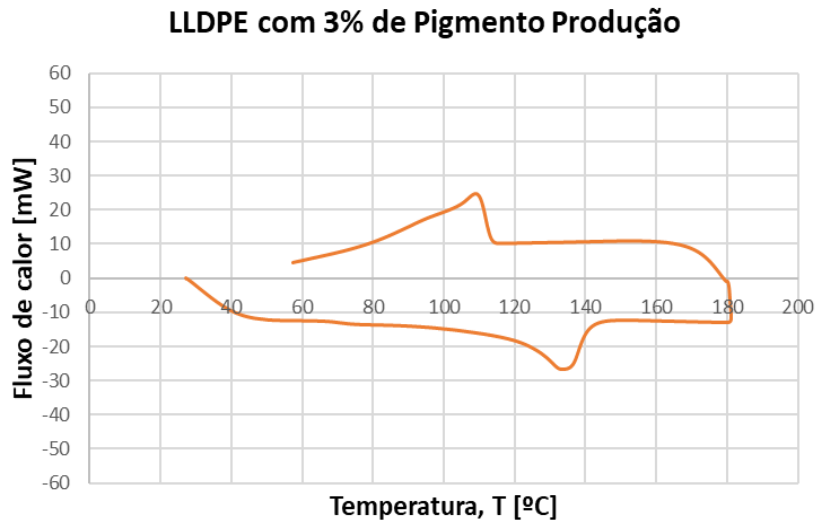


Figura 51 - Resultados de DSC: Pigmento de produção

Os valores principais são apresentados na tabela 10

Tabela 10 - Resultados DSC - LLDPE com adição de pigmento de produção

Material:	$T_{\text{fusão}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{cristalização}} [^{\circ}\text{C}]$	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
Pigmento produção (3%)	133,68	109,03	24,72	-26,75

4.4.3. Comparação LLDPE – Pigmento produção

De seguida o ensaio foi comparado ao ensaio da tampa em natural (Figura 52).

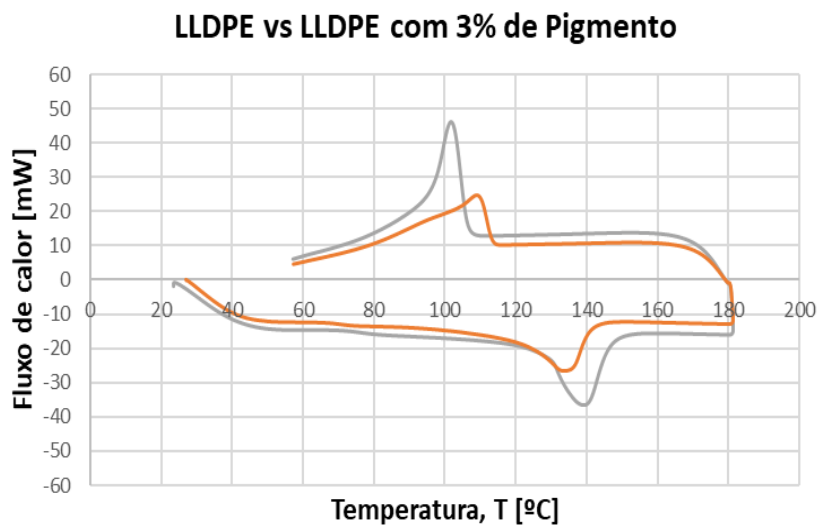


Figura 52 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento produção

Os valores principais são apresentados na tabela 11

Tabela 11 - Resultados LLDPE vs Pigmento produção

Material:	T _{fusão} [°C]	T _{cristalização} [°C]	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
LLDPE	139,22	101,82	46,09	-36,70
LLDPE com 3% Pigmento	133,68	109,03	24,72	-26,75
Variação [%]	3,98%	7,08%	46,37%	27,11%

