

Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva

por

Antonio José Domingues de Oliveira

**Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Pós Graduação em Engenharia Mecânica
Curso de Engenharia Mecânica
Grupo de Materiais e Processos de Fabricação**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica na Pontifícia Universidade Católica do Paraná.,
Curitiba, Paraná, Brasil.

Curitiba, 29 de novembro de 2006

APROVAÇÃO

Nome: Antonio José Domingues de Oliveira
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Título da Tese: Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno para a Indústria Automotiva

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Beatriz Luci Fernandes
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Harry Alberto Bollmann
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Luís Mauro Moura
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Resumo

A indústria automotiva responde, atualmente, por uma grande parte do mercado de consumo de plásticos, por isso existe um crescente interesse no investimento em processos de reciclagem, inclusive devido à vinculação às atividades relacionadas à proteção ambiental. Dentre as peças automotivas, os pára-choques são relativamente fáceis de serem reciclados devido às suas dimensões e por constituírem, geralmente, de um único material, o polipropileno (PP). Neste trabalho, analisou-se as propriedades mecânicas e reológicas de misturas de PP virgem e reciclado, em três porcentagens diferentes, a fim de se detectar as alterações das mesmas, relacionando-as aos parâmetros do processo de fabricação e à qualidade do produto. Concluiu-se que, porcentagens de reciclado acima de 30%, causam deterioração das propriedades mecânicas do produto e um aumento da viscosidade, dificultando o processo de injeção. Este estudo visa fornecer uma contribuição para o aumento na utilização de plásticos reciclados na indústria automotiva.

Palavras-Chave: reciclagem de Polipropileno, pára-choques, propriedades do Polipropileno reciclado

Abstract

The automotive industry is responsible, currently, for a great part of the plastic consumption market, therefore an increasing interest in the investment in recycling processes exists, also due to entailing the activities related to the ambient protection. Among the automotives parts, the bumpers are relatively easy to be recycled due to its dimensions and due to the fact that they are made, generally, of only one material, the polypropylene (PP). In this work, the mechanical and rheological properties of mixtures of virgin and recycled PP, in three different percentages, were analyzed in order to detect their variations, relating them to the manufacture processes parameters and to the product quality. It was concluded that, percentages of recycled material above 30% deteriorate the mechanical properties of the product and increase the viscosity which difficult the injection process. This study aims to provide a contribution to the increase in the recycled plastic use in the automotive industry.

Key words: recycling of Polypropylene, bumper, properties of the recycled Polypropylene

Agradecimentos

A Deus pela oportunidade de estar realizando mais um objetivo de vida.

A Orientadora Dra Beatriz Luci Fernandes, ao Dr. Harry Alberto Bollmann, ao Dr. Luis Mauro Moura, ao Dr. Ricardo Diego Torres pela ajuda e aprendizado.

A minha família e a família Sabino por todo apoio e compreensão.

Sumário

Aprovação	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabela	xi
Lista de Símbolo	xii
Capítulo 1	
Introdução	xiv
Capítulo 2	
Objetivo	xvi
Capítulo 3	

Revisão da Literatura	17
3.1 Polímeros.....	17
3.1.1 Composição Química.....	19
3.1.2 Comportamento Térmico	21
3.1.3 Microestrutura	25
3.2 Resposta Térmica dos Polímeros	27
3.2.1 Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	28
3.2.2 Temperatura de Transição Vítreia (T _g).....	29
3.2.3 Temperatura de Fusão (T _m).....	30
3.2.4 Temperatura de Decomposição (T _d)	31
3.3 Reometria.....	33
3.4 Propriedades Mecânicas dos Polímeros.....	44
3.4.1 Comportamento Tensão-Deformação.....	46
3.4.2 Propriedades de Impacto	51
3.4.3 Processos de Conformação.....	52
3.4.4 Injeção de Polímeros	53
3.5 Polipropileno	58
3.5.1 Polipropileno na Indústria Automotiva	62
Capítulo 4	
Metodologia	63
4.1 Materiais	63
4.2 Parâmetros de Injeção.....	64
4.3 Ensaio Reológico	65
4.4 Ensaio de Tração	68
4.5 Ensaio de Impacto	70
Capítulo 5	
Resultados e Discussão	73
5.1 Ensaio Reológico	73
5.2 Ensaio de Tração	79
5.3 Ensaio de Impacto	85

Capítulo 6

Conclusões

90

Capítulo 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

92

Referências Bibliográfica

93

Lista de Figuras

Figura 3.1 Esquema Mostrando O Processo De Polimerização. (STRONG, 2000)	18
Figura 3.2 Polímeros Que Apresentam Átomos Diferentes Do Carbono Em Sua Cadeia Principal (Strong, 2000)	22
Figura 3.3 Ilustração De Polímeros Contendo Regiões Amorfas E Regiões Cristalinas (Polymercrystallinity, 1996)	24
Figura 3.4 Esquema De Um Esferulito Mostrando Regiões Amorfas E Regiões Cristalinas. (Polymer Crystallinity, 1996)	25
Figura 3.5 Fotomicrografia Mostrando A Estrutura Esferulítica De Polietileno, 525x. (Callister Jr., 2001)	25
Figura 3.6 Cisalhamento De Um Corpo Entre Dois Planos Paralelos	32
Figura 3.7 Reograma De Um Fluido Newtoniano	33
Figura 3.8 Viscosidade X Taxa De Cisalhamento De Um Fluido Newtoniano.....	34
Figura 3.9 Curvas De Fluxo De Alguns Tipos De Fluidos: (1) Pseudoplástico Com Limite De Escoamento; (2) Binghamiano Ou Fluido Plástico Ideal; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano E (5) Dilatante	37
Figura 3.10 Curvas De Viscosidade Em Relação Ao Tempo, Representando O Efeito Da Tixotropia. (Machado, 2002)	41
Figura 3.11 Curva De Tensão-Deformação Generalizada Para Polímeros	45
Figura 3.12 Curvas De Tensão-Deformação Para Várias Categorias De Polímeros .	46
Figura 3.13 Comportamento Tensão-Deformação Para O Acetato De Celulose Em Diferentes Temperaturas	46
Figura 3.14 Resistência Ao Impacto Como Função Da Temperatura Para Os E Hips.....	49
Figura 3.15 Ilustração De Uma Injetora	51

