

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ

Élvia Cristina Gianelli

**UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO
RECICLADO NA FABRICAÇÃO DE
ENVOLTÓRIO DE RODAS PARA INDÚSTRIA
AUTOMOTIVA**

***USE OF RECYCLED IN MANUFACTURE OF
POLYPROPYLENE WRAP TO WHEEL
AUTOMOTIVE INDUSTRY***

Taubaté - SP

2010

Élvia Cristina Gianelli

**UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO
RECICLADO NA FABRICAÇÃO DE
ENVOLTÓRIO DE RODAS PARA INDÚSTRIA
AUTOMOTIVA**

Dissertação apresentada para obtenção do Título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.

Área de concentração: Projeto Mecânico

Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Taubaté – SP

2010

G433u Gianelli, Élvia Cristina.
Utilização de polipropileno reciclado na fabricação de
envoltório de rodas para indústria automotiva./ Élvia Cristina
Gianelli. – Taubaté: Unitau, 2010.

100 f. :il;30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Taubaté.
Faculdade de Engenharia Mecânica. Curso de Engenharia
Mecânica.

Orientador: Evandro Luís Nohara.

1. Indústria automotiva. 2. Material polimérico. 3.
Polipropileno reciclado. I. Universidade de Taubaté.
Departamento de Engenharia Mecânica. II. Título.

CDD(21) 668.4

ÉLVIA CRISTINA GIANELLI

**UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO NA FABRICAÇÃO DE
ENVOLTÓRIO DE RODAS PARA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA**

Dissertação apresentada para obtenção do Título de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté.

Área de concentração: Projeto Mecânico

Data: 5 de agosto de 2010.

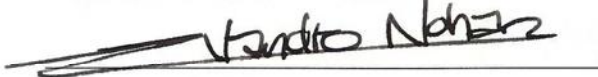
Resultado: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

Universidade de Taubaté

Presidente da Banca - Orientador



Prof. Dr. José Rubens Camargo

Universidade de Taubaté

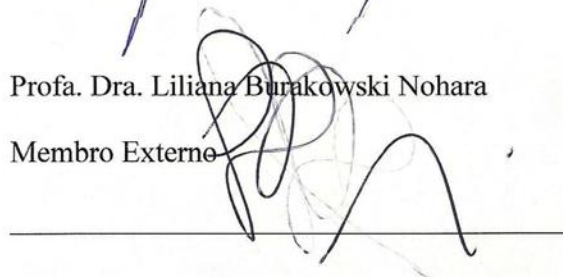
Membro Interno



Profa. Dra. Liliana Burakowski Nohara

Universidade Estadual Paulista

Membro Externo



Dedico este trabalho aos meus pais, Elpidio e Maria, ao meu esposo Jorge Augusto, e a meus irmãos, por serem minha razão de sempre continuar, e nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Doutor Evandro Luís Nohara pelo apoio e incentivo ao longo do trabalho;

Aos meus pais Elpidio e Maria, e meus irmãos pelo incentivo e apoio a qualquer hora;

Ao meu esposo Jorge Augusto que me inspira sempre a continuar crescendo profissionalmente e como pessoa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

*E assim, depois de muito esperar, num dia como outro qualquer, decidi triunfar...
Decidi não esperar as oportunidades e sim, eu mesmo buscá-las.
Decidi ver cada problema como uma oportunidade de encontrar uma solução.
Decidi ver cada deserto como uma possibilidade de encontrar um oásis.
Decidi ver cada noite como um mistério a resolver.
Decidi ver cada dia como uma nova oportunidade de ser feliz.
Naquele dia descobri que meu único rival não era mais que minhas próprias limitações e que
enfrentá-las era a única e melhor forma de as superar...*

Walt Disney.

RESUMO

Gradativamente, os materiais poliméricos passaram a ter uma importância maior para as indústrias do setor automobilístico. O aumento do uso de materiais poliméricos está em desconforto com as questões ambientais, quando leva em consideração o destino final a ser dado para as peças produzidas em materiais poliméricos. Este trabalho tem por objetivo apresentar resultados de ensaios utilizando misturas de polipropileno reciclado com polipropileno virgem, aplicados à produção de peças de envoltórios de rodas automotivas. Foram utilizados dois fornecedores para o polipropileno virgem, quatro fornecedores para o polipropileno reciclado e dois fornecedores de *masterbatch*. Concluiu-se que o uso de polipropileno reciclado para a produção de envoltório de rodas é possível sem prejuízo ao desempenho do produto final. As amostras contendo o material PPR4 do (polipropileno reciclado 4) do fornecedor de polipropileno reciclado 4, com misturas até 50%, apresentaram desempenho funcional que satisfazem às exigências da indústria automotivas, montagem sem restrições no dispositivo dimensional, sem quebras no ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera. O material PPR4 quando misturado a um *masterbatch* com modificador de impacto e antioxidante, MB1, do fornecedor de *masterbatch* 1, apresentou valores médios acima de 18kJ/m² para o ensaio de resistência ao impacto Charpy, e para o ensaio de resistência a termooxidação suportou mais que 200h. Resultados que evidenciam a possibilidade do uso de polipropileno reciclado na produção de envoltórios de roda. Portanto, este estudo visa fornecer uma contribuição para o aumento do uso de material reciclado dentro da indústria automotiva.

Palavras-chave: Indústria automotiva, polipropileno, materiais poliméricos, envoltórios de roda automotiva, polipropileno reciclado.

ABSTRACT

Gradually, the polymeric materials have been given greater importance for the automotive industry. The increasing use of polymeric materials is in disagreement with environmental issues, while taking into account the final destination to be given for parts produced in polymeric materials. This paper aims to present results of tests using mixtures of recycled polypropylene with virgin polypropylene, used to produce parts of wraps of automotive wheels. We used two suppliers for the virgin polypropylene, four suppliers for recycled polypropylene and two suppliers of masterbatch. It is concluded that the use of recycled polypropylene to produce wheel wrap is possible without detriment to the final product performance. The samples containing the material PPR4 (recycled polypropylene 4), of the supplier for recycled polypropylene 4, with mixtures of up to 50% showed functional performance that meets the requirements of the automotive industry, assembly unrestricted dimensional device, without breaks in the trial of impact resistance by falling ball. The material PPR4 when mixed with a masterbatch with an impact modifier and antioxidant, MB1, supplier of masterbatch 1, showed values above 18kJ/m² for the testing of Charpy impact strength, and to test for resistance to thermo-oxidation endured more than 200h. Results show that the possibility of using recycled polypropylene in the production of wheel wraps. Therefore, this study aims to provide a contribution to the increased use of recycled material in the automotive industry.

Keywords: Automotive, polypropylene, polymers, automotive wheel wrappers, recycled polypropylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de polimerização.....	27
Figura 2. Estrutura química dos 5 homopolímeros mais produzidos no Brasil.....	28
Figura 3. Estrutura química das unidades repetitivas de diversos copolímeros que são produzidos no Brasil.....	29
Figura 4. Exemplos de polímeros com cadeia carbônica (a) e heterogênea (b).....	29
Figura 5. Polimerização do estireno exemplificando a formação de um polímero de adição, n é o grau de polimerização do polímero resultante.....	31
Figura 6. Polimerização por condensação, o exemplo do PET.....	32
Figura 7. Representação esquemática da estrutura de um polímero amorfo.....	34
Figura 8. Representação esquemática da estrutura de um polímero semicristalino com domínios cristalinos (ordenados) e amorfos (desordenados).....	35
Figura 9. Classificação dos polímeros quanto ao desempenho mecânico.....	37
Figura 10. Diferentes tipos de degradação por termooxidação, após exposição em estufa com ar circulante, (a) a amostra apresentou trincas na superfície, (b) a amostra apresentou bolhas na superfície e (c) a amostra apresentou alteração de cor.....	44
Figura 11. Mecanismo geral da oxidação.....	46
Figura 12. Representação esquemática da etapa de iniciação da fotooxidação.....	47
Figura 13. Estrutura de uma máquina injetora.....	49
Figura 14. Unidade de injeção de uma injetora de rosca.....	50
Figura 15. Unidade de fechamento por alavanca articulada.....	50
Figura 16. Unidade de fechamento Hidráulica.....	51
Figura 17. Molde aberto, matriz: parte que fica presa à placa fixa da injetora, e macho: fica preso à placa móvel.....	52

Figura 18. Esquema do ciclo de injeção.....	53
Figura 19. Processos de reciclagem de plásticos.....	55
Figura 20. Representação do arranjo estrutural da cadeia do polipropileno.....	57
Figura 21. Principais fabricantes e quantidades de polipropileno produzidos no mundo.....	58
Figura 22. Evolução da tecnologia do polipropileno.....	59
Figura 23. Representação da configuração estereoespecíficas do PP.....	60
Figura 24. Monômero e mero do PP.....	61
Figura 25. Faixa de propriedades e relação tenacidade versus rigidez para diversas classes de polipropilenos. Homopolímero (Homo); Copolímero heterofásico (Heco); Copolímero aleatório (Raco); Copolímero randomheterofásico (Raheco); Alta cristalinidade HCPP (homo ou copo); Terpolímero (TPO).....	63
Figura 26. Fluxograma geral da sequência de etapas realizadas no presente trabalho.....	66
Figura 27. Grãos da resina virgem.....	67
Figura 28. Grãos das resinas recicladas.....	68
Figura 29. Dosador para mistura e homogeneização dos materiais.....	70
Figura 30. Foto da máquina injetora utilizada para injeção das peças (a) vista geral da máquina injetora e (b) detalhe da unidade de fechamento da máquina injetora.....	71
Figura 31. Exemplo de dispositivo dimensional.....	72
Figura 32. Equipamento de queda de esfera.....	73
Figura 33. Câmara fria.....	74
Figura 34. Equipamento de ensaio de Impacto Charpy.....	74
Figura 35. Entalhadeira utilizada para realização dos entalhes nos corpos de prova de Impacto Charpy.....	75
Figura 36. Estufa com ar circulante.....	76

Figura 37. Plastômetro.....	77
Figura 38. Mufla.....	77
Figura 39. Aparência da mistura final, polipropileno virgem (pontos brancos), polipropileno reciclado (pontos pretos) e masterbatch (pontos pretos).....	80
Figura 40. Esquemática da máquina injetora.....	84
Figura 41. Envoltório de roda (a), localização da peça no automóvel (b).....	85
Figura 42. Detalhamento do ponto de fixação para realização da análise dimensional.....	86
Figura 43. Ilustração do ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera.....	87
Figura 44. Teste de resistência ao impacto de esfera. (a) sem quebra, (b) com fissura e (c) com quebra.....	88
Figura 45. Ilustração do corpo de prova utilizado para o ensaio de resistência ao impacto Charpy.....	89
Figura 46. Fotografia da peça obtida pelo processo de moldagem por injeção. (a) vista superior. (b) vista frontal. (c) vista lateral.....	90
Figura 47. Resultado do ensaio de análise dimensional dos lotes com 100% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4) e virgem (PPV1 e PPV2).....	93
Figura 48. Resultado do ensaio de análise dimensional dos lotes com misturas de 30% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 70% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	94
Figura 49. Resultado do ensaio de análise dimensional dos lotes com misturas de 50% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 50% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	95
Figura 50. Resultado do ensaio de análise dimensional dos lotes com misturas de 70% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 30% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	95
Figura 51. Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera dos lotes com 100% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4) e virgem (PPV1 e PPV2).....	96

Figura 52. Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera dos lotes com misturas de 30% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 70% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	97
Figura 53. Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera dos lotes com misturas de 50% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 50% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	98
Figura 54. Resultado do ensaio de resistência ao impacto por queda de esfera dos lotes com misturas de 70% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 30% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	99
Figura 55. Resultado do ensaio de resistência ao impacto Charpy dos lotes com 100% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4) e virgem (PPV1 e PPV2).....	100
Figura 56. Resultado do ensaio de resistência ao impacto dos lotes com misturas de 30% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 70% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	101
Figura 57. Resultado do ensaio de resistência ao impacto dos lotes com misturas de 50% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 50% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	102
Figura 58. Resultado do ensaio de resistência ao impacto dos lotes com misturas de 70% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 30% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	103
Figura 59. Resultado do ensaio de estabilidade termooxidativa dos lotes com 100% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4) e virgem (PPV1 e PPV2).....	104
Figura 60. Resultado do ensaio de estabilidade termooxidativa dos lotes com misturas de 30% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 70% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	105
Figura 61. Resultado do ensaio de estabilidade termooxidativa dos lotes com misturas de 50% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 50% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de <i>masterbatch</i> (MB1 e MB2).....	106