Com a adição do corante, observamos uma alteração no comportamento do material (Tabela 11). Tanto a fusão como a cristalização ocorrem primeiro uma vez que, com material virgem a fusão ocorreu a 139,2 °C e com a adição do pigmento, a fusão ocorreu a 133,6 °C. O mesmo acontece com a cristalização em que, em material virgem ocorreu a 101,8 °C e com a adição do pigmento ocorreu a 109 °C. Observamos também uma alteração elevada nos valores de energia, tanto absorvida na fusão, como libertada na cristalização, em que, no caso da fusão passou de -36,7 mW para -26,8 mW e na cristalização passou de 46,1 mW para 24,7 mW

4.4.4. Comparação LLDPE - Pigmento alternativo

A empresa tem um pigmento alternativo ao da produção, um pigmento com a mesma tonalidade, mas produzido e comercializado por um fornecedor diferente. No entanto, este pigmento apresenta dificuldades semelhantes relativamente ao empeno das peças injetadas. Desta forma foi feito em ensaio de DSC a uma tampa produzida com este pigmento de forma a perceber de alteração no comportamento de gráfico se mantinha (figura 53).

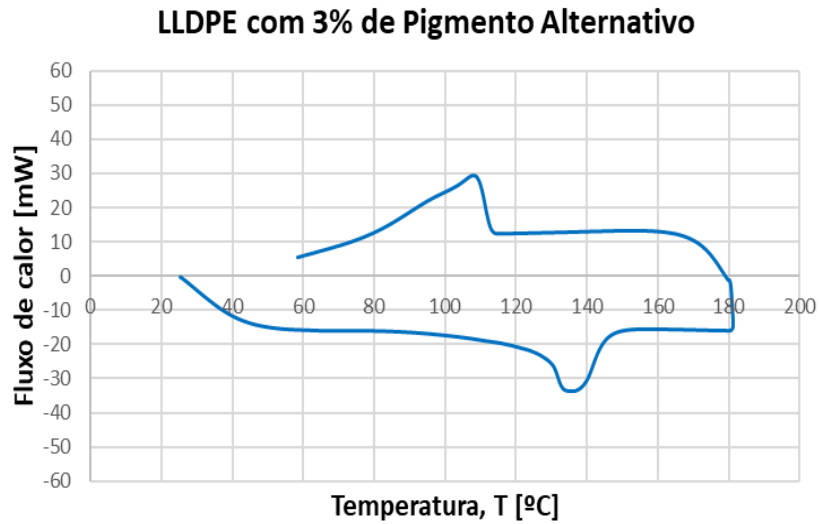


Figura 53 - Resultados de DSC: Pigmento alternativo

Os valores principais são apresentados na tabela 12

Tabela 12 - Resultados DSC - LLDPE com adição de pigmento alternativo

Material:	$T_{\text{fusão}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{cristalização}} [^{\circ}\text{C}]$	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
Pigmento Alternativo (3%)	135,70	108,03	29,55	-33,85

A figura 54 apresenta os resultados obtidos no ensaio de DSC para o caso que contém o pigmento alternativo e para a tampa em natural.