Figura 4.1 Perfil Das Temperatura Da Unidade De Injeção	60
Figura 4.2 Perfil Das Temperaturas Da Ponteira Unidade De Injeção	60
Figura 4.3 Reometro Haake Rs150	61
Figura 4.4 Placa E Cone	63
Figura 4.5 Posição Do Meterial Entre Placas. (A) Preenchimento Ideal, (B) Preenchimento Com Rechupe, (C) Preenchimento Com Excesso De Material. (Canevarolo, 2004)	64
Figura 4.6 Corpo De Prova. (Canevarolo, 2004)	65
Figura 4.7 Equipamento Emic Dl 500, Para Ensaio E Tração	65
Figura 4.8 Esquema Do Equipamento De Pêndulo Para O Ensaio De Impacto. (Canevarolo, 2004)	66
Figura 4.9 equipamento pêndulo utilizados nos ensaios de impacto	66
Figura 4.10 posição e dimensões do corpo de prova para ensai de charpy. (canevarolo, 2004)	67
Figura 4.11 corpo de prova do ensaio de charpy	68
Figura 4.12 posição do corpo de prova no ensaio de charpy	68
Figura 5.1 diagrama ilustrando a flutuação do valor da vilosidade em função do tempo na primeira medição, para pp virgem	70
Figura 5.2 diagrama ilustrando a flutuação em escala ampliada do valor da viscosidade em função do tempo na primeira medição para pp virgem.....	71
Figura 5.3 diagrama de viscosidade em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 30s-1 do pp virgem (valor médio constante, n, igual a 71,18 pa.s).....	72
Figura 5.4 diagrama de viscosidade e da tensão de cisalhamento em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 150s-1 do pp virgem	73
Figura 5.5 diagrama da viscosidade e da tensão de cisalhamento em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 250s-1 do pp virgem	73
Figura 5.6 diagrama ilustrando a flutuação do valor da viscosidade rm função do tempo para o pp reciclado para uma taxa de cisalhamento de 30s1	74
Figura 5.7 comparativo das médias dos resultados de ensaio de tração	79
Figura 5.8 comparativo das médias dos resultados de ensaio de tração	80

Figura 5.9 comparativo das médias dos resultados de tensão na ruptura extraídos do ensaio de tração	81
Figura 5.10 comparativo das médias dos resultados do ensaio de tração	81
Figura 5.11 amostra do corpo de prova sem ruptura total do entalhe	84
Figura 5.12 amostra do corpo de prova com defeito no preenchimento do molde (pp com 50% de reciclado)	85
Figura 5.13 medidas de tenacidade à fratura dos materiais ensaiados	86
Figura 5.14 média dos valores encontrados nos ensaios para cada material	86

Lista de Tabela

Tabela 3.1 Diferentes Arranjos Atômicos Ilustrando As Diferenças Em Propriedade (Strong, 2000)	18
Tabela 3.2 Comparações Entre Polimeros (Smith,1995)	22
Tabela 3.3 Temperaturas Importantes Em Polímeros (Marinho, 2005)	26
Tabela 3.4 Temperaturas De Transição Vítria De Alguns Polimeros (Strong, 2000)	28
Tabela 3.5 Temperaturas De Fusão De Alguns Polímeros (Marinho, 2005)	29
Tabela 3.6 Propriedades Térmicas De Alguns Polímeros (Asm Handbook, 1988) ...	43
Tabela 3.7 Propriedades Mecânicas Para Materiais De Engenharia	44
Tabela 3.8 Propriedades Mecânicas Do Abs Comercial	49
Tabela 3.9 Categorização De Processamentos De Polímeros	57
Tabela 3.10 Principais Propriedades Do Polipropileno (Albuquerque, 1999)	57
Tabela 5.1 Propriedades Mecânicas De 100% Pp Virgem Retiradas Do Ensaio De Tração	76
Tabela 5.2 Propriedades Mecânicas De 70% Pp Virgem Retiradas Do Ensaio De Tração	76
Tabela 5.3 Propriedades Mecânicas De 50% Pp Virgem Retiradas Do Ensaio De Tração	77
Tabela 5.4 Propriedades Mecânicas De 100% Pp Reciclado Com Temperatura Menor Retiradas Do Ensaio De Tração	77
Tabela 5.5 Propriedades Mecânicas De 100% Pp Reciclado Com Temperatura Maior Retiradas Do Ensaio De Tração	77
Tabela 5.6 Média Das Propriedades Mecânicas Das Amostras Retiradas Do Ensaio De Tração	78
Tabela 5.7 Valores Das Tenacidades À Fratura Para O Pp Virgem, 100% Reciclado E Para As Misturas	83

Lista de Símbolo

PP – POLIPROPILENO

CO₂ – DIOXIDO DE CARBONO

C – CARBONO

H – HIDROGÊNIO

O – OXIGÊNIO

PE – POLIETILENO

PVC – POLICLORETO DE VINILA

PTFE – POLITETRAFLUORETILENO

HDT – TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA

T_g – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITRIA

T_m – TEMPERATURA DE FUSÃO

T_d – TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO TERMICA

PET – POLIETILENO TERAFTALATO

PVA – ALCOOL POLIVINÍLICO

PS – POLIESTIRENO

PMMA – POLIMETILMETACRILATO

TGA – TESTE TERMOGRAVIMÉTRICO

Pa – PASCAL

Pa.s – UNIDADE DE VISCOSIDADE

τ - TRABALHO

F – FORÇA

A – AREA

γ - TAXA DE CISALHAMENTO

ΔV – VARIAÇÃO DE DESLOCAMENTO

Δx – DISTÂNCIA ENTRE AS DUAS PLACAS

μ - VISCOSIDADE

s – SEGUNDOS

δ_L – TENSÃO MINIMA

μ_P – VISCOSIDADE PLÁSTICA

μ_a – VISCOSIDADE APARENTE

K – ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

n – ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUXO

δ_0 – LIMITE DE ESCOAMENTO REAL

J – JOULE

PC – POLICARBONATO

HIPS – POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Cal – CALORIA

Kgf – KILOGRAMAFORÇA

cm – CENTÍMETROS

mm – MILIMETROS

HDPE – POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

σ_u – TENSÃO FORÇA MÁXIMA

σ_r – TENSÃO DE RUPTURA

ε_u – DEFORMAÇÃO DA FORÇA MÁXIMA

ε_r – DEFORMAÇÃO DE RUPTURA

Capítulo 1

Introdução

O aumento do custo das resinas plásticas, pressionado pelas constantes flutuações do preço do petróleo no mercado internacional, tem estimulado as pesquisas em reciclagem de polímeros. Normalmente, o preço do plástico reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem. Portanto, a substituição da resina virgem pela reciclada traz benefícios de redução de custo e aumento da competitividade, além de auxiliar na preservação ambiental.