Figura 62. Resultado do ensaio de estabilidade termooxidativa dos lotes com misturas de 70% de polipropileno reciclado (PPR1, PPR2, PPR3 e PPR4), 30% virgem (PPV1 e PPV2) e 2 % de *masterbatch* (MB1 e MB2).....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais.....	27
Tabela 2. Subdivisões dos polímeros quanto à estrutura química.....	30
Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea de alguns polímeros.....	38
Tabela 4. Temperatura de fusão de alguns polímeros.....	39
Tabela 5. Propriedades térmicas de alguns polímeros.....	41
Tabela 6. Classificação dos aditivos.....	42
Tabela 7. Classificação das causas da degradação.....	43
Tabela 8. Vantagens e desvantagens do uso de polímeros nos automóveis em substituição a outros materiais.....	64
Tabela 9. Apresentação das Amostras do Lote 1, com 100% de polímero virgem ou 100% de polímero reciclado.....	80
Tabela 10. Apresentação das Amostras do Lote 2.....	81
Tabela 11. Apresentação das Amostras do Lote 3.....	82
Tabela 12. Apresentação das Amostras do Lote 4.....	83
Tabela 13. Resultado dos ensaios de recebimento: Índice de Fluidéz e Teor de Carga para os materiais.....	91
Tabela 14. Resultado dos ensaios de recebimento: Índice de Fluidéz e Teor de Carga para os materiais.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACIONES

ABS	Copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno)
PP	Polipropileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
POM	Poliacetal
PBT	Poli(butileno tereftalato)
PTFE	Politetrafluoretileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
MFI	Melt Flow Index
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PS	Poliestireno
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
°C	Grau Celsius
h	Hora
PE	Polietileno
EPDM	Copoli(etileno/propeno/dieno)
BR	Polibutadieno
CR	Policloropreno
NBR	Borracha Nitrílica
NR	Borracha Natural
SAN	Copoli(estireno/acrilonitrila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PAN	Poliacrilonitrila
PVA	Poliacetato de Vinila
PET	Polietileno Tereftalato
PA6	Poliamida 6
PA6;6	Poliamida 6,6
PA6;10	Poliamida 6,10

PA11	Poliamida 11
PA12	Poliamida 12
PU	Poliuretano
HCl	Ácido Clorídrico
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
EVA	Copoli(etileno/acetato de vinila)
TE	Termoplástico de Engenharia
PPO	Poli(óxido de fenileno)
PPS	Poli(sulfeto de fenileno)
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
T _c	Temperatura de Cristalização
T _m	Temperatura de Fusão Cristalina
T _d	Temperatura de Degradação
kg	Quilograma
EPR	Copolímero de eteno-propeno
-CH ₃	Radical Metil
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
UV	Ultravioleta
atm	Atmosfera
i-PP	Polipropileno isotático
s-PP	Polipropileno sindiotático
a-PP	Polipropileno atático
TAC	Tecnologia Automotiva Catarinense
PPV1	Polipropileno Virgem 1
PPV2	Polipropileno Virgem 2
PPR1	Polipropileno Reciclado 1
PPR2	Polipropileno Reciclado 2
PPR3	Polipropileno Reciclado 3
PPR4	Polipropileno Reciclado 4

MB1	<i>Masterbatch 1</i>
MB2	<i>Masterbatch 2</i>
g/10min	Gramas por 10 minutos
kg/h	Quilograma por hora
s	Segundo
g	Gramma
J	Joule
mm	Milímetro
l	Litro
min	Minuto
m/s ²	Metro por segundo ao quadrado
kJ/m ²	Quilo Joule por metro ao quadrado

SUMÁRIO

Capítulo 1

Introdução.....	22
1.1 Considerações Iniciais.....	22
1.2 Objetivo.....	25

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	26
2.1 Polímeros.....	26
2.1.1 Classificação do polímeros.....	28
2.1.1.1 Quanto ao número de unidades repetitivas monoméricas.....	28
2.1.1.2 Quanto à estrutura química.....	29
2.1.1.3 Quanto ao método de preparação.....	31
2.1.1.4 Quanto ao comportamento mecânico.....	32
2.1.1.5 Quanto ao desempenho mecânico.....	36
2.2 Comportamento térmico dos polímeros.....	37
2.3 Aditivos.....	41
2.4 Degradação de materiais poliméricos.....	43
2.4.1 Degradação térmica.....	45
2.4.2 Degradação Termooxidativa.....	45
2.4.3 Degradação Fotooxidativa.....	46
2.5 Métodos de processamento de polímeros termoplásticos.....	47

2.5.1 Transformação de termoplástico pelo processo de moldagem por injeção.....	48
2.5.2 Máquina injetora.....	48
2.5.3 Molde.....	51
2.5.4 Ciclo de injeção.....	52
2.6 Reciclagem dos polímeros.....	54
2.6.1 Reciclagem primária.....	55
2.6.2 Reciclagem secundária.....	55
2.6.3 Reciclagem terciária.....	56
2.6.4 Reciclagem quaternária.....	56
2.7 Polipropileno.....	57
2.7.1 Propriedades do Polipropileno.....	61
2.8 Os polímeros na indústria automotiva.....	63

Capítulo 3

Materiais e Métodos.....	65
3.1 Materiais.....	65
3.1.1 Polímero Virgem - Polipropileno.....	67
3.1.2 Polímero Reciclado – Polipropileno.....	67
3.1.2.1 Reciclado 1 – Fornecedor 1.....	68
3.1.2.2 Reciclado 2 – Fornecedor 2.....	68
3.1.2.3 Reciclado 3 – Fornecedor 3.....	68
3.1.2.4 Reciclado 4 – Fornecedor 4.....	69
3.1.3 Aditivos – <i>Masterbatch</i>	69

3.1.3.1 <i>Masterbatch</i> 1.....	69
3.1.3.2 <i>Masterbatch</i> 2.....	69
3.1.4 Equipamentos de Processo.....	70
3.1.4.1 Dosador.....	70
3.1.4.2 Máquina Injetora.....	70
3.1.5 Equipamentos de Ensaio.....	72
3.1.5.1 Dispositivo Dimensional.....	72
3.1.5.2 Equipamento de Queda de Esfera.....	72
3.1.5.3 Câmara Fria.....	73
3.1.5.4 Equipamento de Impacto Charpy.....	74
3.1.5.5 Entalhadeira.....	75
3.1.5.6 Estufa Com Ar Circulante.....	75
3.1.5.7 Plastômetro.....	76
3.1.5.8 Mufla.....	77
3.2 Metodologia.....	78
3.2.1 Ensaio de Recebimento dos Materiais.....	78
3.2.1.1 Índice de Fluidéz.....	78
3.2.1.2 Teor de Carga.....	78
3.2.2 Dosagem.....	79
3.2.3 Misturas Testadas.....	79
3.2.4 Moldagem por Injeção.....	83
3.2.5 Preparação das peças – Envolórios de Rodas.....	85

3.2.6 Características Físicas.....	85
3.2.6.1 Análise Dimensional.....	85
3.2.6.2 Resistência ao Impacto por Queda de Esfera.....	86
3.2.6.3 Resistência ao Impacto Charpy.....	88
3.2.6.4 Estabilidade Termooxidativa.....	89

Capítulo 4

Resultados e Discussão.....	90
4.1 Peças injetadas.....	90
4.2 Ensaio de Recebimento dos Materiais.....	91
4.2.1 Índice de Fluidéz.....	91
4.2.2 Teor de Carga.....	92
4.3 Ensaio de Análise Dimensional.....	93
4.4 Resistência ao Impacto por Queda de Esfera.....	96
4.5 Resistência ao Impacto Charpy.....	99
4.6 Estabilidade termooxidativa.....	104

Capítulo 5

Conclusões.....	108
5.1 Análise Dimensional.....	108
5.2 Resistência ao Impacto por Queda de Esfera.....	108
5.3 Resistência ao Impacto Charpy.....	108
5.4 Estabilidade Termooxidativa.....	109

Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	110
Referências Bibliográficas.....	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Nos últimos anos as indústrias ligadas ao setor automobilístico realizaram grandes investimentos para aumentar a quantidade de componentes em polímero nos veículos, envolvendo aquisição de equipamentos de processamento e caracterização de partes plásticas, bem como treinamento e contratação de pessoal especializado na área (SILVA, 2009). Atualmente os materiais poliméricos termoplásticos e termorrígidos representam cerca de 6 % do peso total dos veículos no Brasil, sendo que na Europa esse valor chega a 12%. Entre os polímeros utilizados pode-se citar o ABS, PP, PEAD, POM, PBT, PTFE, entre outros (HEMAIS, 2003).

A vantagem da utilização de polímeros está ligada à redução de peso dos veículos, o que leva a um menor consumo de combustível e conseqüentemente, diminuição dos níveis de emissões de poluentes, bem como uma redução de custo, pois os polímeros empregados atualmente possuem um custo inferior em relação aos primeiros polímeros empregados na indústria automobilística. Além desses fatores, os polímeros apresentam menores investimentos em manufatura, em relação aos componentes metálicos, e a possibilidade de atender às novas tendências de design, pois permitem a moldagem de peças complexas com um custo inferior em relação à utilização de materiais metálicos (ABIMEI, 2009).

Entre os polímeros utilizados na indústria automobilística, o polipropileno (PP) corresponde a aproximadamente 60% do total, por ser muito popular como um plástico *commoditie*, também denominado na indústria automobilística como “plástico de engenharia barato”. Em relação ao polietileno de baixa (PEBD) e alta densidades (PEAD), o PP possui maior rigidez, menor densidade e boa resistência mecânica para temperaturas acima de 100°C, quando não sujeito à tensões. Além disto, o PP oferece boa resistência à fadiga, boa resistência química, boa resistência à trinca por tensão, boa resistência à detergente, boa dureza e facilidade no processamento por moldagem por injeção ou extrusão quando comparado ao PEBD e PEAD (TRIPATHI, 2002).

O aumento de partes em polímeros nos veículos contribui para o aumento de resíduos plásticos no meio ambiente, os quais podem não ser destinados de forma correta em termos ambientais após sua utilização. De forma geral, de todos os polímeros processados no Brasil, apenas 18% é reciclado (NASCIMENTO, 2009). No Brasil, atualmente, não há uma legislação específica sobre reciclagem de polímeros, diferentemente do que ocorre na Europa e nos Estados Unidos, onde a indústria é obrigada a monitorar o material utilizado além da cadeia normal de fornecimento, e deve levar em consideração o material depois de sua utilização, tanto em bens duráveis como não duráveis. Na Europa, por exemplo, as indústrias Fiat e Montell Poleolefinas, organizaram um projeto que desmonta os veículos no fim de sua vida útil e, quando possível, as autopeças são reutilizadas na produção de novos produtos (KARIAN, 2003; MARTINS, 1999). Nesse caso, e nos projetos de veículos novos passou a ser utilizado o conceito de PP versáteis (KARIAN, 2003), ou seja, utilização e um *grade* de PP que atenda a modelos de peças diferentes, adotado por algumas montadoras envolvendo a fabricação de várias peças utilizando a mesma formulação de polímero. Por exemplo, as peças de acabamento interno de um automóvel como as colunas A, B e C e painel de instrumentos, de modelos diferentes de automóveis produzidos por um mesmo fabricante, possuem uma formulação de polipropileno contendo 20% de talco. Isto facilita a reciclagem do automóvel, pois várias peças possuem a mesma formulação, bem como uma redução de custo, pois no desenvolvimento de um projeto novo de automóvel não é necessário formular uma nova família de materiais. Projeto para a reciclagem (DFR, *Design for Recycling*) significa realizar a atividade de projetar um produto prevendo a sua reciclagem, com a finalidade de facilitar a desmontagem do produto para a recuperação do material contido. Esse conceito tem como uma das premissas a diminuição do número de peças e da variedade de materiais utilizados, e ainda o projeto de conjuntos onde seja possível se identificar claramente os materiais para a sua separação futura (MEDINA, 2002).

A indústria automotiva, em virtude da preocupação com o meio ambiente e redução de custo, vem procurando utilizar componentes em polímeros produzidos com material reciclado. Entretanto, o uso é limitado a algumas partes do veículo devido às propriedades inferiores do reciclado e também pela emissão de odores desagradáveis, o que impede sua utilização em peças de acabamento interno do veículo (OTHA, 2002). O emprego de polímeros reciclados em partes automotivas está muito ligado à função e desempenho exigido, sendo que sua utilização resulta em partes com propriedades inferiores em relação ao polímero virgem, porém, é possível utilizar uma formulação com uma determinada proporção

de polímero reciclado e virgem que atendam uma determinada especificação sem prejuízo a funcionalidade do produto final.

O mercado brasileiro conta atualmente com aproximadamente 780 empresas recicladoras de materiais plásticos, porém menos de 5% tem condições de implementar um sistema da qualidade robusto que vise garantir a qualidade do produto (GIANELLI, 2009). Há três fatores importantes que devem ser levados em consideração na avaliação de uma empresa fornecedora de polímero reciclado: 1) qualidade do polímero, 2) capacidade de fornecimento da empresa, ligada à disponibilidade do polímero no mercado e 3) custo. A qualidade do material reciclado é o item mais importante para que um polímero reciclado seja comercializado, por esse motivo os fornecedores de matéria-prima reciclada devem ser criteriosamente avaliados e homologados, por meio de auditorias regulares do sistema de gestão da qualidade e processo, para assegurar a qualidade do material fornecido (KARIAN, 2003).