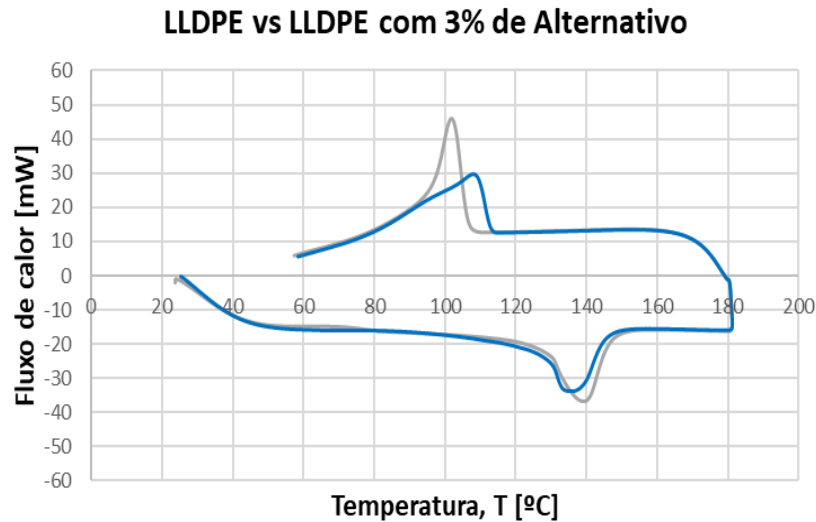


Figura 54 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento alternativo

Os resultados principais são apresentados na tabela 13

Tabela 13 - Resultados LLDPE vs Pigmento alternativo

Material:	$T_{\text{fusão}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{cristalização}} [^{\circ}\text{C}]$	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
LLDPE	139,22	101,82	46,09	-36,70
Pigmento Alternativo (3%)	135,70	108,03	29,55	-33,85
Variação [%]	2,53%	6,10%	35,89%	7,77%

O pigmento alternativo apresenta, tal como o pigmento utilizado em produção, um deslocamento da curva em que na tampa com pigmento, tanto a fusão como a cristalização ocorrem primeiro do que na tampa em natural.

A figura 55 apresenta os resultados obtidos no ensaio de DSC para o caso que contém o pigmento alternativo, o pigmento de produção e a tampa em natural

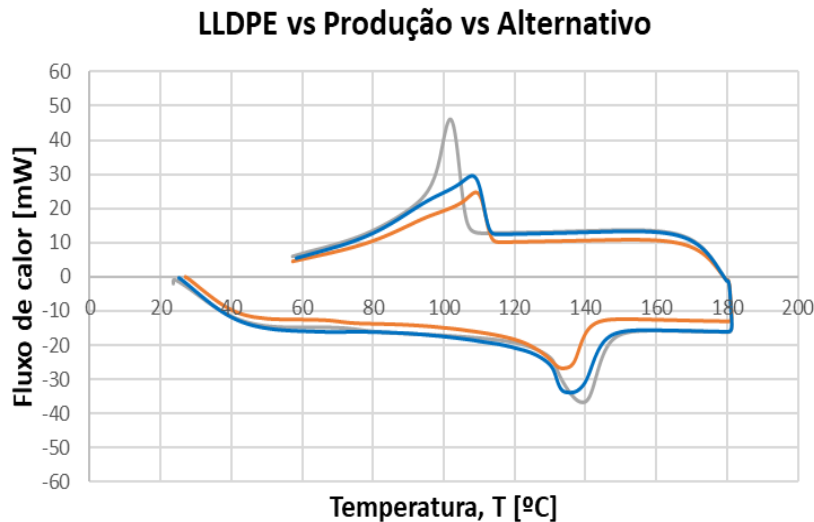


Figura 55 - Resultados de DSC: Natural, Pigmento produção, Pigmento alternativo

Os valores principais são apresentados na tabela 14

Tabela 14 - Resultados LLDPE sem pigmento vs 3% Pigmento produção vs 3% Pigmento alternativo

Material:	$T_{\text{fusão}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{cristalização}} [^{\circ}\text{C}]$	Fluxo calor fusão [mW]	Fluxo calor cristalização [mW]
LLDPE	139,22	101,82	46,09	-36,70
Pigmento produção (3%)	133,68	109,03	24,72	-26,75
Pigmento Alternativo (3%)	135,70	108,03	29,55	-33,85

Com os resultados obtidos é possível concluir que em termos de curva DSC, o pigmento alternativo é mais aproximado da curva real do LLDPE na energia absorvida e libertada no processo de fusão e de cristalização do que pigmento de produção, no entanto ambos apresentam deslocamento da curva na mesma direção ao nível das temperaturas de fusão e cristalização.

4.5. Determinação do grau de cristalinidade

De forma a compreender qual a alteração do grau de cristalização provocada pela adição do pigmento, foram realizados cálculos de cristalinidade para os diversos ensaios de DSC com as diferentes adições de percentagem de pigmento. Na tabela 15, encontra-se o resumo dos graus de cristalinidade calculados.