Embora uma grande quantidade de metais, polímeros, borrachas e outros tipos de materiais sejam utilizados na indústria automotiva, sob o ponto de vista da reciclagem, pode-se verificar que os polímeros são os materiais que apresentam propriedades mecânicas inferiores, quando reciclados. (OTHA H., 2002)

A reciclagem é essencial para a reutilização dos recursos aplicados durante a vida útil de um automóvel e existe um crescente interesse da indústria automotiva nas atividades relacionadas à proteção ambiental.

Dentre as peças automotivas, os pára-choques são relativamente fáceis de serem reciclados devido às suas dimensões e por constituírem, geralmente, de um único material, o polipropileno. A maioria dos pára-choques, no entanto, é pintado para melhorar a sua aparência e a sua resistência ao ataque químico do ambiente. Pedacos de tinta se misturam aos produtos reciclados prejudicando as propriedades físicas, mecânicas e a qualidade superficial das peças. (OHORI, N., 1996)

É prática comum, na indústria de fabricação de pára-choque, a utilização de uma porcentagem de até 10% de material reciclado, misturado ao virgem. Este limite de reciclado é permitida pelos compradores que alegam não interferir nas propriedades mecânicas exigidas em normas específicas adotadas pelas empresas.

Neste trabalho, foram analisadas as propriedades mecânicas e reológicas de misturas de PP virgem e reciclado, em três porcentagens diferentes, a fim de se detectar as alterações das mesmas, tanto nos parâmetros do processo de extrusão, quanto na qualidade do produto.

A manutenção das propriedades mecânicas dos pára-choques fabricados com material reciclado permitirá o fornecimento de produtos que respeitem as exigências da indústria automotiva com um melhor aproveitamento dos polímeros e com conseqüente redução dos custos de fabricação. Além disso, esta reciclagem tem um apelo significativo com relação ao respeito ao meio ambiente.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é estudar as propriedades reológicas e mecânicas de corpos de prova padrão, injetados com duas misturas de polipropileno virgem e reciclado, 30% reciclado, 50% reciclado e 100% de reciclado, comparando-as com o material 100% virgem.

Os objetivos específicos, realizados utilizando todos os materiais, são:

1. Injeção dos corpos de prova para ensaios de tração, impacto e medida reológica seguindo as normas ASTM D638-94b, ASTM D256-93A e ASTM D4440-93, respectivamente;
2. Realização dos ensaios de tração e impacto conforme as normas mencionadas no item anterior e análise dos resultados;
3. Calibragem e realização de ensaio reológico.

Capítulo 3

Revisão da Literatura

3.1 Polímeros

Macromoléculas são compostos orgânicos ou inorgânicos de massa molecular elevada e constituídos, em sua maioria, por átomos não pesados como o Carbono, o Nitrogênio e o Silício. Os polímeros são compostos incluídos entre as macromoléculas, com a particularidade de possuírem unidades repetitivas ao longo da cadeia, chamados meros. Os meros são unidos por ligações químicas, formando a cadeia polimérica.

Os polímeros podem ser inorgânicos ou orgânicos, naturais ou sintéticos. Os sintéticos podem ser obtidos por meio de uma reação química chamada de polimerização e a substância das quais se origina é denominada monômero. (MARINHO, 2005)

As matérias primas para os monômeros são principalmente petróleo e gás natural. Também é possível a produção de monômeros a partir de carvão, madeira e CO₂, uma vez que o principal componente para a sua fabricação é o Carbono. Estes materiais não são usados, pois a fabricação com o petróleo e o gás natural é mais barata. Os polímeros são os materiais formados pela união dos polímeros.

Os processos industriais mais importantes para a preparação de polímeros através de monômeros podem ser classificados de acordo com o mecanismo da reação de formação do polímero, como as reações de polimerização e condensação. O

processo de formação do polímero pode ser entendido, de forma geral, através da Figura 3.1.

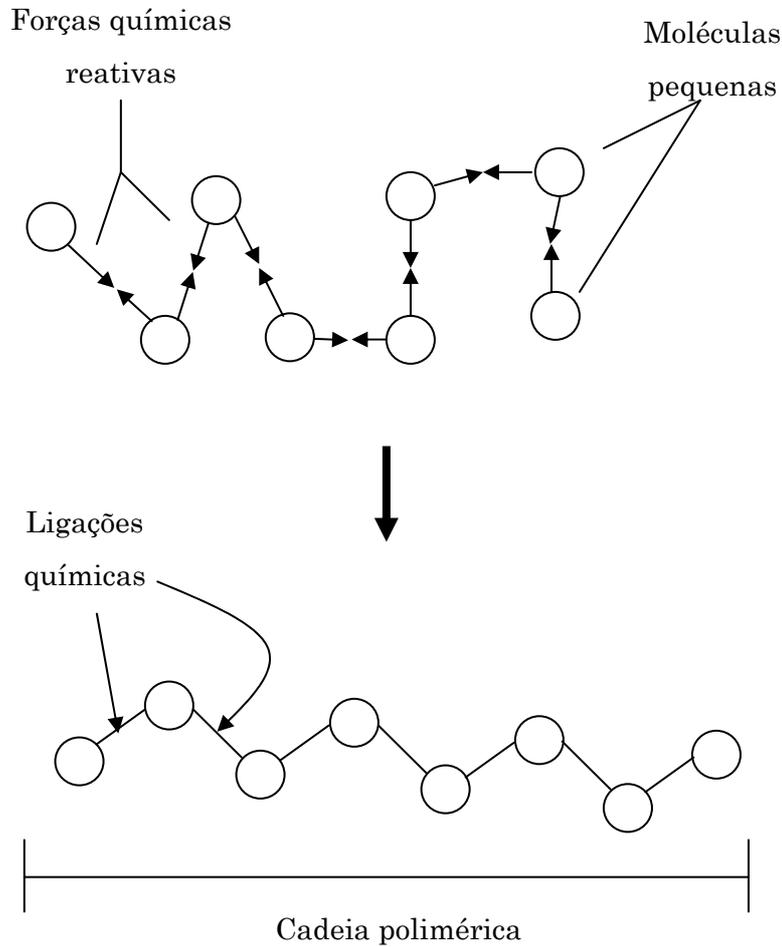


Figura 3.1 Esquema mostrando o processo de polimerização. (STRONG, 2000)

Como muitos polímeros quimicamente semelhantes ou mesmo idênticos podem ser preparados por diversas formas e através de diversas matérias primas, esta classificação tem pouco significado para a análise de amostras de polímeros não conhecidos. Em adição à investigação química, a aparência dos polímeros, assim como seu comportamento sob aquecimento fornece importantes informações para a sua identificação.