Durante os diferentes estágios do ciclo de vida do PP, envolvendo sua síntese, armazenagem, processamento e uso final, o polímero é susceptível à degradação oxidativa, principalmente em temperaturas superiores a 100°C. A reação química dominante é a cisão da cadeia por ataque de radicais livres nos carbonos terciários da cadeia principal, gerando grupos hidroxilas e carbonilas. As alterações na estrutura do PP devido à degradação causam aumento do índice de fluidez (MFI - *Melt Flow Index*), quando comparado à mesma resina virgem, com diminuição da viscosidade devido à diminuição da massa molar, com perdas significativas das propriedades mecânicas, tornando o material mais frágil (MARTINS, 1999).

Por esses motivos, o PP nas plantas de manufatura de reciclados sempre recebe uma determinada quantidade de antioxidantes: primários, utilizados para estabilizar poliolefinas no processamento e uso final, a longo tempo e os secundários, que são aditivos de processamento que previnem e inibem a geração de radicais livres. A adição destes aditivos visa diminuir a degradação do PP no processamento e estender a vida útil do produto (MARTINS, 1999). Uma nova carga de aditivos, além dos antioxidantes, pode ser adicionada ao PP reciclado com a finalidade de recuperar as propriedades perdidas durante o processamento e uso.

Gijsman et al apresentaram estudos utilizando amostras de resina de PP virgem misturada ao PP reciclado, obtidas após envelhecimento acelerado e mostraram que após 100h de envelhecimento em estufa com ar circulante a 130°C, amostras com 100 % de resina reciclada já apresentaram degradação total, e adicionando-se de 20% a 50% de PP virgem, as

amostras resistiram até 250h. Neste mesmo estudo foi observado que a adição de estabilizantes durante o reprocessamento foi efetivo e que estendeu o tempo útil do teste de envelhecimento em até 500%.

Alguns trabalhos de caráter científico têm sido publicados, onde os pesquisadores buscam apresentar resultados de ensaios utilizando resinas recicladas após envelhecimento acelerado seguido de novo reprocessamento, utilizando apenas amostras de laboratório (GIJSMAN et. al, 2006). Outros trabalhos apresentam resultados de experimentos realizados com a utilização de polímero reciclado em peças automotivas, por exemplo, para choque (FERNANDES, 2007; OLIVEIRA, 2006).

O estudo da utilização do polipropileno reciclado em envoltório de roda visa estimular a indústria automotiva à aumentar o uso destes materiais, dando um uso mais nobre ao material e agregando maior valor ao produto da reciclagem. Dessa forma desonera-se o impacto ambiental que o descarte desses materiais pode causar ao meio ambiente, os quais podem levar até 300 anos para degradar. Ao mesmo tempo, esse novo mercado poderá criar diversos postos de trabalho, nos mais diversos níveis, desde a separação do material reciclado, o processamento e produção, o desenvolvimento de novos produtos, até a venda do produto final. Para a indústria automotiva os maiores ganhos estão ligados ao comprometimento com o meio ambiente e redução de custo no produto final.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objeto avaliar a utilização de polipropileno reciclado na produção de envoltórios de roda de automóveis com avaliação das propriedades funcionais: análise dimensional e resistência ao impacto por queda de esfera; propriedade mecânica: resistência ao impacto Charpy; e degradação: estabilidade termooxidativa. Os envoltórios injetados foram obtidos a partir de formulações contendo PP virgens e PP reciclados disponíveis comercialmente, nas proporções de 100% (PP virgem ou reciclado), 70% de PP virgem com 30% de PP reciclado, 50% de PP virgem com 50% de PP reciclado, e 30% de PP virgem com 70% de PP reciclado, com exceção das misturas com 100% dos materiais, houve também a adição de 2% de *masterbatch*.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros

Animais, plantas e todos os organismos vivos são compostos por polímeros. A utilização de materiais poliméricos pelo homem remonta desde a Antiguidade, envolvendo materiais poliméricos naturais, como a borracha e resinas obtidas a partir de material vegetal. A obtenção de materiais poliméricos 100% sintéticos é um processo que requer tecnologia complexa, uma vez que envolve o conhecimento da área de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados partindo de materiais naturais, como a obtenção do nitrato de celulose, obtido a partir do algodão e ácido nítrico. Somente no início do século XX os processos de obtenção de polímeros sintéticos começaram a ser viabilizados e apresentaram um desenvolvimento acelerado a partir da década de 1920 (CANEVAROLO, 2002; CANTO, 1997).

O progresso da indústria acompanhou a evolução da química orgânica que, principalmente na Alemanha, permitiu o descobrimento de muitas substâncias novas. Hermann Staundinger propôs em 1920 a teoria que a borracha se compunha de unidades moleculares repetidas, de grande tamanho, que passaram a ser chamadas de macromoléculas. Essa comprovação abriu caminho para a descoberta, antes da metade do século, dos poliestirenos, do vinil, das borrachas sintéticas e das poliuretanas e silicones, todos de amplo uso e obtidos a partir de matérias-primas vegetais e minerais. Na década de 1950 os professores Karl Ziegler e Giulio Natta desenvolveram os catalisadores organometálicos utilizados na polimerização das poliolefinas, conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa (CANEVAROLO, 2002; MANO, 1999). A Tabela 1 apresenta a evolução dos principais polímeros comerciais.

Tabela 1 - Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais (CANEVAROLO, 2002)

Polímero	1ª Ocorrência	1ª Produção Industrial
PVC – Poli(Cloreto de vinila)	1915	1933
PS – Poliestireno	1900	1936/1937
PEBD – Polietileno de baixa densidade	1933	1939
PA – Poliamida	1930	1940
PEAD – Polietileno de alta densidade	1953	1955
PP – Polipropileno	1954	1959
PC – Policarbonato	1953	1958

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma grande molécula (macromolécula) composta pela repetição de pequenas unidades químicas (EBEWELE, 1996). As unidades de repetição estão ligadas umas às outras por meio de ligação química do tipo covalente. O monômero é a matéria-prima para a produção de um polímero.

A Figura 1 demonstra esquematicamente a formação dos polímeros pelo processo de polimerização.

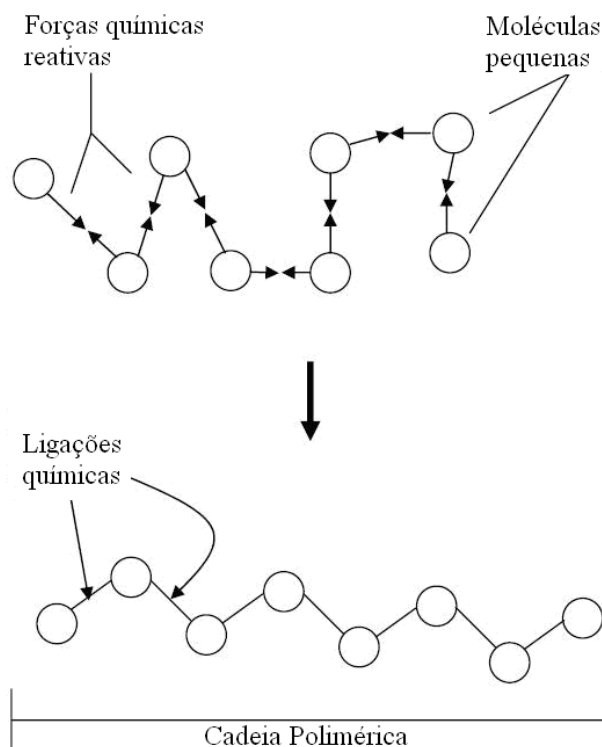


Figura 1 - Esquema do processo de polimerização (STRONG, 2000)

Os polímeros podem ser classificados de várias maneiras, uma classificação abrangente é baseada na origem do polímero, natural ou sintética. Outras classificações são baseadas na estrutura química, método de preparação, suas características tecnológicas, e quanto ao seu desempenho mecânico (MARINHO, 2005).

2.1.1 Classificação dos polímeros

2.1.1.1 Quanto ao número de unidades repetitivas monoméricas

Quanto ao número de unidades repetitivas monoméricas os polímeros podem ser classificados em homopolímeros e copolímeros (PAOLI, 2009).

a) Homopolímeros

Os polímeros são classificados como homopolímeros quando são originados de uma única unidade repetitiva monomérica, sendo lineares ou ramificados. A Figura 2 apresenta exemplos de polímeros homopolímeros.

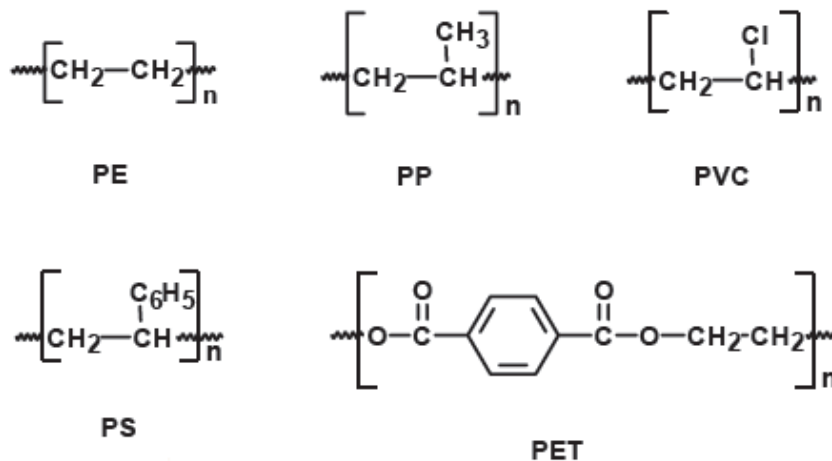


Figura 2 - Estrutura química dos 5 homopolímeros mais produzidos no Brasil (PAOLI, 2009)

b) Copolímeros

Os copolímeros são formados por dois ou mais co-mônômeros e poderão ocorrer em bloco, alternados, de forma aleatória, por enxertia.

A Figura 3 apresenta exemplos de polímeros copolímeros.

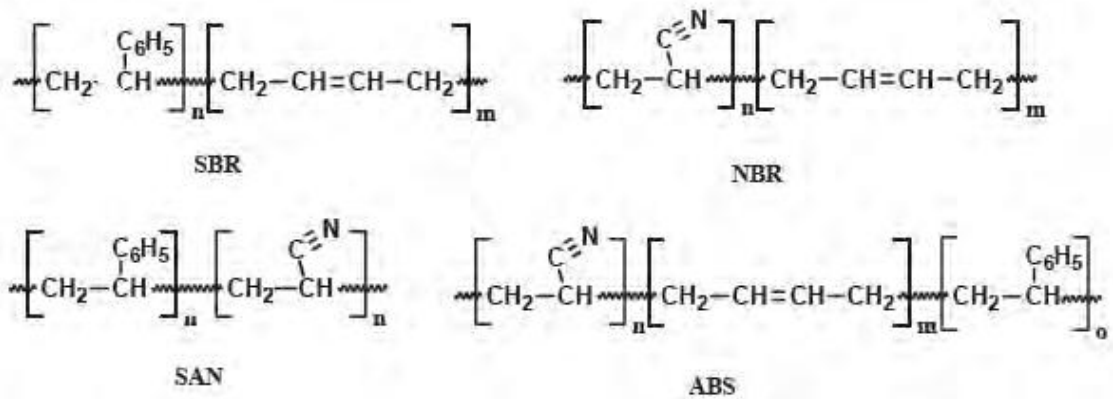
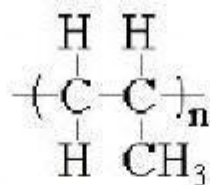


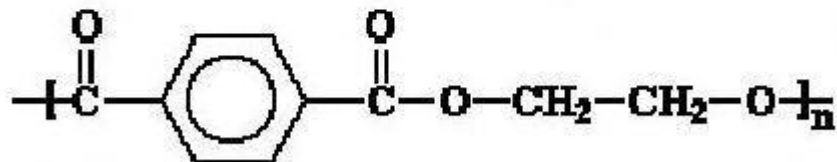
Figura 3 - Estrutura química das unidades repetitivas de diversos copolímeros que são produzidos no Brasil (PAOLI, 2009)

2.1.1.2 Quanto à estrutura química

Dentro desta classificação, o polímero é analisado a partir da estrutura química do seu mero, e são subdivididos em duas categorias: polímeros de cadeia carbônica, que apresentam somente átomos de carbono em sua cadeia principal, e polímeros de cadeia heterogênea, que além do carbono apresentam outros átomos em sua cadeia principal (CANEVAROLO, 2002). A Figura 4 apresenta exemplos de polímeros com cadeia carbônica e heterogênea.



a) Polímero de cadeia carbônica



b) Polímero de cadeia heterogênea

Figura 4 - Exemplos de polímeros com cadeia carbônica (a) e heterogênea (b)

A Tabela 2 apresenta as subdivisões dos polímeros quanto à estrutura química.