Tabela 15 - Resultados ensaio cristalinidade

Pigmento	Entalpia Teorica	Entalpia Cristalização	Entalpia Fusão	Δ	Critalinidade	Média	Desvio Padrão
[%]	[J]	[J]	[J]	[J]	[%]	[%]	-
0% - T1	293,60	-94,21	62,84	157,04	53%	53%	0,038
0% - T2	293,60	-91,91	64,40	156,31	53%		
0% - T3	293,60	-93,24	64,48	157,72	54%		
1% - T1	293,60	-101,14	66,29	167,43	57%	58%	0,278
1% - T2	293,60	-102,91	68,03	170,94	58%		
1% - T3	293,60	-102,29	68,14	170,43	58%		
2% - T1	293,60	-103,95	74,17	178,12	61%	60%	0,629
2% - T2	293,60	-105,58	74,42	180,00	61%		
2% - T3	293,60	-104,23	70,17	174,40	59%		
3% - T1	293,60	-103,62	79,20	182,82	62%	61%	0,486
3% - T2	293,60	-104,23	75,26	179,49	61%		
3% - T3	293,60	-104,80	73,11	177,91	61%		
4% - T1	293,60	-105,81	75,03	180,85	62%	61%	0,315
4% - T2	293,60	-104,22	72,83	177,04	60%		
4% - T3	293,60	-104,22	73,55	177,77	61%		
5% - T1	293,60	-107,40	72,98	180,38	61%	61%	1,334
5% - T2	293,60	-104,00	69,26	173,26	59%		
5% - T3	293,60	-106,72	73,81	180,53	61%		

A figura 56 apresenta a tendência de variação do grau de cristalização do material com diferentes percentagens de pigmento.

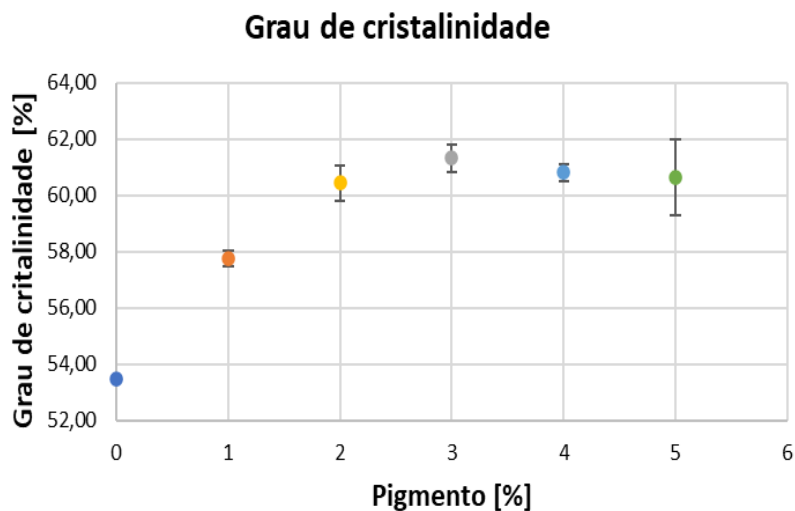


Figura 56 – Variação do grau de cristalinidade em função da % Pigmento

Como se pode observar pelos resultados obtidos, a adição do pigmento aumenta o grau de cristalização do material até uma percentagem de 3%, e de seguida começa a diminuir subtilmente. O aumento do grau de cristalinidade entre os 0% e os 3% de pigmento foi de 7,85%.

4.6. Ensaios de densidade

Com os diferentes materiais utilizados, com e sem pigmento, realizaram-se ensaios para a determinação da massa volúmica de forma a analisar a influência do pigmento na densidade, razão entre a massa volúmica do material e a massa volúmica do elemento padrão (água) as condições normais, das peças finais. A determinação da massa volúmica das peças foi calculada numa balança analítica Mattler Toledo, modelo AG204, com uma capacidade máxima de 210mg, instalada no LM-DEM na ESTG, utilizando um dispositivo próprio e um termómetro, ilustrada na figura 57. O líquido utilizado no ensaio para imersão da amostra foi água destilada. A norma seguida neste ensaio foi a ISO 1183-1:2019 [20].