Existem interações físicas entre as macromoléculas que constituem um material plástico que são responsáveis pela coesão e propriedades relacionadas como resistência mecânica, dureza e flexibilidade.

Os polímeros podem ser classificados de várias formas, porém, as classificações mais importantes, que são consideradas neste trabalho, dizem respeito à composição química, ao comportamento térmico e à sua microestrutura. (STRONG, 2000)

3.1.1 Composição Química

Átomos de Carbono são capazes de formar muitas moléculas de diferentes tamanhos e complexidade. Por isso, o estudo de moléculas baseadas em carbono tem recebido atenção especial e é chamado de química orgânica.

O átomo de Carbono tem número atômico 6 e, portanto, possui seis prótons em seu núcleo e, no seu estado elementar, seis elétrons ao redor do núcleo. Dois desses elétrons encontram-se em orbitais internos e apenas quatro deles, que se localizam no orbital mais externo, estão disponíveis para formar ligações. Portanto, o carbono necessita de mais quatro elétrons para completar a camada externa e obter a configuração estável, segundo a regra do octeto. Isso faz com que o carbono sempre forme quatro ligações.

Como o Carbono é um não metal, e a maioria dos elementos que formam compostos com o Carbono são também não metais, o tipo de ligação entre o carbono e esses átomos será covalente.

Uma das chaves da formação de polímeros é que o átomo de Carbono pode formar ligações consigo mesmo, gerando longas cadeias, com outros átomos ligados a ela.

Alguns grupos de átomos que ocorrem freqüentemente em química orgânica, possuem propriedades características e são chamados de grupos funcionais. Esses grupos estão diretamente ligados com a composição química dos polímeros e são responsáveis pela sua nomenclatura.

Os grupos funcionais podem se ligar à cadeia de Carbonos, geralmente, substituindo um átomo de Hidrogênio e formando uma nova molécula. Esses grupos impõem características químicas e propriedades físicas à nova molécula. Existe uma

variedade de moléculas que podem ser feitas através da combinação e arranjos desses grupos funcionais. A Tabela 3.1 ilustra um grupo funcional e as alterações de características químicas da molécula devido ao seu posicionamento. Cada molécula é composta de apenas 3 Carbonos com Hidrogênio e Oxigênio, mas com diferentes arranjos. (STRONG, 2000)

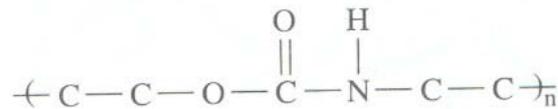
Tabela 3.1 – Diferentes arranjos atômicos ilustrando as diferenças em propriedades. (STRONG, 2000)

Estrutura	Nome	Característica química	Alterações
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Álcool isopropílico	Álcool de utilidade comum	
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Metil etil éter	Usado como anestésico	Rearranjo dos átomos (mantendo o número de C, H e O)
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	Acetona	solvente	Rearranjo e alteração do modo como o oxigênio é ligado ao carbono
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Propionaldeído	Químico usado para odor sintético de canela	Rearranjo mantendo o mesmo número de átomos

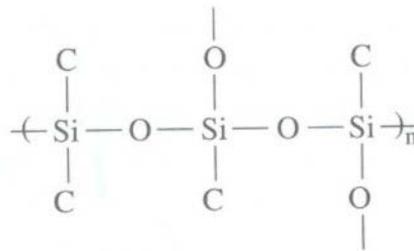
Muitos polímeros apresentam cadeias longas de Carbonos ligados de forma covalente entre si. Esses átomos formam o que se chama de cadeia principal. Os átomos ou grupos funcionais que ficam pendurados na cadeia principal, são

chamados de grupos pendentes ou radicais. Os grupos funcionais podem também fazer parte da cadeia principal.

Alguns polímeros apresentam átomos diferentes de Carbono na cadeia principal e esses átomos podem afetar de forma significativa as propriedades do polímero. A Figura 3.2 ilustra esses dois tipos de polímeros.



(a) polímero com cadeia carbônica



(b) polímero com cadeia principal formada por silício

Figura 3.2 Polímeros que apresentam átomos diferentes do carbono em sua cadeia principal. (STRONG, 2000)

3.1.2 Comportamento Térmico

Os átomos dentro da cadeia principal do polímero estão unidos por fortes ligações covalentes. Estas ligações podem apresentar-se como simples, duplas ou triplas. Ligações duplas são chamadas insaturadas e podem ser dissociadas facilmente, formando ligação posterior com outro átomo.

Não apenas no interior das cadeias principais existem forças, mas também entre cadeias vizinhas e são chamadas forças intermoleculares. Estas forças de atração impedem que as moléculas se separem sem que uma força externa atue sobre elas. As atrações intermoleculares que ocorrem entre as macromoléculas do polímero conferem a este grande parte da sua estabilidade química, propriedades

mecânicas e reológicas. As forças intermoleculares não são tão fortes como as moleculares e sob esforço são as primeiras a se romperem.

Uma das mais importantes classificações dos polímeros é em relação à sua resposta ao aquecimento e aos solventes. Existem dois tipos de respostas possíveis que classificam em termopolímeros e termorrígidos.

Os termopolímeros tornam-se macios sob aquecimento e começam a fluir e sob resfriamento, estes materiais tornam-se sólidos novamente. Este processo pode se repetir várias vezes. Existem algumas exceções, como quando a estabilidade química, expressa em termos da temperatura na qual começa a decomposição química, é mais baixa do que a coesão entre as macromoléculas devido às interações entre as cadeias. Neste caso, o polímero sofre alterações químicas antes de alcançar sua temperatura de amolecimento ou de fusão. Os termopolímeros podem, portanto, ser aquecidos, dissolvidos, moldados e soldados repetidas vezes a menos que tenha sofrido degradação química ou contaminação.

Os termorrígidos, após o processamento em sua forma final, formam ligações cruzadas entre as macromoléculas e não conseguem mais entrar em fusão ou dissolverem-se. Ou seja, uma vez moldados e curados, não podem mais ser reutilizados pois suas ligações covalentes se quebram e o polímero é destruído sob aquecimento, sem que atinjam o estágio de amolecimento como os termoplásticos.

A fabricação destes materiais, geralmente se inicia com matérias primas líquidas ou solúveis, de preferência com baixa massa molecular. Estas matérias primas formam ligações cruzadas através de aquecimento com ou sem pressão, ou através de reações químicas com aditivos adicionados ao processo de moldagem. O resultado é um material duro, com alta massa molecular, arranjado em uma rede tridimensional. Estas moléculas gigantes só podem ser quebradas em fragmentos pequenos solúveis e passíveis de serem fundidos com a destruição química das ligações cruzadas. Isto pode acontecer com altas temperaturas ou com o auxílio de certos reagentes químicos (SMITH, 1995).