Tabela 2 - Subdivisões dos polímeros quanto à estrutura química (CANEVAROLO, 2002)

POLÍMEROS	EXEMPLOS
CADEIA CARBÔNICA	Polioléfinas Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Polibutileno, Poliisobutileno, e Copoli(etileno/propréno/dieno) (EPDM).
	Polímeros de Dienos Polibutadieno (BR), Policloropreno (CR), Borracha Nitrílica (NBR), e Borracha Natural (NR).
	Polímeros Estirênicos Copoly(estireno/acrilonitrila) (SAN), Copoly(acrilonitrila/butadieno/estireno) (ABS), Copoly(butadieno/estireno) (SBR), Copoly(estireno/butadieno/estireno) (SBS), e Copoly(estireno/isopreno/estireno) (SIS).
	Polímeros Clorados Poli(cloreto de vinila) (PVC).
	Polímeros Fluorados Politetrafluoroetileno (PTFE)
	Polímeros Acrílicos Poli(metacrilato de metila) (PMMA), e Poli(acrilonitrila) (PAN).
	Polivinil Ésteres Poliacetato de Vinila (PVA).
	Poli(fenol-formaldeído) Resina sólida Novolaca, e Resina líquida Resol.
CADEIA HETEROGÊNEA	Poliéteres Poliacetal (POM)
	Poliésteres Polietileno Tereftalato (PET), Poli(butileno tereftalato) (PBT)
	Policarbonato Policarbonato (PC).
	Poliâmidas Poliâmidas (PA6, PA6,6; PA6,10; PA11; PA12)
	Poliuretanos Poliuretano (PU).
	Aminoplásticos Resina Termofixa de ureia-formaldeído (Synteco), e a melamina-formaldeído (Fórmica).
	Derivados da Celulose Acetato de Celulose, Acetato-butirato de Celulose, carboxi-metil-celulose e celulose regenerada.
	Siliconas Polidimetil Silicona (Silicone).

2.1.1.3 Quanto ao método de preparação

O segundo tipo de classificação dos polímeros foi sugerido por Carothers em 1929, onde divide os polímeros em duas grandes classes: polímeros de adição e polímeros de condensação.

a) Polímeros de adição

São aqueles em que durante a sua formação não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total o peso do polímero formado é igual ao peso do monômero adicionado. Normalmente estes polímeros têm cadeia carbônica, como por ex.: PE, PP, PVC, PMMA, etc (CANEVAROLO, 2002). A Figura 5 apresenta um exemplo de reação de adição da polimerização do estireno.

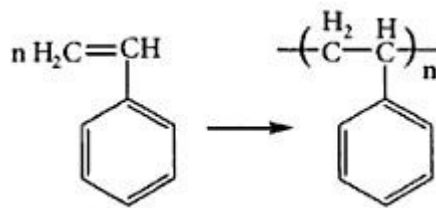


Figura 5 - Polimerização do estireno exemplificando a formação de um polímero de adição, n é o grau de polimerização do polímero resultante (AKCELRUD, 2007)

a) Polímeros de condensação

Outro modo de polimerização usado em grande escala pela indústria de polímeros é a polimerização por condensação, é originária da reação de dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (CANEVAROLO, 2002). De um modo geral, ela ocorre pela reação de dois monômeros difuncionais com a geração, ou não, de um subproduto de baixa massa molar. Foi usada pela primeira vez por Carothers para obter o Nylon, que é uma poliamida, pela reação de um ácido dicarboxílico com uma diamina. Além das poliamidas podemos citar como exemplo, a reação de esterificação envolvendo um ácido dicarboxílico e um diol formando um poliéster e água. Esta forma de polimerização é usada industrialmente para obter o poli(tereftalato de etileno), PET, reagindo o éster dimetílico do ácido *p*-tereftálico com etilenodiol, apresentado na Figura 6. De um modo geral empregam-se

moléculas com funções carboxílicas ou álcool nas duas extremidades, de modo que a reação se auto propague. Usam-se catalisadores para controlar o processo de polimerização e a distribuição de massa molar. No caso do PET são usados sais de antimônio (III) ou de germânio (IV) para catalisar as reações de condensação. Este tipo de polimerização é geralmente feito em batelada e a reação é interrompida quando se esgotam os reagentes no meio reacional (PAOLI, 2009).

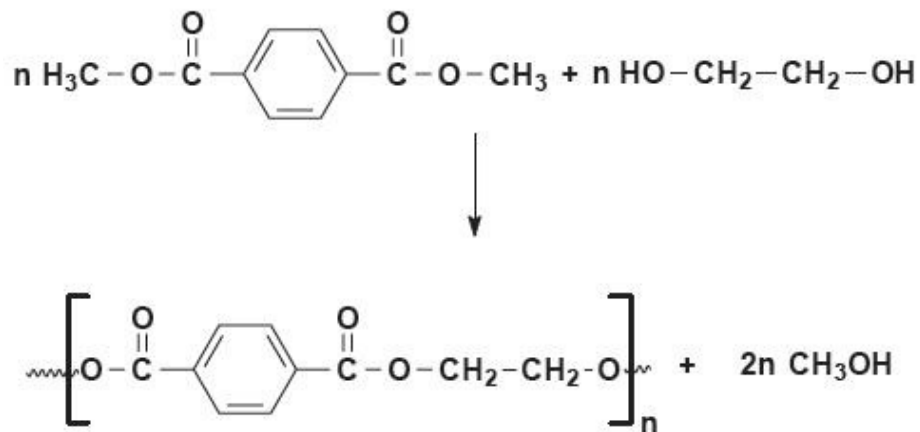


Figura 6 - Polimerização por condensação, o exemplo do PET (PAOLI, 2009)

Na polimerização por condensação, os resíduos dos catalisadores também serão contaminações que poderão agir como iniciadores de um processo de degradação. Além disso, as ligações tipo éster ou amida podem ser rompidas por hidrólise regenerando o ácido carboxílico e o álcool ou a amina. Esta reação de hidrólise é semelhante a uma despolimerização e é catalisada por ácido e acelerada em ambiente úmido a altas temperaturas. Isto torna os poliésteres e poliamidas particularmente sensíveis à umidade e contaminantes ácidos quando são aquecidos (PAOLI, 2009).

2.1.1.4 Quanto às características de fusibilidade

Os polímeros podem ser classificados, quanto suas características de fusibilidade em:

a) Termoplásticos

Os polímeros que possuem macromoléculas compostas de cadeias lineares ou ramificadas e que se mantêm unidos por forças intermoleculares são denominados termoplásticos. Estes polímeros, sob o efeito de temperatura e pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada a sollicitação de temperatura e pressão, se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. O termo termoplástico origina-se da palavra termos (calor) e plasto (maleável), uma vez que nos termoplásticos as forças intermoleculares tornam-se fracas sob a ação do calor e passam a ser, então maleáveis. São diferenciados entre termoplásticos amorfos e termoplásticos semicristalinos (CANEVAROLO, 2002; MICHAELI, 1995).

- **Termoplásticos amorfos** possuem cadeias moleculares ramificadas e cadeias secundárias longas e não podem apresentar, devido à sua estrutura irregular, um estado de empacotamento denso das cadeias. Estas cadeias moleculares são como novelos de lã entrelaçados entre si. Como os termoplásticos amorfos são transparentes, estes materiais também são denominados de vidros sintéticos ou orgânicos (MICHAELI, 1995).

Os termoplásticos amorfos são rígidos e vítreos abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , e flexíveis e com consistência de borracha acima desta temperatura (GROOVER, 1997). Os termoplásticos amorfos não apresentam temperatura de fusão cristalina, T_m , porque não possuem cristalinidade (AKCELRUD, 2001). Exemplos de termoplásticos amorfos são o PVC, PC, PMMA e PS. A Figura 7 representa esquematicamente a estrutura de um polímero amorfo.

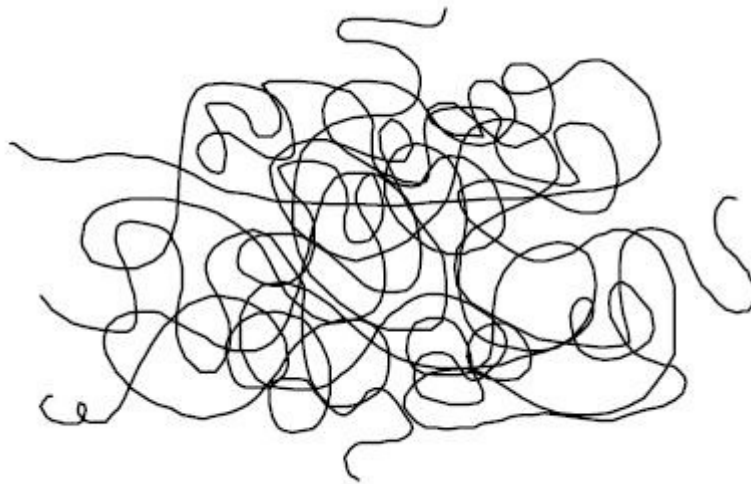


Figura 7 - Representação esquemática da estrutura de um polímero amorfo (SANT'ANNA, 2007)

- **Termoplásticos semicristalinos**, se as macromoléculas possuírem apenas poucas ramificações e, por isso, pequenas e poucas cadeias secundárias, então há possibilidade de gerar regiões ordenadas nas cadeias de moléculas individuais, que são por isso, densamente compactadas. A região do polímero com estado de organização elevado denomina-se região cristalina ou de cristalização. Apesar disso, devido às longas cadeias moleculares que também se entrelaçam na polimerização, não há uma cristalização completa. Apenas algumas partes da molécula conseguem se manter organizadas, enquanto outras partes estão longe uma das outras e encontram-se desorganizadas. Estas regiões desordenadas são denominadas de regiões amorfas. São denominados termoplásticos semicristalinos os termoplásticos onde são encontradas regiões cristalinas e amorfas (MICHAELI, 1995). Os termoplásticos semicristalinos podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, do tamanho dos cristais e da posição relativa entre eles (MANRICH, 2005). Exemplos de termoplásticos semicristalinos são: PP, PE, POM e PA. A Figura 8 apresenta esquematicamente a estrutura de um polímero semicristalino com domínios cristalinos (ordenados) e amorfos (desordenados).



Figura 8 - Representação esquemática da estrutura de um polímero semicristalino com domínios cristalinos (ordenados) e amorfos (desordenados) (SANT'ANNA, 2007)

b) Termorrígidos

Polímeros termorrígidos também conhecidos por termofixos, termoendurecidos, polímero em rede ou em retículo, são polímeros que, quando sujeitos à aplicações de temperatura e pressão, amolecem e fluem adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre as cadeias e se solidificam. Subseqüentes aplicações de temperatura e pressão não têm mais influência, ou seja, não amolecem com o aumento da temperatura e por isso, uma vez produzidos, não podem ser re-deformados ou reprocessados (CANEVAROLO, 2002). Para esse tipo de polímero, uma elevação contínua da temperatura leva à degradação do material antes que ocorra uma mudança abrupta nas suas propriedades mecânicas. Sendo assim, tais materiais são de difícil reciclagem e após terem adquirido sua forma final, é possível processá-lo apenas via usinagem. Os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas). Polímeros termorrígidos apresentam cadeias conectadas entre si por ramificações. Assim, ligações químicas primárias (covalentes) são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações constituidoras das cadeias poliméricas (com a conseqüente degradação). Assim sendo, percebe-se que o tipo de ligação entre cadeias, nesse caso, é responsável pelo comportamento característico dos

termorrígidos de não serem facilmente conformados e reprocessados por meio apenas da ação conjunta de pressão e temperatura. Exemplos desse tipo de material englobam as borrachas vulcanizadas, os hidrogéis, as resinas epoxidícas e fenólicas, entre outras.