Figura 57 – Balança analítica Mattler Toledo

Procedimento de ensaio de medição de densidade das amostras:

1. Medição da massa da amostra;
2. Medição da massa da amostra submersa em água destilada com o auxílio do dispositivo próprio para o efeito;
3. Durante a medição da massa da amostra submersa, é anotado a temperatura da água destilada;
4. Aplicação da equação (2) (subcapítulo 3.6), tendo em conta a massa volúmica da água à temperatura de ensaio.

Na tabela 16 apresentam-se os resultados obtidos para a massa volúmica do material com diferentes percentagens de pigmento, calculada pela equação 2.

Tabela 16 - Resultados ensaio densidade

Pigmento	Densidade	Média	Desvio Padrão
[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	-
0% - T1	0,922	0,921	1,47E-06
0% - T2	0,920		
0% - T3	0,922		
0,5% - T1	0,922	0,923	1,20E-05
0,5% - T2	0,928		
0,5% - T3	0,919		
1% - T1	0,928	0,928	1,16E-07
1% - T2	0,928		
1% - T3	0,928		
2% - T1	0,927	0,930	4,03E-06
2% - T2	0,931		
2% - T3	0,932		
3% - T1	0,929	0,931	1,54E-05
3% - T2	0,928		
3% - T3	0,937		
4% - T1	0,936	0,936	2,60E-07
4% - T2	0,936		
4% - T3	0,935		
5% - T1	0,935	0,937	6,25E-06
5% - T2	0,936		
5% - T3	0,941		

Os resultados obtidos mostram que o aumento da percentagem do pigmento provoca um aumento da massa volúmica do material (Figura 58), se relacionada com a do elemento padrão.

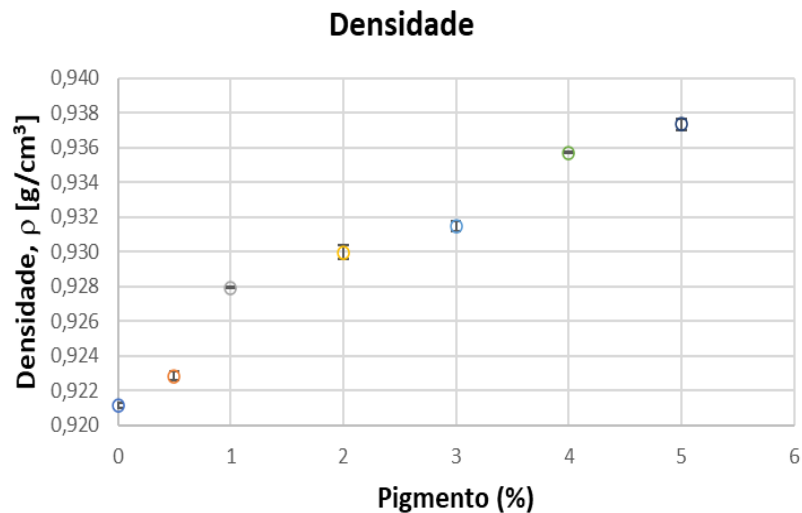


Figura 58 – Variação da densidade em função da % Pigmento

Como se pode observar pelos resultados obtidos, a adição do pigmento apresenta uma tendência crescente no valor da densidade do material. Provocando assim uma variação de 1% do valor da densidade entre 0% e 3% de pigmento.

5. Conclusão e trabalhos futuros

Nos estudos realizados, é possível concluir que a adição do pigmento tem uma influência direta nas propriedades mecânicas do material, uma vez que existe uma tendência crescente do aumento da tensão máxima até a adição de 3%. No material com a percentagem de utilização de pigmento recomendada (3%) este aumento da tensão máxima é de 13,65%, quando comparada com a tensão máxima de material base (sem pigmento). Ao nível da dureza, verificou-se uma tendência crescente no aumento da dureza do material com a adição das diferentes percentagens de pigmento. No material com a adição de 3% de pigmento este aumento foi de 7,39% em relação ao material base.