Através de sua aparência física, pode-se ainda distinguir os elastômeros (borrachas) que consistem de ligações cruzadas relativamente fracas entre as macromoléculas. As ligações cruzadas das borrachas naturais ou sintéticas são formadas durante a moldagem ou vulcanização. Devido à presença dessas ligações,

os elastômeros chegam à fusão logo abaixo da sua temperatura de decomposição (STRONG, 2000).

A Tabela 3.2 mostra algumas características desses materiais.

Tabela 3.2 Comparações entre polímeros. (SMITH, 1995)

Materiais	Estrutura	Aparência Física	Comportamento sob aquecimento	Comportamento em contato com solventes
Termopolímeros	Linear ou ramificada	Parcialmente cristalino, flexível, leitoso a opaco, apenas filmes finos são transparentes.	Amolece, funde e se torna claro quando fundido, soldável por calor.	Pode degradar, geralmente difícil de se dissolver em solventes à temperatura ambiente
	Amorfos	Incolores, claros e transparentes quando sem aditivos, de duros a aspectos de borrachas com adição de plastificantes.		
Termorrígidos (após processamento)	Geralmente moléculas com ligações cruzadas	Duros, podem ser opacos ou transparentes.	Permanecem duros e quase estáveis em dimensão, até que se inicie sua decomposição química.	Insolúveis, não incham quando em contato prolongado com líquidos.
Elastômeros	Geralmente com poucas ligações cruzadas.	Elástico com memória (retornam ao seu tamanho original após a carga ter sido retirada).	Não fluem até que atinjam uma temperatura próxima àquela de sua decomposição química.	Insolúveis, mas freqüentemente incham.

3.1.3 Microestrutura

A microestrutura dos polímeros está relacionada à forma das cadeias e às interações entre elas. O comprimento das cadeias, a forma como as moléculas ou cadeias interagem entre si e a forma das cadeias que dependem dos grupos funcionais, são parâmetros chaves na determinação de muitas características dos polímeros, incluindo seu comportamento sólido/líquido e sua cristalinidade.

Existem dois tipos de interação entre as cadeias. O primeiro é um entrelaçamento de várias cadeias poliméricas, como um ninho de cobras. O segundo tipo é um empacotamento de seções de uma cadeia, em um padrão regular.

O termopolímeros, quando passa do estado líquido para o sólido, se transforma em um sólido não cristalino (amorfo) ou parcialmente cristalino (SMITH, 1995).

Amorfo significa “sem forma” e descreve os polímeros ou regiões dentro de uma estrutura polimérica onde o entrelaçamento das cadeias é randômico.

Em alguns polímeros, o entrelaçamento pode ser bastante regular com muitas regiões das cadeias empacotadas em estruturas repetidas. Quando isto ocorre, o polímero é dito ser parcialmente cristalino (STRONG, 2000).

As áreas de cristalinidade são compostas de cadeias emparelhadas, de 10 a 20 nm de espessura e cerca de 10 μ m de comprimento, mantidas próximas por ligações secundárias. Estas ligações ocorrem porque a estrutura cristalina, nestes casos, representa menor energia do que a estrutura randômica (amorfa). As seções cristalinas são espalhadas pelo polímero com algumas áreas amorfas entre elas, como ilustra a Figura 3.3. (CALLISTER Jr., 2001).

A quantidade de regiões cristalinas em um polímero depende de vários fatores. Talvez os mais importantes sejam o tamanho e a regularidade dos radicais. Se os radicais forem pequenos e regularmente espaçados ao longo das cadeias, não interferirão uns com os outros e as cadeias poliméricas poderão se aproximar com facilidade. Forças de atração e outras interações similares como pontes de hidrogênio, também aumentam a cristalinidade. Outro parâmetro que influencia a cristalinidade é taxa de resfriamento do polímero a partir da sua temperatura de fusão: resfriamento lento favorece a cristalização uma vez que permite que as

regiões cristalinas se organizem, enquanto ainda houver movimento relativo entre as cadeias.

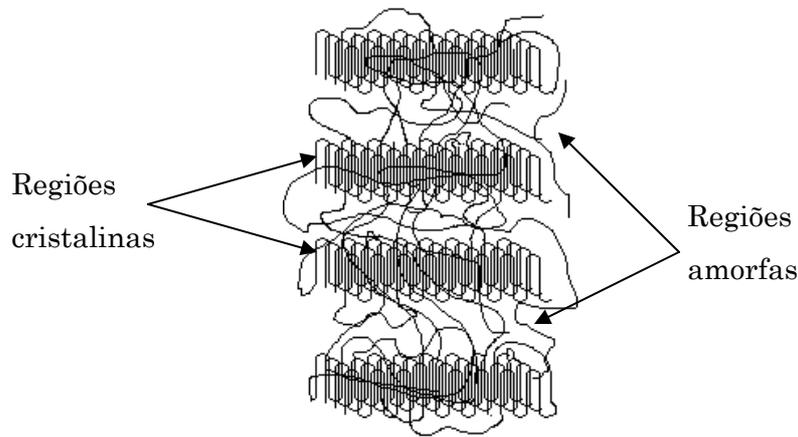


Figura 3.3 Ilustração de polímero contendo regiões amorfas e regiões cristalinas. (Polymer Crystallinity, 1996)

Em alguns polímeros, nenhuma cristalinidade é formada. Em outros, se todas as condições forem favoráveis, a cristalinidade pode se aproximar de 100%, porém é mais provável que fique entre 60 e 70%. Polímeros que favorecem a cristalinidade como o polietileno de alta densidade (HDPE), o polipropileno (PP) e nylon, são referenciados como cristalinos, embora não tenham sua estrutura 100% cristalina (STRONG, 2000).

Muitos polímeros que são cristalizados a partir do estado líquido formam esferulitos. O esferulito consiste de um agregado de lamelas (cadeias paralelas) que se irradiam a partir de um ponto central nas três direções, formando esferas. Uma estrutura esquemática do esferulito é mostrado na Figura 3.4 onde pode-se notar as porções lamelares separadas das porções amorfas (CALLISTER Jr., 2001).