2.1.1.5 Quanto ao desempenho mecânico

Esta classificação leva em conta o desempenho mecânico do polímero quando usado em um item ou peça.

a) Termoplásticos convencionais (*commodities*): são polímeros de baixo custo, com baixo nível de exigência mecânica, alta produção e facilidade de processamento. A produção destes termoplásticos somados corresponde a aproximadamente 90% da produção total de polímeros no mundo. Como exemplos, podem ser citados: as poliolefinas (PEBD, PEAD, PP), PS e o PVC (CANEVAROLO, 2002).

b) Termoplásticos especiais: são polímeros com um custo levemente superior aos convencionais, mas com algumas características um pouco melhores, tais como, melhor resistência ao impacto, melhor resistência a temperatura. Nesta classe têm-se os copolímeros copoli(etileno/acetato de vinila) (EVA) e copoli(estireno/acrilonitrila) (SAN), e os homopolímeros de politetrafluoretileno (PTFE) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). Em dois deles (PMMA e SAN) procura-se alta transparência e em outro (PTFE), alta estabilidade térmica e química (CANEVAROLO, 2002).

c) Termoplásticos de engenharia (TE): a confecção de peças de bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos (engrenagens, peças técnicas para a indústria eletroeletrônica e automobilística, etc.) exige do polímero, principalmente boa resistência mecânica (rigidez), tenacidade e alta estabilidade dimensional e térmica. Isso é conseguido nos TE, tendo-se como exemplos as poliamidas (Nylons em geral), poliésteres termoplásticos, poliacetais (homopolímeros e copolímeros), policarbonato (PC), copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno) (ABS) e poli(óxido de fenileno) (PPO) (CANEVAROLO, 2002).

d) Termoplásticos de engenharia especiais: em aplicações onde alta temperatura é a exigência maior, são utilizados polímeros com grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, que aumenta a estabilidade térmica para uso ininterrupto a temperaturas acima de 150°C. Como exemplo, tem-se polímeros contendo enxofre; polissulfonas, poli(sulfeto de fenileno) (PPS), poliimididas (poliimida-poliâmida), alguns poliuretanos, poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e polímeros de cristal líquido polimérico (CANEVAROLO, 2002).

A Figura 9 apresenta a classificação dos polímeros quanto ao desempenho mecânico, considerando-se o custo, volume produzido, conteúdo tecnológico, consumo e diferenciação.

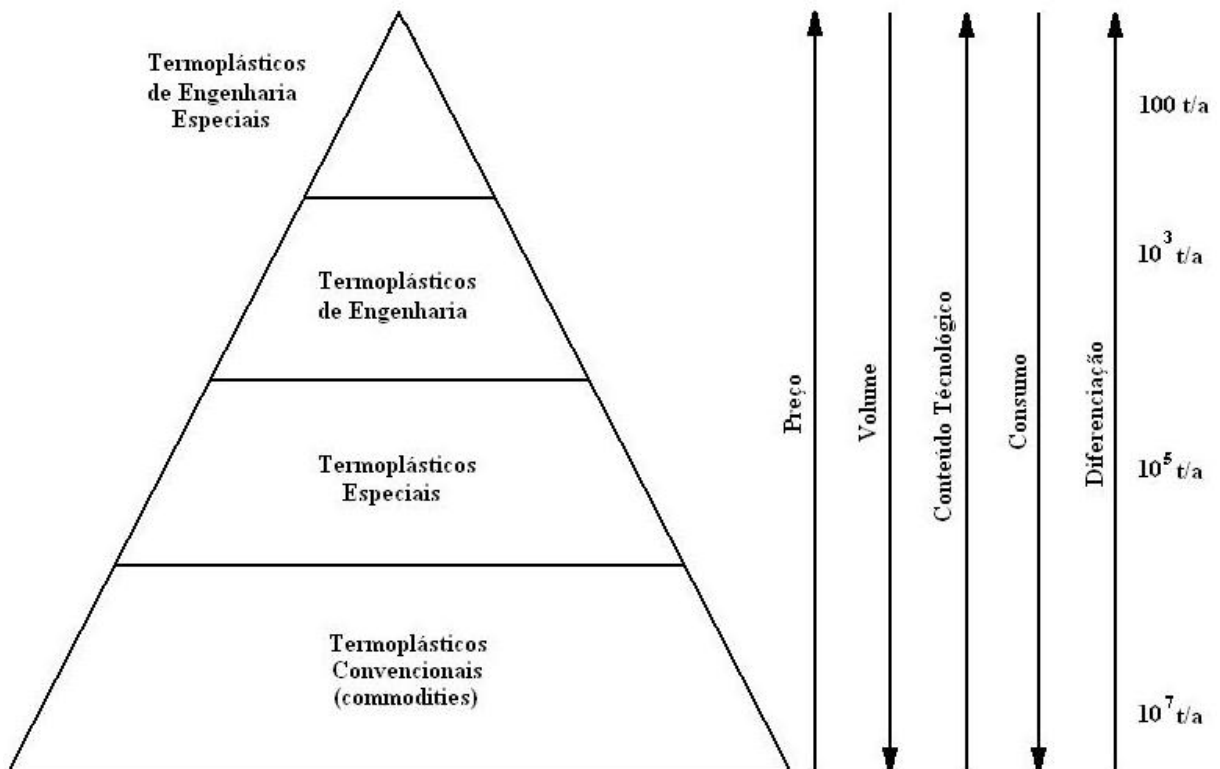


Figura 9 - Classificação dos polímeros quanto ao desempenho mecânico (HEMAIS, 2003)

2.2 Comportamento térmico dos polímeros

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente

proporcional à temperatura. Para compreender o desempenho termomecânico de um polímero é fundamental conhecer suas características físico-químicas. Normalmente, o polímero é processado em temperaturas elevadas quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso e é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. Tal variabilidade de comportamento é uma característica utilizada pela indústria para a seleção do material adequado a uma dada aplicação. De um modo geral, os polímeros podem apresentar até quatro temperaturas de transição importantes: transição vítrea, de fusão cristalina, de cristalização, e de degradação (CANEVAROLO, 2002).

a) Temperatura de transição vítrea ou T_g

A temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da T_g , as moléculas apresentam-se quase totalmente imóveis, apenas vibram parcialmente; acima, as moléculas começam a vibrar mais e mais, entrando no estado borrachoso, sendo mais facilmente deformáveis por cisalhamento; e bem mais acima da T_g fluem com facilidade, pois sua viscosidade é baixa. T_g trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, ou seja, algumas propriedades mudam com T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc (CANEVAROLO, 2002; MANRICH, 2005). A Tabela 3 apresenta a temperatura de transição vítrea de alguns polímeros.

Tabela 3 - Temperaturas de transição vítrea de alguns polímeros (STRONG, 2000)

Polímero	T (°C)
Polietileno (PEBD)	-125
Polipropileno atático (PP)	-20
Poli(acetato de vinila) (PVAc)	28
Polietileno tereftalato (PET)	69
Policloreto de vinila (PVC)	81
Polipropileno isotático (PP)	100
Poliestireno (PS)	100
Poli(metacrilato de metila) atático (PMMA)	105

b) Temperatura de fusão cristalina ou T_m

A temperatura de fusão cristalina é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Essa transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só há sentido de ser aplicada em polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis tais como volume específico, entalpia, etc (CANEVAROLO, 2002). A Tabela 4 apresenta a temperatura de fusão de alguns polímeros.

Tabela 4 - Temperatura de fusão de alguns polímeros (MARINHO, 2005)

Polímero	T(°C)
Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	135
Poli(metacrilato de metila) atático (PMMA)	115
Polipropileno isotático (PP)	176
Polietileno tereftalato (PET)	265
Nylon 6,6	265
Politetrafluoretileno (PTFE)	327

c) Temperatura de cristalização ou T_c

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima de T_m , o polímero atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organizem espacialmente de forma regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem, formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica, produzindo a cristalização da massa fundida. A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor (T_c), estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra, ou dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente, e a cristalização ocorre dentro de

uma faixa de temperatura. Neste último caso, normalmente define-se T_c como a temperatura onde tem-se a máxima taxa de conversão da cristalização, ou seja, o pico na curva da variável que está se medindo. A cristalização isotérmica é a mais estudada, mas em termos práticos, a mais importante é a dinâmica, que está mais próxima dos processos industriais de solidificação de uma massa polimérica fundida para a formação de um produto (CANEVAROLO, 2002).

d) Temperatura de degradação ou T_d

Em seu estado fundido, o polímero retém uma grande quantidade de energia que se traduz em movimentos livres das cadeias. Se energia a mais é adicionada, a amplitude desses movimentos aumenta e pode-se chegar a um ponto onde as ligações começam a se romper. A quebra das ligações covalentes leva à perda das propriedades dos polímeros. Isto é chamado de decomposição ou degradação e a temperatura na qual isto ocorre é chamada de temperatura de degradação ou decomposição (T_d) (OLIVEIRA, 2006). Um meio para se determinar a temperatura de degradação de um polímero é o teste termogravimétrico (TGA). A TGA é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa em função da temperatura. A alteração da massa é associada à degradação da amostra.

Para os termoplásticos, a decomposição ocorre geralmente no estado fundido, enquanto que nos termorrígidos ocorre no estado sólido. Quando um termoplástico se degrada, geralmente, libera gases e pode haver a formação de ligações cruzadas, transformando-se em um termorrígido. Quando um termorrígido se degrada torna-se um material carbonizado (OLIVEIRA, 2006).

Outra temperatura importante para os polímeros é a temperatura de processamento, e esta é a temperatura na qual o polímero torna-se adequado para a moldagem. A temperatura de processamento depende do tipo do polímero e do tipo de processamento a ser utilizado para moldagem do produto (ASM HANDBOOK, 1988). A Tabela 5 apresenta propriedades térmicas de alguns polímeros.

Tabela 5 - Propriedades térmicas de alguns polímeros (ASM HANDBOOK,1988)

Polímero	T _g (°C) mín. e máx.	T _m (°C) mín. e máx.	Temperatura de Processamento (°C) mín. e máx.
PEBD	-90 a -25	98 a 115	149 a 232
PEAD	-110	130 a 137	177 a 260
PP	-25 a -20	160 a 180	190 a 288
ABS	100	110 a 125	177 a 260
Nylon 6,6	49	243 a 260	260 a 327
PET	66 a 80	212 a 265	227 a 349
PC	149	140 a 149	271 a 300
PPO	190 a 220	260 a 482	204 a 354

2.3 Aditivos

A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação dos polímeros já existentes. Neste último caso, têm-se como exemplos os copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), os compósitos e, principalmente, o uso de aditivos. Os aditivos são introduzidos intencionalmente nos polímeros para melhorar ou modificar suas propriedades e, dessa forma, tornar um polímero mais útil para determinado serviço (CALLISTER, 2002). Os aditivos têm exercido uma função técnica importante neste desenvolvimento, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Pela escolha e dosagem adequadas dos componentes, pode-se obter materiais poliméricos feitos sob medida para aplicações específicas. Os aditivos permitem o uso de plásticos em aplicações onde, sem o uso dos mesmos, teriam reduzidas chances de sucesso; daí ser vistos hoje como componentes indispensáveis (RABELLO, 2000).

Os aditivos podem ser líquidos, sólidos, ou borrachosos, orgânicos ou inorgânicos, geralmente são adicionados aos polímeros em pequenas quantidades e devem atender aos seguintes requisitos:

- eficientes em sua função;
- estáveis nas condições de processamento;
- de fácil dispersão;
- estáveis nas condições de serviço;

- não migrar;
- ser atóxico e não provocar gosto ou odor;
- não afetar negativamente as propriedades do polímero e
- ser de baixo custo (RABELLO, 2000).

A Tabela 6 apresenta os aditivos classificados em quatro categorias.

Tabela 6 - Classificação dos aditivos (RABELLO, 2000)

Categoria	Classificação	Função
Auxiliares de Polimerização	Catalisadores	Alteram a velocidade das reações de polimerização e de reticulação sem serem quimicamente alterados.
	Iniciantes	Atuam como fontes de radicais livres (ou outros tipos) para iniciar as reações de polimerização ou reticulação.
	Agentes de Reticulação	Conferem estrutura reticulada aos termorrígidos e elastômeros.
	Outros Auxiliares	Como solventes, agentes de transferência, emulsificantes, etc.
Auxiliares de Processamento	Lubrificantes	São utilizados para facilitar o processamento. De acordo com a miscibilidade com o polímero podem ser classificados como lubrificantes internos ou externos.
	Auxiliares de Fluxo	Polímeros de fluxo mais fácil, misturados com o polímero base.
	Solventes	Diminuem a viscosidade de resinas termorrígidas e emulsões.
Estabilizantes	Antioxidantes	Inibem ou reduzem a velocidade de degradação oxidativa durante o uso ou no processamento.
	Estabilizantes Térmicos	Inibem ou retardam a degradação de polímeros halogenados termicamente sensíveis, particularmente o PVC.
	Desativadores de Metais	Desativam metais presentes como impurezas que atuam cataliticamente na degradação.
	Estabilizantes Ultravioleta	Inibem ou retardam a degradação resultante da radiação ultravioleta, a mais prejudicial para os polímeros.
	Preservativos	Evitam degradações por microorganismos. São os fungicidas e bactericidas.
Aditivos Modificadores de Propriedades	Antiestáticos	Aceleram a dissipação de cargas elétricas estáticas na superfície do produto.
	Retardantes de Chama	Reduzem a combustibilidade dos polímeros. Importantes em aplicações na construção civil e indústria automobilística.
	Pigmentos	Conferem tonalidades de cor e brilho. Podem ser solúveis ou insolúveis no polímero.
	Plastificantes	Aumentam a flexibilidade de polímeros. Principalmente importantes para o PVC.
	Cargas	Reforçantes ou como enchimento, alteram um grande número de propriedades.
	Agentes de Reticulação	Utilizados para reticular polímeros termoplásticos aumentando a temperatura de uso e a resistência química.
	Agentes de Expansão	Produzem plásticos porosos pela liberação de voláteis durante o processamento. Existem os agentes físicos e químicos de expansão.
	Nucleantes	Aplicados em polímeros cristalizáveis, aceleram a velocidade de cristalização e alteram a estrutura cristalina. Este aditivo também poderia ser classificado como aditivo auxiliar de processamento uma vez que os ciclos de moldagem são reduzidos.