No caso das propriedades térmicas do material, existe também uma variação tanto da temperatura de fusão como da temperatura de cristalização do material, assim como, da energia absorvida e libertada nos processos de fusão e de cristalização do material. Estas alterações demonstram que existe uma influência direta da adição do pigmento nas propriedades térmicas do material.

Ao nível das propriedades químicas do material, é possível observar um aumento tendencial do grau de cristalinidade do material com a adição do pigmento até a percentagem de 3%, a partir desse ponto a tendência inverte e os valores de cristalinidade descem subtilmente. O aumento do grau de cristalinidade foi de 7,85% com a adição da quantidade recomendada de pigmento, o que justifica o aumento de densidade (1% face ao material sem pigmento) observado nos ensaios com adição de pigmento.

Do trabalho realizado verificou-se que a adição do pigmento tem uma influência direta na estrutura molecular do polietileno linear de baixa densidade, provocando alteração nas suas propriedades base. Consequentemente o comportamento das peças injetadas com pigmento é diferente das produzidas sem pigmento.

Como trabalhos futuros foram identificados diversos nesta área de investigação, tais como:

- análise das alterações da estrutura molecular do material, como por exemplo através de uma análise FTIR;

- aplicação dos ensaios realizados em *masterbatch* para diferentes colorações, de forma a perceber se todos os pigmentos têm a mesma influência no material base;
- análise do comportamento à fadiga das diferentes percentagens de *masterbatch*;
- análise dos todos os defeitos provocados pela adição de *masterbatch* e as suas possíveis soluções no processo de moldação por injeção.

Bibliografia

- [1] SARAIVA, P. (2016). Projeto de um molde de injeção. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Leiria, Portugal.
- [2] Raposo, M. (2018). Análise do efeito da temperatura do sistema de injeção nas peças plásticas obtidas. Projeto de Mestrado, Instituto Superior Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Leiria, Portugal.
- [3] Coutinho, Fernanda M. B.; Mello, Ivana L.; Maria, Luiz C. de Santa (2003) “*Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*”. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- [4] Chung, Chee Keong (2014) “*The influence of pigments and additives on the crystallisation and warpage behaviour of polyethylenes*”. Tese de Doutoramento: Loughborough University.
- [5] Zhang, Xiaomin M.; Elkoun, S.; Ajji, A.; Huneault, M. A. (2003) “*Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE*”. National Research Council Canada-IMI, 75 boul. de Mortagne, Canada.
- [6] Clark, Jim (2000) *Intermolecular Bonding – Van Der Waals Forces*. <https://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/vdw.html> [acedido em 4 de abril de 2023].
- [7] Zhang, Michael C.; Guo, Bao-Hua; Xu, Jun (2016) “*A Review on Polymer Crystallization Theories*” <https://www.mdpi.com/2073-4352/7/1/4/htm> [acedido a 15 de abril de 2023].
- [8] Santos, Luiz Ricardo dos “*Energia livre Gibbs*” <https://www.infoescola.com/termodinamica/energia-livre-de-gibbs/> [acedido a 9 de maio de 2023].
- [9] “*Nucleação*” – *Portal São Francisco*. <https://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/nucleacao> [acedido a 6 de junho de 2023].