A medida em que a cristalização dos esferulitos se aproxima do final, as extremidades dos esferulitos adjacentes começam a se sobrepor, formando contornos aproximadamente planos. Estes contornos são evidentes na Figura 3.5. Polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), politetrafluoretileno (PTFE) e nylon formam estrutura esferulítica quando cristalizam a partir do estado líquido. (CALLISTER Jr., 2001)

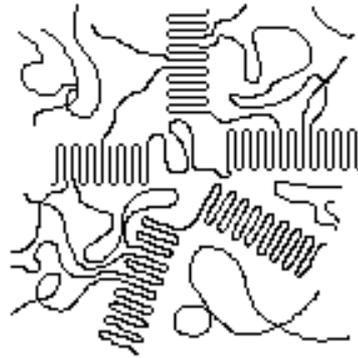


Figura 3.4 Esquema de um esferulito mostrando as regiões amorfas e as regiões cristalinas. (Polymer Crystallinity, 1996)

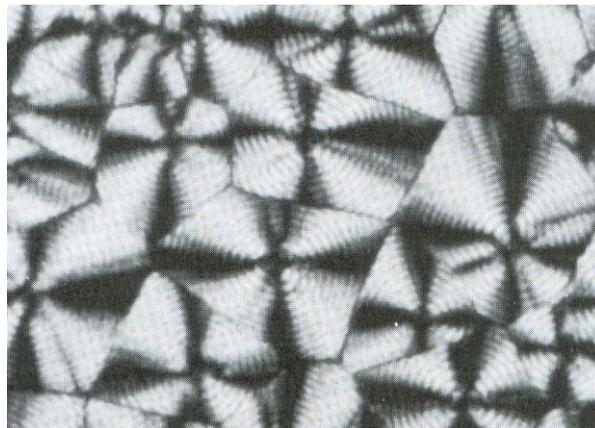


Figura 3.5 Fotomicrografia mostrando a estrutura esférica do polietileno, 525X. (CALLISTER Jr., 2001)

3.2 Resposta Térmica dos Polímeros

Quando um polímero é aquecido, sua natureza básica faz com que crie movimentos internos (movimentos entre as cadeias) a fim de absorver a energia fornecida. Estes movimentos podem ser torções, rotações, vibrações, translações e outros.

Em baixas temperaturas os polímeros são sólidos e o movimento dos átomos é limitado a vibrações. À medida que a quantidade de calor fornecida é aumentada,

mais átomos são envolvidos nas vibrações até o ponto onde rotações e outros movimentos que implicam aumento de volume começam a acontecer.

O aumento de volume é medido pelo coeficiente de expansão térmica que é dependente da quantidade de energia necessária para forçar os átomos a se afastarem.

Em um polímero pode-se distinguir as temperaturas mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Temperaturas importantes em polímeros. (MARINHO, 2005)

Temperatura	Símbolo	Comportamento
Distorção térmica	HDT	Moderadamente duro; Fluência; Movimento atômico levemente alto; Pequeno aumento de volume; Limite para aplicações estruturais.
Transição vítrea	T _g	Flexível; Movimentos largos.
Fusão	T _m	Líquido; Moléculas movem-se de forma independente umas das outras.
Decomposição térmica	T _d	Degradação; Quebra de ligações; Liberação de gases; Formação de resíduos; Mudanças não reversíveis de propriedades; Mudança de cor.

3.2.1 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

Nesta temperatura o polímero se torna tão flexível e se distorce, sob carregamento, com tamanha facilidade que não pode desempenhar função estrutural. O projeto de peças em plástico, portanto, deve levar em consideração a máxima temperatura de serviço.

Cristalinidade, anéis aromáticos, densidade de ligações cruzadas e ligações secundárias podem aumentar a temperatura na qual as distorções ocorrem.

Um ensaio conveniente, deflexão (flambagem) sob carregamento em temperatura (ASTM D 648), pode ser usado para a medida desta temperatura. Para algumas aplicações, no entanto, a temperatura máxima em serviço deve ser menor do que a HDT devido à fluência dos materiais polímeros. Polímeros com alta fluência podem, com tempo suficiente, distorcer, mesmo sob condições moderadas de temperatura ou mesmo a temperatura ambiente.

A temperatura de amolecimento Vicat (ASTM D 1525) é também usada para a determinação da máxima temperatura para utilização estrutural dos polímeros (STRONG, 2000).

3.2.2 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

Sólidos semicristalinos possuem regiões amorfas e cristalinas. De acordo com a temperatura, as regiões amorfas podem estar no estado vítreo ou elástico. A temperatura na qual a transição entre estado vítreo (rígido) e elástico (flexível) acontece, apenas na região amorfa, é chamada temperatura de transição vítrea. A porção cristalina não sofre alteração durante a transição. Sob aquecimento, ao atingir a T_g , porções das moléculas podem começar a se contorcer, fazendo com que o polímero torne-se flexível e macio. (MARINHO, 2005)

Um exemplo bastante fácil de se verificar é a transição vítrea da goma de mascar. Na temperatura da boca, a goma é macia e pode ser esticada com facilidade, que é uma característica de um sólido amorfo em seu estado elástico. Se a goma de mascar é colocada em contato com um líquido gelado ou com um cubo de gelo, torna-se dura e rígida. A temperatura de transição vítrea da goma de mascar está, portanto, entre 0°C e 37°C.

Um polímero não tem um único valor de T_g , pois este valor depende da sua massa molecular, de sua história térmica, idade, método de medida e taxa de aquecimento ou resfriamento. Algumas temperaturas de transição vítrea, aproximadas, são apresentadas na Tabela 3.4. (ASM HANDBOOK, 1988)

Tabela 3.4 Temperaturas de transição vítrea de alguns polímeros. (STRONG, 2000)

Polímero	T(°C)
Poliétileno (LDPE)	-125
Polipropileno (PP atático)	-20
Poliacetato de vinila (PVAc)	28
Poliétileno teraftalato (PET)	69
Álcool polivinílico (PVA)	85
Policloreto de vinila (PVC)	81
Polipropileno (PP isotático)	100
Polestireno (PS)	100
Polimetilmetacrilato (PMMA atático)	105

Um dos ensaios realizados para a determinação da T_g é chamado de ponto de ruptura ou ponto frágil, que é a temperatura na qual a peça se quebra sob impacto (MARINHO, 2005).

Porém, o método mais importante para a medida de T_g é a calorimetria diferencial de varredura, DSC (ASTM D 3417 e ASTM D 3418). Este ensaio envolve a medida do calor absorvido por uma amostra quando esta atravessa sua temperatura de transição vítrea (STRONG, 2000).

3.2.3 Temperatura de Fusão (T_m)

No ponto de fusão de um polímero semicristalino, é possível ocorrer mudanças em algumas propriedades físicas que podem ser usadas para a determinação desta temperatura. Porém, no caso dos polímeros, a fusão ocorre em uma faixa de temperatura em torno de 100°C. Inicialmente, a porção amorfa se liquefaz e, em seguida, ocorre a fusão dos cristais menos ordenados até que todo o sólido esteja no estado líquido.