A escolha adequada dos tipos e quantidades dos aditivos utilizados é um aspecto tecnológico importante, que requer muitos experimentos a fim de atingir as propriedades desejadas. A dificuldade torna-se maior porque há possibilidade de um determinado aditivo ter efeito prejudicial em outras propriedades e no desempenho de outros aditivos. Além disso, fatores econômicos devem sempre ser considerados (RABELLO, 2000).

2.4 Degradação de materiais poliméricos

O termo degradação de polímeros é o nome genérico de vários processos usados para indicar mudanças nas propriedades físicas causadas por reações químicas, isto é, uma reação inicial de quebra da ligação covalente na cadeia principal ou grupos laterais da macromolécula, levando à cisão de cadeias, reticulações, ciclizações, despolimerização, moléculas com insaturações e grupos oxigenados. Várias combinações de fatores podem iniciar processos de degradação complexos (KELEN, 1993). A degradação de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (PAOLI, 2009).

Apesar da grande versatilidade que os materiais poliméricos possuem como facilidade de processamento, aplicações variadas, menores custo e densidade quando comparados aos materiais metálicos, entre outros, possuem em sua maioria algumas desvantagens como: a baixa estabilidade térmica e pequena resistência à radiação ultravioleta. Para minimizar os processos degradativos dos materiais poliméricos, estes recebem a aditivação que inibem tais processos, aumentando o tempo de vida útil dos produtos moldados (RABELLO, 2000).

A Tabela 7 apresenta a classificação das causas da degradação.

Tabela 7 - Classificação das causas da degradação

Causas Físicas	Causas Químicas
Térmica	Oxidação
Mecânica	Hidrólise
Fotoquímica	Ozonólise
Radiação de Alta Energia	Acidólise, etc.

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termohidrolítica, termooxidativa e fotooxidativa. Os mecanismos de degradação ocorrem durante o processamento, estocagem e durante a vida útil do produto moldado. A Figura 10 apresenta fotos de um mesmo modelo de peças, porém com diferentes tipos de degradação após ensaio de termooxidação acelerado.

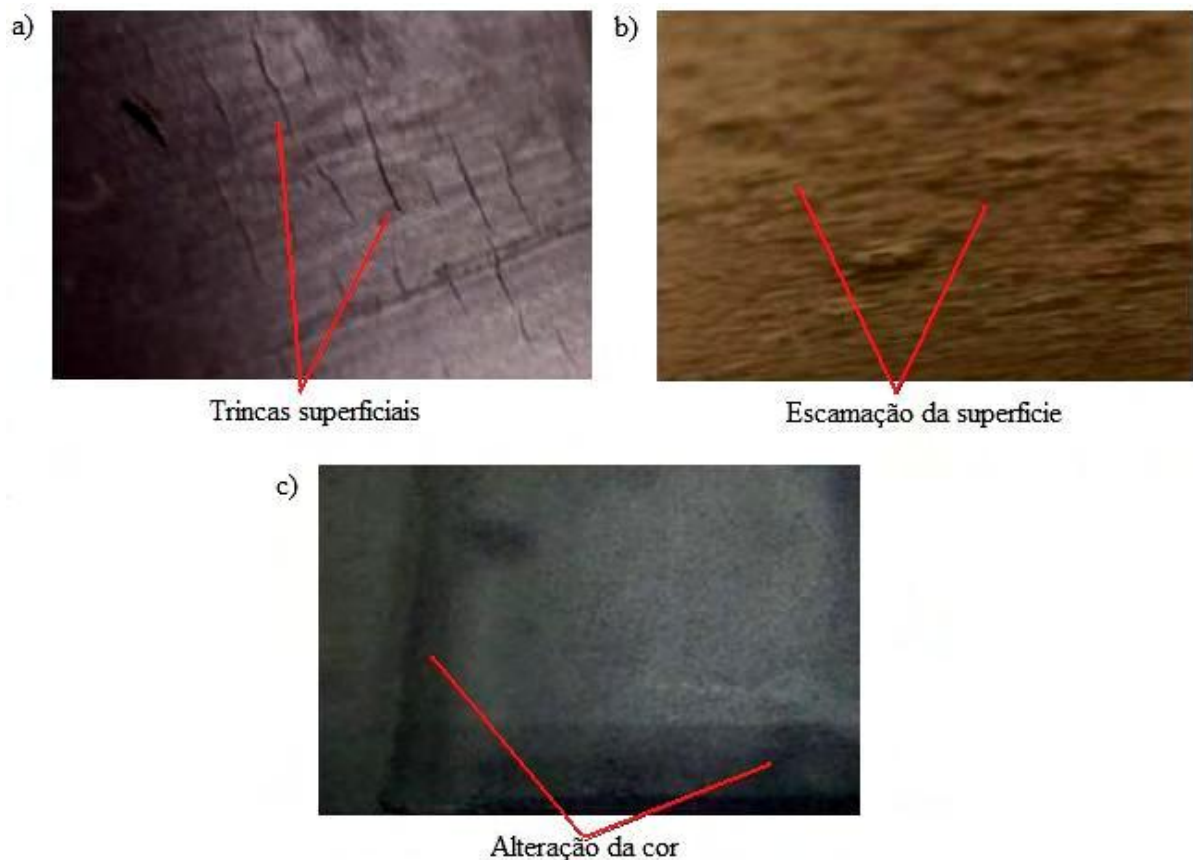


Figura 10 - Diferentes tipos de degradação por termooxidação, após exposição em estufa com ar circulante, (a) a amostra apresentou trincas na superfície, (b) a amostra apresentou escamação na superfície e (c) a amostra apresentou alteração de cor

Os mecanismos de degradação mais importantes são: degradação térmica, termooxidativa e fotooxidativa.

2.4.1 Degradação térmica

A degradação térmica é caracterizada pela ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura em ausência de oxigênio. A estabilidade térmica é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes, os quais definem a energia de dissociação das ligações. Nos polímeros, quanto maior a força de interação intra e intermolecular, maior será a T_d . A degradação térmica raramente ocorre durante a vida útil do produto moldado, depende diretamente da aplicação final do produto, porém tem grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termooxidação (RABELLO, 2000).

2.4.2 Degradação Termooxidativa

É a degradação provocada pelo oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos, podendo ocorrer durante o uso ou o processamento. É dependente da presença de grupos químicos facilmente oxidáveis na macromolécula (RABELLO, 2000).

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre pela reação química com radicais livres (AL MALAIKA, 1996). É um processo de autooxidação caracterizada por dois aspectos: (I) autocatálise e (II) inibição por componentes externos (aditivos). As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas na Figura 11, compreendendo as etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação, sendo RH = Polímero:

Os radicais livres inicialmente gerados [reação 1] são envolvidos em reações de propagação que levam à formação de radicais peroxílicos [reação 2], e conseqüentemente aos hidroperóxidos [reação 3]. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente [reações 4 e 5]. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres [reações 8-10], mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações 9 e 10 são instáveis e formam novos radicais livres. Os hidroperóxidos e seus produtos de decomposição são os responsáveis pelas mudanças na estrutura molecular e massa molar dos polímeros, refletindo em perdas nas propriedades mecânicas (impacto,

flexão, resistência à tração e alongação) e mudanças nas propriedades físicas (perda de transparência, microfissuras, amarelecimento) (MARTINS, 1999; RABELO, 2000).

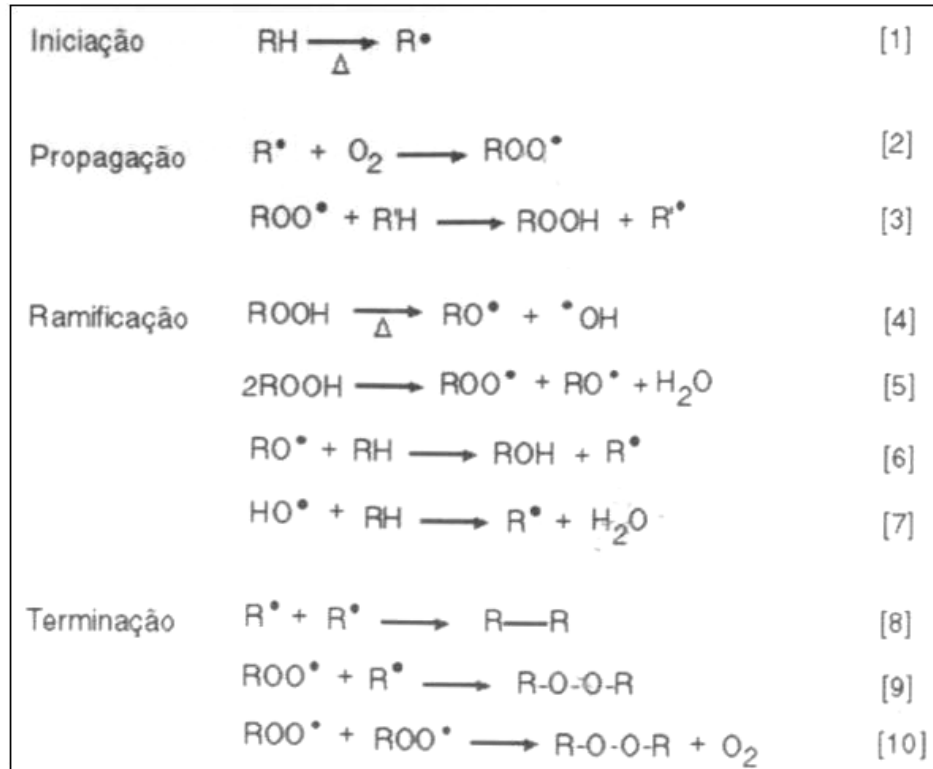


Figura 11 - Mecanismo geral da oxidação

2.4.3 Degradação Fotooxidativa

A radiação ultravioleta é uma das principais fontes causadoras de degradação de polímeros. A absorção da radiação ultravioleta por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, podendo resultar na cisão molecular. Em presença de oxigênio tem-se a fotooxidação que apresenta características muito semelhantes à oxidação. A diferença principal entre os processos de termo e fotooxidação está na etapa de iniciação, representada na Figura 12, onde RH = Polímero. As etapas seguintes de oxidação são as mesmas da termooxidação e provocam nos polímeros uma grande deterioração nas propriedades físicas e na aparência superficial (RABELLO, 2000).

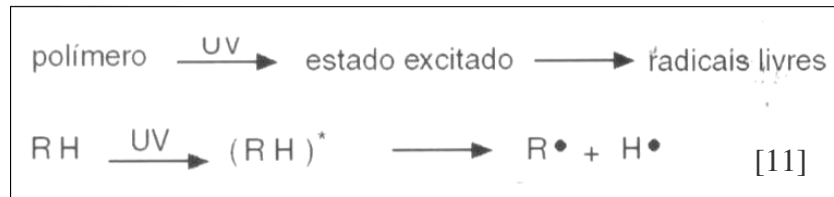


Figura 12 - Representação esquemática da etapa de iniciação da fotooxidação

2.5 Métodos de processamento de polímeros termoplásticos

Uma grande variedade de técnicas de processamento é empregada na obtenção de artefatos poliméricos. O método usado de conformação para um determinado polímero depende de vários fatores, tais como:

- Se o polímero é termoplástico ou termorrígido;
- Geometria e tamanho da peça;
- Para polímeros termoplásticos deve ser considerada a temperatura que amolece, propriedades reológicas (curvas de fluxo) quando amolecido, temperatura e tempo de resfriamento após a moldagem;
- Para polímeros termorrígidos deve ser considerado a temperatura e tempo de cura (CALLISTER, 2002).

Os termoplásticos amorfos são conformados bem acima das suas temperaturas de transição vítrea, enquanto que os semicristalinos são processados acima de suas temperaturas de fusão (CALLISTER, 2002).

Os termoplásticos podem ser moldados pelos seguintes processos:

- Extrusão;
- Injeção;
- Sopro;
- Termoformagem.

2.5.1 Transformação do termoplástico pelo processo de moldagem por injeção

Um dos processos mais versáteis e modernos no campo da transformação e processamento dos polímeros é o da moldagem por injeção (MANRICH, 2005). Cerca de 60% de todas as máquinas de processamento de plásticos são injetoras. Com estas podem ser fabricadas peças com massa da ordem de miligramas até quilogramas (MICHAELI, 1995).