- [10] “Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)” – DOW.
<https://www.dow.com/pt-br/product-technology/pt-polyethylene/pg-polyethylene-lldpe.html> [acedido a 11 de junho de 2023].
- [11] “Injeção de plásticos – Como funciona a coloração” – Zurich Termoplásticos
<https://injecaoedepasticos.com.br/injecao-de-plasticos-como-funciona-a-coloracao/>
[acedido a 2 de setembro de 2023].
- [12] “5 Tipos de Masterbatch” – Dry Color <https://www.drycolor.com.br/post/5-tipos-de-masterbatches> [acedido a 5 de setembro de 2023].
- [13] Lahr, Murilo; Mendes, Atahualpa M.; Pacioni, Tatiana R.; Rossini, Gustavo H.; Simon, Hermann J. B. (2007) “*Relatório de ensaio de tração com materiais poliméricos*”. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.
- [14] “Ensaio e Análises de Caracterização” – Afinko.
<https://afinkopolimeros.com.br/ensaio-de-tracao/> [acedido a 15 de junho de 2023]
- [15] Coutinho, Joana S. (2005) “Materiais de Construção – Metais e Ligas Metálicas”
<https://paginas.fe.up.pt/~jcouti/8-05%20dureza.pdf> [acedido a 12 de julho de 2023].
- [16] “DSC: o que é essa análise e para que serve” – Afinko.
<https://afinkopolimeros.com.br/dsc-o-que-e-e-para-que-serve/> [acedido a 13 de agosto de 2023].
- [17] EN ISO 527-2:2012: Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics.
- [18] EN ISO 527-1:2019: [17] EN ISO 527-1:2019: Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles.
- [19] ISO 868:2003: Plastics and ebonite — Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).
- [20] ISO 1183-1:2019: Plastics—Methods for determining the density of non-cellular plastics- Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method.

Anexos

Anexo A - Propriedades típicas do LLDPE [10]

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
POLYMER PROPERTIES			
Melt Flow Rate			
at 190 °C and 2.16 kg	50	g/10 min	ASTM D1238
Density	926	kg/m ³	ASTM D1505
MECHANICAL PROPERTIES			
Tensile test			
stress at break	12.4	MPa	ASTM D638
stress at yield	13	MPa	ASTM D638
secant modulus at 1% elongation	354	MPa	ASTM D638
strain at break	120	%	ASTM D638
Izod impact notched at 23 °C	450	J/m	ASTM D256A
Hardness Shore D	55	-	ISO 868
ESCR	2	h	ASTM D1693
ESCR (100% Igepal CO-630), F50	2	h	ASTM D1693B
THERMAL PROPERTIES			
Brittleness Temperature	<-75	°C	ASTM D746
Vicat Softening Temperature			
at 10 N (VST/A)	88	°C	ASTM D1525

Anexo B – Ensaio de tração – peças de produção

Pigmento [%]	F _{max} [N]	dL F _{max} [mm]	F _{rotura} [N]	dL Rotura [mm]	a ₀ [mm]	b ₀ [mm]	S ₀ [mm ²]	σ _{max} [MPa]	Média σ _{max} [MPa]	Média F _{max} [N]	σ _{max}		Desvio Padrão
											(X-t)	(X-t) ²	
0%	186,97	15,63	85,53	160,41	1,47	12,79	18,80	9,94			0,04	0,002	-
0%	186,12	15,19	91,35	233,55	1,47	12,82	18,85	9,88	9,90	186,29	-0,03	0,001	0,001
0%	185,78	15,61	88,95	161,23	1,47	12,78	18,79	9,89			-0,01	0,000	
1%	210,58	8,84	117,86	143,69	1,43	12,79	18,79	11,21			-0,49	0,237	
1%	219,65	8,08	74,58	87,43	1,44	12,81	18,45	11,91	11,70	216,40	0,21	0,045	0,119
1%	218,96	8,72	123,51	83,10	1,43	12,79	18,29	11,97			0,28	0,076	
2%	217,94	8,12	130,69	76,17	1,43	12,78	18,28	11,93			0,03	0,001	
2%	218,28	8,61	136,51	81,53	1,43	12,82	18,33	11,91	11,90	217,88	0,01	0,000	0,001
2%	217,42	8,66	65,18	87,61	1,43	12,82	18,33	11,86			-0,04	0,001	
3%	215,03	8,36	121,11	63,63	1,43	12,79	18,29	11,76			-0,10	0,011	
3%	217,08	8,37	124,36	58,77	1,43	12,79	18,29	11,87	11,86	216,97	0,01	0,000	0,006
3%	218,79	8,62	123,00	69,27	1,43	12,80	18,30	11,95			0,09	0,009	