Alguns fatores que influenciam esta temperatura são pesos moleculares, forças interatômicas e mobilidade molecular. A Tabela 3.5 mostra algumas temperaturas de fusão de polímeros.

Tabela 3.5 Temperaturas de fusão de alguns polímeros. (MARINHO, 2005)

Polímero	T(°C)
Polietileno (LDPE)	135
Polimetilmetacrilato (PMMA atático)	115
Polipropileno (PP isotático)	176
Polietileno tereftalato (PET)	265
Nylon 66	265
Politetrafluoretileno (PTFE)	327

As menores temperaturas ocorrem em polímeros com menores regularidades estruturais (ramificações volumosas) e maior flexibilidade da cadeia, seguida pelos polímeros com maior rigidez estrutural como o PET e maiores interações intermoleculares como o nylon 66. Um dos polímeros com maior grau de cristalinidade é o PTFE (Teflon) que apresenta a maior temperatura dentre os apresentados na Tabela 3.5. (MARINHO, 2005)

Devido à presença das ligações cruzadas, os termorrígidos mantêm-se semi-rígidos acima de T_g e não apresentam temperatura de fusão. Ao invés disso, aquecimentos subseqüentes fazem com que se degradem ou queimem. Quanto maior o número de ligações cruzadas, maior é a T_g de um termorrígido, servindo esta temperatura como parâmetro de cura do material (quantidade de ligações cruzadas). Isto faz com que os termorrígidos apresentem maior estabilidade térmica do que os termoplásticos (ASM HANDBOOK, 1988).

3.2.4 Temperatura de Decomposição (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 a perda das propriedades dos polímeros. Isto é chamado de decomposição ou degradação e a temperatura na qual isto ocorre é chamada de Temperatura de Decomposição, T_d .

Para os termopolímeros, a decomposição ocorre geralmente no estado líquido, enquanto que nos termorrígidos ocorre no estado sólido. Quando um termoplástico se degrada, geralmente, libera gases e pode formar ligações cruzadas, se transformando-se em um termorrígido. Quando um termorrígido se degrada pode formar um termoplástico superaquecido ou um material carbonizado.

Em temperaturas muito altas, quando o oxigênio está presente, o polímero ou os gases liberados pela decomposição podem sofrer ignição.

Uma forma de se determinar a temperatura de decomposição é através do teste termogravimétrico (TGA). No TGA, uma amostra do material é progressivamente aquecida e a alteração de sua massa é anotada. A alteração na massa é associada à decomposição dos componentes da amostra.

Uma outra temperatura importante para os polímeros é a temperatura de processamento. Esta é a temperatura na qual o plástico torna-se adequado para moldagem e é determinada experimentalmente.

A temperatura de processamento depende do tipo de plástico e do tipo de processamento (equipamento e condições). Um valor aproximado é tabelado como referência para cada polímero. A Tabela 3.6 mostra alguns polímeros e suas temperaturas de referência. (ASM HANDBOOK, 1988)

Tabela 3.6 Propriedades térmicas de alguns polímeros. (ASM HANDBOOK, 1988)

Polímero	Tg (°C)	Tm (°C)	Temperatura de Processamento (°C)
LDPE	-90 a -25	98 a 115	149 a 232
HDPE	-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

3.3 Reometria

Reometria ou Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Neste estudo são aplicadas tensões ou deformações no material e são analisadas as respostas também na forma de tensões ou de deformações. As relações entre tensões de deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado que representam as propriedades reológicas do material. (CANEVAROLO, Jr., 2004)

Os termopolímeros apresentam comportamento viscoelástico e plástico. Especialmente no que tange a tensões de longo prazo. O método de descrever a resposta viscoelástica do material está baseado em uma analogia com o comportamento da deformação de modelos idealizados usando molas/amortecedores. Contudo tais soluções simples falham em descrever adequadamente as propriedades mecânicas do plástico, por estes motivos é muito utilizado as simulações via análise de elementos finitos. (SCHMACHTENBERG, E. ; BRANDT M., 2005)

A Figura 3.6 ilustra dois planos paralelos. Ao se manter fixo o plano inferior e movimentar-se o plano superior, um corpo que esteja posicionado entre eles sofrerá um tipo de deformação conhecida como cisalhamento. (MACHADO, 2002)

A deformação por cisalhamento é comum em uma série de situações no processamento dos polímeros, tais como no interior do cilindro de uma extrusora por ação da rosca, ou entre os cilindros de uma calandra.

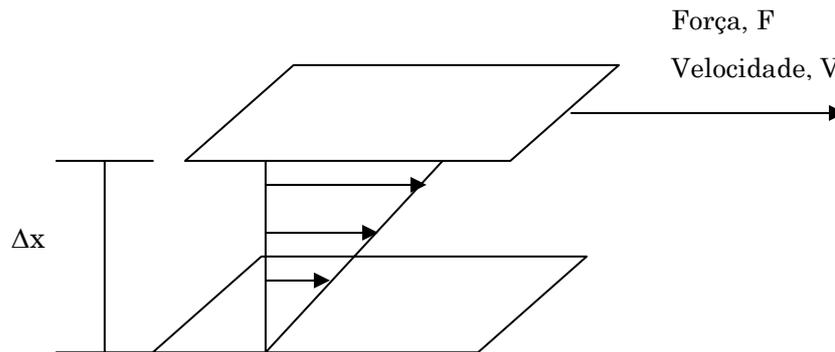


Figura 3.6 Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos.

A tensão de cisalhamento, τ , corresponde à relação entre a força aplicada para deformar o corpo e a área de aplicação da mesma:

$$\tau = \frac{F}{A} [Pa] \quad (3.1)$$

A aplicação de uma força cisalhante sobre um material pode provocar uma deformação no mesmo. Essa deformação é maior na região imediatamente adjacente à superfície em movimento e igual a zero na região em contato com a superfície fixa, o que provoca um gradiente de deformação ao longo de Δx , ou seja, valores diferentes de deformação ao longo do material.

De uma forma simplificada, a taxa de cisalhamento, γ , que expressa o gradiente de deformação, pode ser calculada em função da velocidade de deslocamento da superfície superior e da distância entre as duas placas:

$$\gamma = \frac{\Delta V}{\Delta x} [s^{-1}] \quad (3.2)$$

Portanto, quanto maior o gradiente de velocidade ou quanto menor a distância entre as placas, maior a taxa de cisalhamento imposta ao material.