O processo de injeção é adequado para produção em massa, uma vez que a matéria-prima pode geralmente ser transformada em peça pronta em uma única etapa. Ao contrário da fundição de metais e da prensagem de elastômeros, no processo de injeção de termoplásticos com moldes de boa qualidade não surgem rebarbas. Desta forma o retrabalho de peças injetadas é pouco e, às vezes, nenhum. Assim, podem ser produzidas mesmo peças de geometria complexa em uma única etapa (MICHAELI, 1995).

Um fator decisivo para a rentabilidade do processo é o número de peças produzidas por unidade de tempo. Depende fortemente do tempo de resfriamento da peça no molde, e da espessura da parede da peça. O tempo de resfriamento cresce com o quadrado da espessura da parede. O tempo entre duas injetadas é chamado de tempo de ciclo (MICHAELI, 1995).

O Processo de injeção é descontínuo, aplicável a termoplásticos, muito comum na obtenção de pequenas peças em curto ciclos de moldagem. Um dos inconvenientes da moldagem por injeção é a grande quantidade de material descartado após a retirada da peça injetada, sob a forma de galhos e varas por onde havia passado o plástico fundido. Esses resíduos, após a fragmentação em moinhos apropriados, são normalmente reutilizados. Esse inconveniente é eliminado com a utilização de moldes com canal quente, que são empregados somente em casos especiais (MANO, 1999).

2.5.2 Máquina injetora

Conforme definido pela norma DIN 24450 (*Machines for the processing of plastics and rubber; definitions*), as injetoras são, em geral, máquinas universais. Sua função abrange a produção descontinuada de peças, preferencialmente a partir de fundidos macromoleculares, apesar de a moldagem ocorrer sob fusão. A realização destas funções é executada pelos

diferentes componentes das máquinas injetoras. A Figura 13 apresenta um desenho esquemático de uma máquina injetora e seus principais componentes.

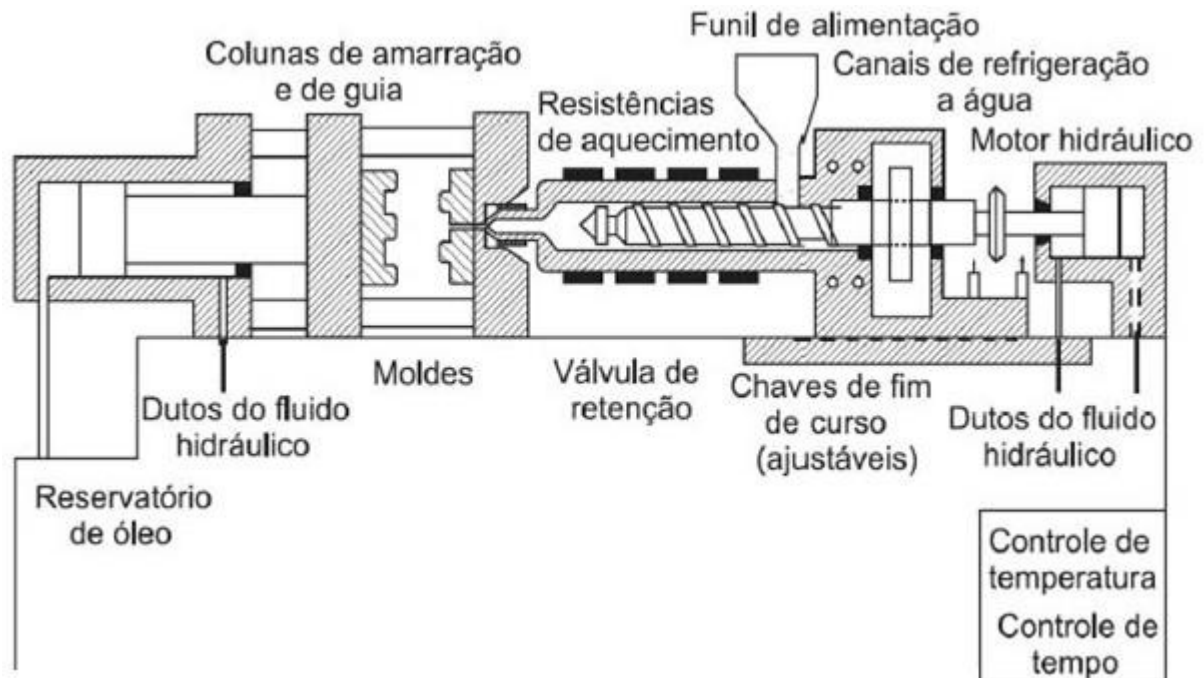


Figura 13 - Estrutura de uma máquina injetora (BLASS, 1988)

a) Unidade de injeção: é neste componente que o polímero é fundido, homogeneizado, transportado, dosado e injetado no molde. A unidade de injeção tem assim duas funções. Uma é a plastificação do polímero e a outra é sua injeção no molde. As injetoras atualmente trabalham com roscas, que também exercem a função de embolo. A rosca gira em um cilindro aquecido, no qual o material é alimentado por cima através de um funil. A unidade de injeção move-se, geralmente, sobre a mesa da máquina. Via de regra, podem ser substituídos o cilindro, a rosca e o bico de injeção, de forma que podem ser ajustados a material a ser processado ou também ao volume de injeção. A Figura 14 apresenta a unidade de injeção de uma injetora tipo parafuso ou rosca (MICHAELI, 1995).

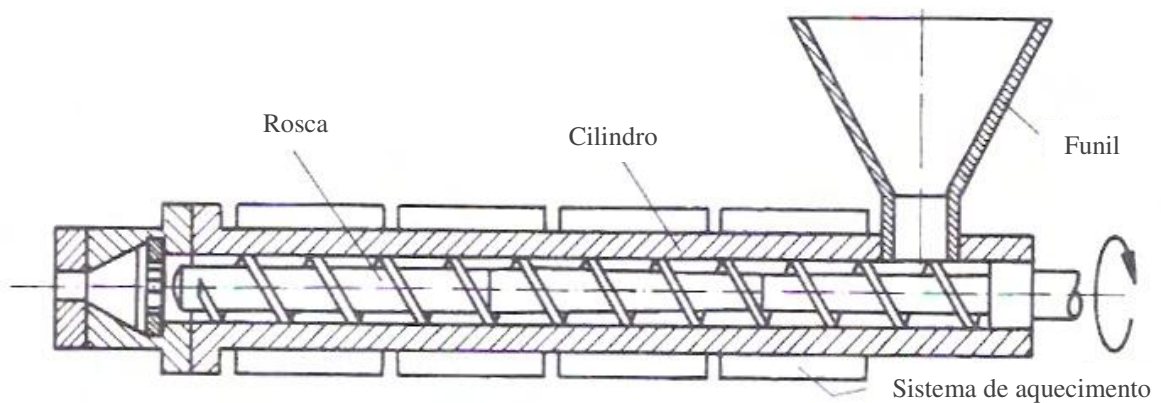


Figura 14 - Unidade de injeção de uma injetora de rosca (MICHAELI, 1995)

b) Unidade de fechamento: a unidade de fechamento das injetoras assemelha-se a uma prensa horizontal. A placa de fixação no lado do bico de injeção é fixa e a placa de fixação no lado do fechamento é móvel, de maneira que ela desliza sobre quatro colunas. Sobre as placas de fixação verticais são fixados os moldes de maneira que as peças prontas possam cair. Existem dois sistemas de acionamento da placa de fixação móvel: alavancas articuladas acionadas hidráulicamente, e puramente hidráulicos, os dois tipos de unidade de fechamento estão apresentados nas Figuras 15 e 16 (MICHAELI, 1995) .

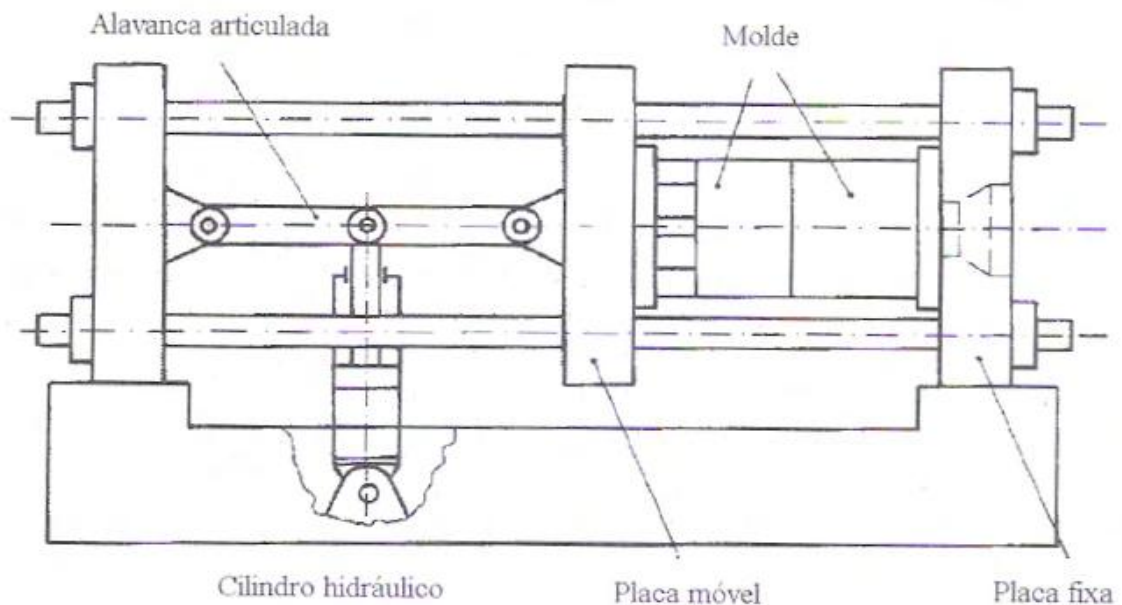


Figura 15 - Unidade de fechamento por alavanca articulada (MICHAELI, 1995)

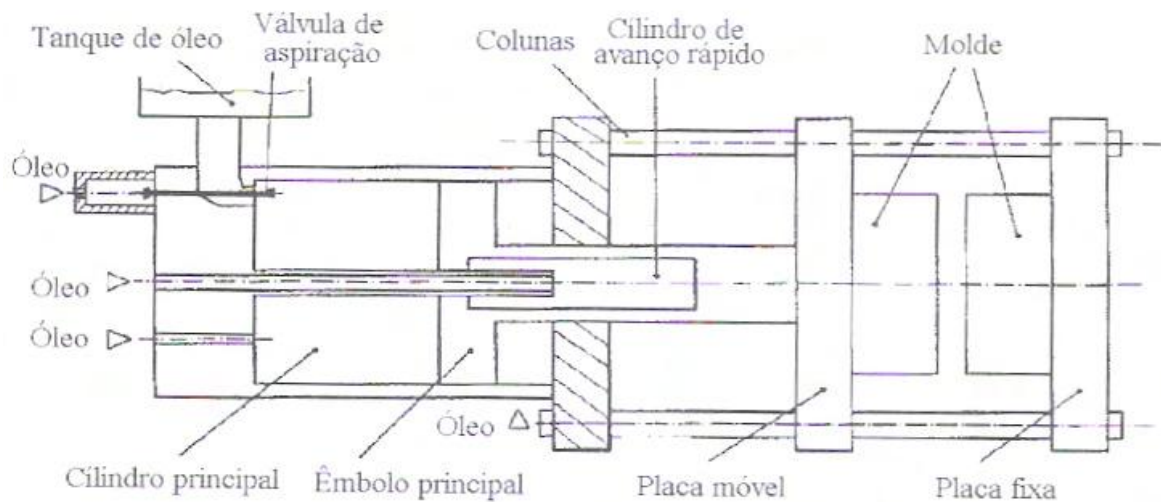


Figura 16 - Unidade de fechamento hidráulica (MICHAELI, 1995)

c) Mesa da máquina: a mesa da máquina serve para abrigar as unidades de plastificação e de fechamento. Isto inclui o tanque para o óleo hidráulico e o mecanismo hidráulico. Muitas vezes também a instalação do comando e operação é colocada diretamente na mesa da máquina (MICHAELI, 1995).

d) Gabinete de controle: O gabinete de controle incorpora os instrumentos, os componentes elétricos, os reguladores e o sistema de fornecimento de energia. Isto corresponde à unidade de comando e regulagem da máquina. Em máquinas modernas a introdução dos parâmetros é feita por teclado e telas de diálogos. O microprocessador instalado no gabinete controla o andamento do comando, supervisiona dados de processo e produção, armazenam dados e documenta o processo (MICHAELI, 1995).