Anexo C – Ensaio de tração – Provetes injetados

Pigmento [%]	F _{max} [N]	dL at F _{max} [mm]	F _{Break} [N]	dL at break [mm]	a ₀ [mm]	b ₀ [mm]	S ₀ [mm ²]	σ _{max} [MPa]	Média σ _{max} [MPa]	F _{max} Média [N]	Alongamento Quebra Medio	-		Desvio padrão
												X-t	(X-t)/2	
0 - P1	468,08	13,68	304,52	329,34	3,95	9,72	38,39	12,19	11,72	468,08	284,04	0,47	0,22	0,18
0 - P2	452,85	13,68	330,01	360,98	3,95	9,72	38,39	11,79	11,72	468,08	284,04	0,08	0,01	0,18
0 - P3	428,73	12,47	309,83	161,80	3,95	9,72	38,39	11,17	11,72	468,08	284,04	-0,55	0,30	0,18
0.5% - P1	450,45	10,77	265,00	120,34	3,95	9,72	38,39	11,73	12,29	450,45	144,32	-0,56	0,32	0,16
0.5% - P2	482,10	10,77	289,47	164,50	3,95	9,72	38,39	12,56	12,29	450,45	144,32	0,26	0,07	0,16
0.5% - P3	483,47	11,02	279,03	148,14	3,95	9,72	38,39	12,59	12,29	450,45	144,32	0,30	0,09	0,16
1% - P1	480,05	9,83	294,60	99,09	3,95	9,72	38,39	12,50	12,68	480,05	77,43	-0,18	0,03	0,11
1% - P2	504,52	9,32	294,77	55,94	3,95	9,72	38,39	13,14	12,68	480,05	77,43	0,46	0,21	0,11
1% - P3	476,29	9,56	279,89	77,26	3,95	9,72	38,39	12,41	12,68	480,05	77,43	-0,28	0,08	0,11
2% - P1	488,26	11,50	266,20	88,65	3,95	9,72	38,39	12,72	13,20	488,26	89,45	-0,48	0,23	0,38
2% - P2	540,27	10,77	280,74	95,74	3,95	9,72	38,39	14,07	13,20	488,26	89,45	0,87	0,77	0,38
2% - P3	491,51	10,04	275,10	83,95	3,95	9,72	38,39	12,80	13,20	488,26	89,45	-0,40	0,16	0,38
3% - P1	547,46	11,04	330,19	141,85	3,95	9,72	38,39	14,26	13,32	547,46	97,89	0,94	0,88	0,49
3% - P2	503,49	10,04	302,81	74,41	3,95	9,72	38,39	13,11	13,32	547,46	97,89	-0,20	0,04	0,49
3% - P3	483,13	10,05	262,10	77,42	3,95	9,72	38,39	12,58	13,32	547,46	97,89	-0,74	0,54	0,49
4% - P1	522,65	10,77	313,08	81,13	3,95	9,72	38,39	13,61	13,24	522,65	84,84	0,37	0,14	0,17
4% - P2	516,15	10,54	297,51	80,32	3,95	9,72	38,39	13,44	13,24	522,65	84,84	0,20	0,04	0,17
4% - P3	486,72	9,73	274,24	93,08	3,95	9,72	38,39	12,68	13,24	522,65	84,84	-0,57	0,32	0,17
5% - P1	519,40	10,04	328,47	108,56	3,95	9,72	38,39	13,53	12,72	519,40	82,06	0,80	0,65	0,32
5% - P2	472,18	10,04	292,55	63,67	3,95	9,72	38,39	12,30	12,72	519,40	82,06	-0,43	0,18	0,32
5% - P3	474,06	9,07	264,83	73,95	3,95	9,72	38,39	12,35	12,72	519,40	82,06	-0,38	0,14	0,32