2.5.3 Molde

O molde não pertence diretamente à máquina injetora, uma vez que para cada modelo de peça este deve ser construído individualmente. É composto no mínimo de duas partes principais, sendo cada uma fixa em uma placa de fixação da unidade de fechamento. O tamanho máximo do molde é definido pelo tamanho da placa de fixação e pela distância entre

duas colunas vizinhas da máquina. O molde é composto essencialmente pelos seguintes elementos: placa com as cavidades (macho e matriz), sistema de alimentação (canal de injeção), sistema de troca de calor e sistema de extração (MICHAELI, 1995). A Figura 17 ilustra imagem de um molde.



Figura 17 - Molde aberto, matriz: parte que fica presa à placa fixa da injetora, e macho: fica preso à placa móvel

2.5.4 Ciclo de injeção

O ciclo de produção, geralmente denominado de ciclo de injeção, é o intervalo total de tempo entre o instante em que o molde se fecha durante um ciclo e o período correspondente em que ele se encerra no ciclo seguinte. O ciclo total é a soma do tempo do ciclo da máquina mais o tempo da retirada da peça e o fechamento da porta (pode ser automático ou feito por um operador). O termo ciclo de máquina refere-se à parte do ciclo total que é controlado pelo timer do painel. O ciclo da máquina começa quando a porta que ativa o fechamento do molde é fechada. As operações que se seguem (fechamento do molde, injeção, resfriamento e abertura do molde) ocorrem automaticamente. O ciclo da máquina termina quando o timer de molde fechado chega a zero e o molde se abre até o limite previamente imposto (HARADA, 2004). A Figura 18 apresenta esquematicamente o ciclo de injeção.

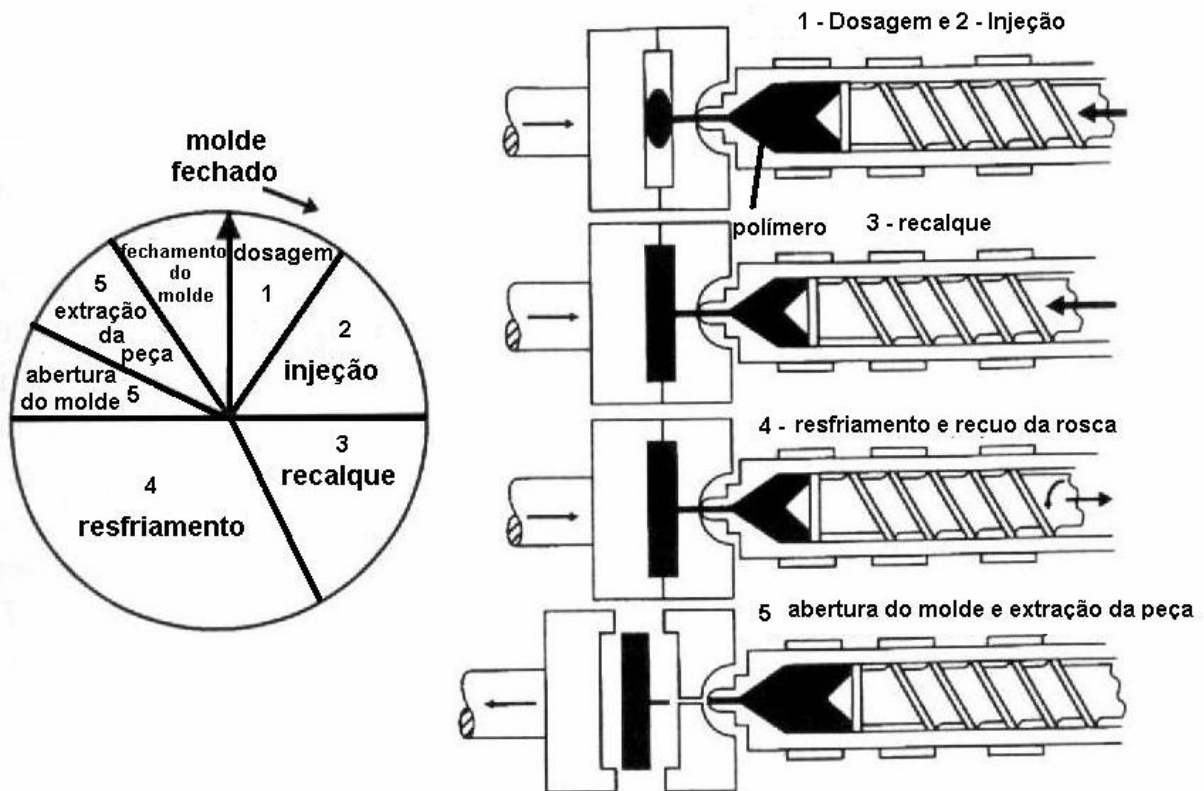


Figura 18 - Esquema do ciclo de injeção (WILKINSON, 1999)

O ciclo da máquina é a soma do tempo para injeção, do tempo para resfriar a peça injetada (até atingir o estado sólido), e do tempo de abertura e fechamento do molde. Estas duas últimas fases são características da máquina, e são, portanto, independentes dos controles usuais das variáveis de injeção e do tipo de material usado. O tempo de resfriamento é o mais longo e depende da espessura da peça injetada, da temperatura do molde e das características do termoplástico (HARADA, 2004).

Normalmente, deseja-se obter ciclos de injeção curtos. O custo operacional por hora de uma máquina injetora é constante e, portanto, os ciclos mais rápidos darão peças de menor custo. Contudo, ciclos excessivamente curtos podem causar maior quantidade de peças defeituosas, peças com emendas frias, incompletas, dimensões fora de especificação, deformações (HARADA, 2004).

Em muitos casos, utiliza-se água a baixa temperatura para resfriar os moldes, a fim de obter ciclos mais rápidos. Embora esta seja uma prática corrente, deve-se tomar cuidado para que a temperatura do molde não seja excessivamente baixa – o que causaria peças tensionadas, quebradiças e superfície sem brilho (HARADA, 2004).

2.6 Reciclagem dos polímeros

A reciclagem pode ser definida como uma atividade que revaloriza os descartes domésticos e industriais mediante uma série de operações que permitem o reaproveitamento dos materiais como matéria prima para outros produtos (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003).

A reciclagem dos materiais poliméricos, como os outros materiais, requer coleta, processamento e nova manufatura. Há limites técnicos experimentais que estabelecem quantas vezes um material pode ser reciclado e ainda exibir as propriedades aceitáveis. Como a qualidade do material varia conforme a eficácia na separação, o plástico reciclado normalmente, de acordo com as Legislações, não é utilizado em embalagens que ficam em contato direto com alimentos, bebidas e remédios, nem em brinquedos ou peças de segurança que exijam determinadas especificações técnicas. Geralmente a reciclagem só é aplicada a termoplásticos, pois, os termorrígidos e os elastômeros não podem ser moldados uma segunda vez (MARTINS, 1999).

Países como a Alemanha e os Estados Unidos foram pioneiros na reciclagem de plásticos. Atualmente, esses países possuem processos de reciclagem eficientes e um bom mercado para o material reciclado. No Brasil, a reciclagem de plásticos tem crescido em média 15% ao ano, sendo a proveniente do resíduo sólido urbano, a que mais se desenvolveu. A reciclagem permite a redução da quantidade de lixo, a economia de matéria prima e energia para fabricação de novos produtos (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003).

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (SPINACE, 2005). A Figura 19 apresenta um esquema dos processos de reciclagem de plásticos.

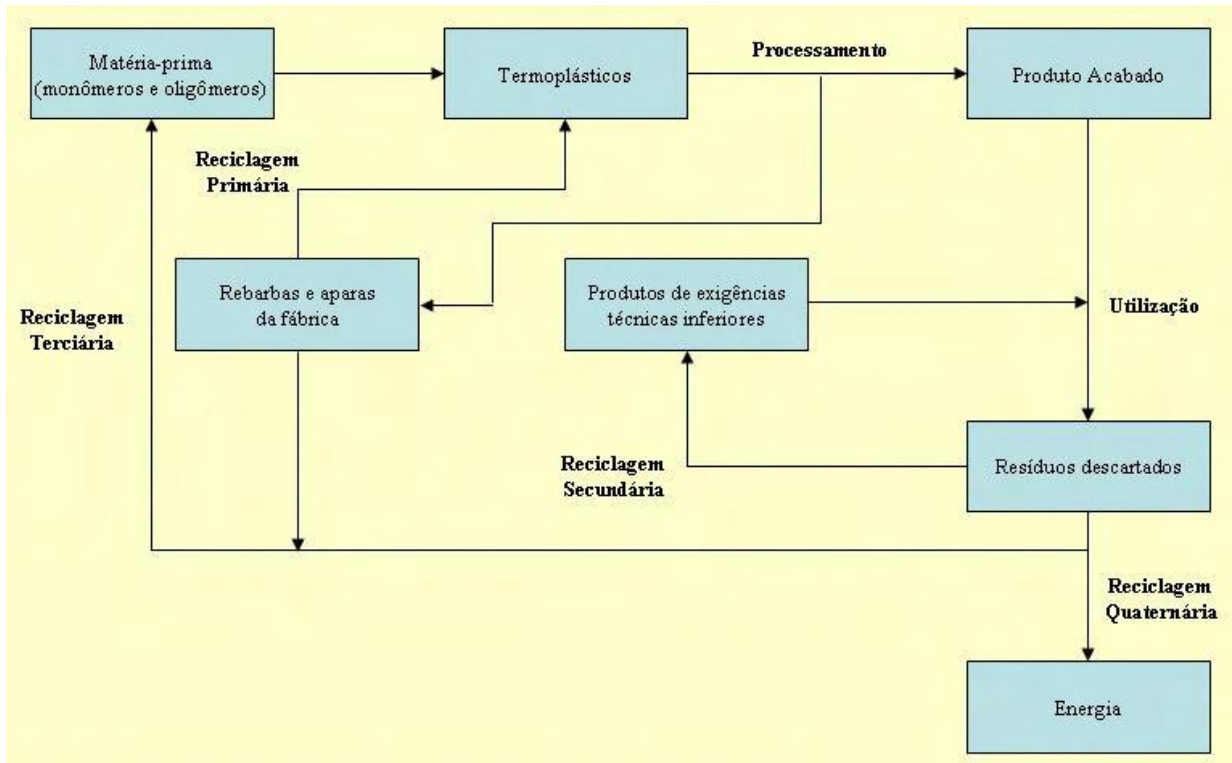


Figura 19 - Processos de reciclagem de plásticos (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003)

2.6.1 Reciclagem primária

Na reciclagem primária ou mecânica, as rebarbas, aparas, borras, peças defeituosas e fora de especificação das linhas de produção da própria fábrica são reaproveitadas após serem moídas, originando produtos com características semelhantes ao fabricado a partir do polímero virgem. Entretanto a reutilização sucessiva do plástico reciclado causa degradação do material, diminuindo a sua qualidade (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003).

2.6.2 Reciclagem secundária

A reciclagem secundária consiste no reaproveitamento dos rejeitos plásticos encontrado no lixo, que são tratados, granulados e reprocessados. Neste tipo de reciclagem, os produtos obtidos apresentam características inferiores à resina virgem, menor resistência ao impacto, resistência à tração, resistência a termooxidação ente outras. Tanto a reciclagem

primária como a secundária são realizadas manualmente e, portanto são classificadas genericamente como reciclagem mecânica (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003).

2.6.3 Reciclagem terciária

A reciclagem terciária ou química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil, ainda está em desenvolvimento. A reciclagem química ocorre por meio de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise e amilose), por métodos térmicos (pirólise a baixas e altas temperaturas, gaseificação e hidrogenação) ou ainda pela combinação de métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). Esse processo envolve a transformação do material polimérico por calor ou agentes químicos, para produzir uma variedade de produtos, que normalmente inclui monômeros, oligômeros e uma complexa mistura de hidrocarbonetos (ACHILIAS, 2007).

2.6.4 Reciclagem quaternária

Na reciclagem quaternária ou energética, a energia dos resíduos plásticos é recuperada através de processos térmicos. O calor gerado neste processo pode ser transformado em energia elétrica e/ou aquecimento, além deste tipo de reciclagem diminuir de 70 a 90% a massa do material no lixo. Este método também reduz o uso de combustíveis, já que a energia contida em 1kg de plástico é equivalente à contida em 1kg de óleo combustível. O elevado poder calorífico dos plásticos aumenta o rendimento da incineração dos resíduos, o que facilita o processo. Os gases provenientes da queima do resíduo plástico devem ser tratados por filtros especiais antes de serem emitidos para a atmosfera a fim de se evitarem problemas ambientais. Outro inconveniente desta técnica é o alto custo do forno empregado na incineração (JORNAL DE PLÁSTICOS, 2003).

Apesar das vantagens apresentadas pela reciclagem, alguns fatores econômicos devem ser considerados para que o processo seja viável, tais como: custo da separação, coleta, transporte, armazenamento e preparação do resíduo antes do processamento; quantidade de material disponível e condições de limpeza; proximidade da fonte geradora com o local onde será reciclado o material; custo do processamento do produto; características e aplicação do