Os fluidos se classificam, de modo abrangente, em Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão, ou seja, no escoamento de um fluido Newtoniano, em regime laminar, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico que qualifica fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta. Matematicamente, os fluidos Newtonianos são definidos pela equação:

$$\tau = \mu\gamma \quad (3.3)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Newton, onde μ é definida como viscosidade dinâmica absoluta(constante) e, por conseqüência, a relação τ/γ mantém a proporcionalidade.

Na representação gráfica, a curva de fluxo ou o reograma dos fluidos Newtonianos mostram uma relação linear, conforme ilustra a Figura 3.7. Portanto, o reograma, em coordenadas cartesianas, de um fluido Newtoniano é linear e passa pela origem, sendo a sua inclinação igual à viscosidade única do fluido. (MACHADO, 2002)

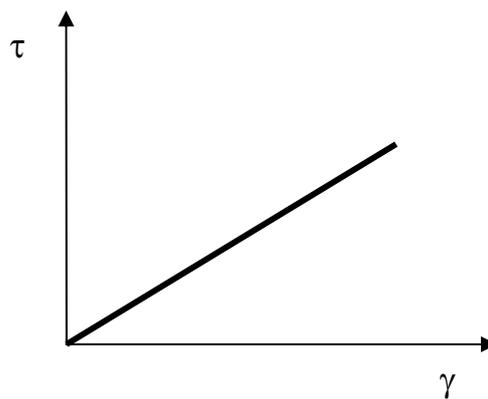


Figura 3.7 Reograma de um fluido Newtoniano.

Outra forma de analisar o comportamento do fluido é através da relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento (curva de viscosidade). Para o fluido Newtoniano, esta relação é uma reta paralela ao eixo das taxas de cisalhamentos (viscosidade constante), conforme ilustra a Figura 3.8.

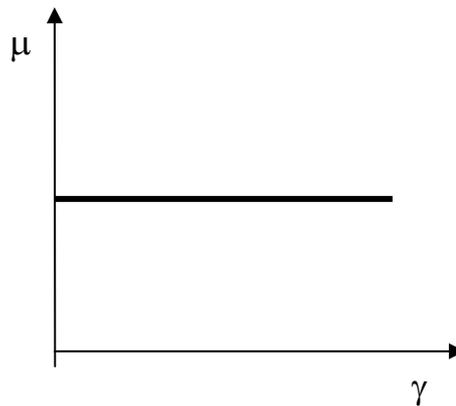


Figura 3.8 Viscosidade e taxa de cisalhamento de um fluido Newtoniano.

De modo geral, todos os gases bem como todos os sistemas homogêneos e monofásicos, compostos de substâncias de baixo peso molecular, ou de misturas destas, comportam-se como fluidos Newtonianos, quando em regime de escoamento laminar. São exemplos o ar, a água, os óleos finos e seus derivados, as soluções salinas, o mel, a glicerina, etc.

Todo fluido, cuja relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é constante, é denominado de não-Newtoniano, considerando ainda a temperatura e a pressão constantes e o escoamento laminar. Estes Fluidos são classificados de acordo com o aspecto da curva de fluxo e a correlação com alguma equação ou modelo matemático. A viscosidade desses fluidos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Qualquer fluido não-Newtoniano pode ser definido pela relação:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.4)$$

Nesta equação, a viscosidade μ_a , variável em função de γ , é denominada viscosidade aparente, isto é, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano, naquela condição de fluxo. Esta viscosidade só é válida para uma determinada taxa de cisalhamento, portanto, sempre que for citada, esta viscosidade deve vir acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente.

As dispersões de sólidos em líquidos são exemplos de fluidos não-Newtonianos, principalmente quando os sólidos interagem com a fase líquida. Outros exemplos são os polímeros, as pastas de cimento, o petróleo e os seus derivados muito viscosos e asfaltos (MACHADO, 2002).

Polímeros no estado líquido apresentam comportamento de escoamento não-Newtoniano devido à interação entre moléculas, podendo sofrer alterações em função do cisalhamento imposto.

Os fluidos não-Newtonianos podem ser classificados em fluidos de Bingham, fluidos de potência (Ostwald de Waale) e fluidos de potência com limite de escoamento (Herschell-Buckley).

Teoricamente, o modelo de Bingham ou plástico ideal requer a aplicação de uma tensão mínima, τ_L , denominada de limite de escoamento, para que haja alguma deformação. Quando submetidos a uma tensão cisalhante menor do que τ_L , estes fluidos se comportam como sólidos. A equação matemática que define o fluido de Bingham é:

$$\begin{aligned} \tau &= \mu_p \gamma + \tau_L & \text{para } \tau > \tau_L \\ \gamma &= 0 & \text{para } \tau \leq \tau_L \end{aligned} \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5, μ_p e τ_L , denominados de viscosidade plástica e limite de escoamento, respectivamente, são os parâmetros reológicos deste tipo de fluido.

Neste caso, a viscosidade aparente não é constante e é função da taxa de cisalhamento. A expressão para a viscosidade aparente é dada por:

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_L}{\gamma} \quad (3.6)$$

Quando a taxa de cisalhamento tende ao infinito, o segundo membro da equação tende a zero e o valor da viscosidade aparente deste modelo tende para um valor constante e igual à viscosidade plástica. Por isso, em alguns cálculos de engenharia menos precisos, o valor da viscosidade plástica pode ser usado como viscosidade aparente, quando fluidos de Bingham escoam sob altas vazões.

Exemplos desses fluidos são suspensões diluídas de sólidos em líquidos como calcita e água. Algumas graxas e pastas também apresentam este tipo de comportamento.

Os fluidos de potência são definidos pela expressão:

$$\tau = K\gamma^n \quad (3.7)$$

Embora esta expressão não possa ser aplicada para todo fluido, existe um número razoável de fluidos não-Newtonianos que apresentam comportamento de potência, num grande intervalo de velocidades cisalhantes.

Os parâmetros reológicos do fluido de potência são o índice de consistência, K , e o índice de comportamento ou de fluxo, n . Os fluidos com valores do índice de fluxo entre 0 e 1 são chamados de pseudopolímeros. Valores de n maiores do que 1 é característica dos fluidos dilatantes. Quando $n = 1$, tem-se o fluido Newtoniano. Os fluidos pseudopolímeros têm sua viscosidade diminuída quando a taxa de cisalhamento aumenta, enquanto que os dilatantes aumentam a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Em coordenadas logarítmicas, a equação de potência produz uma reta $\log\tau = \log K + n \cdot \log\gamma$, cuja inclinação será o valor de n . O valor de K é definido no ponto de intersecção do eixo vertical com a reta, quando $\gamma = 1$ (MACHADO, 2002).

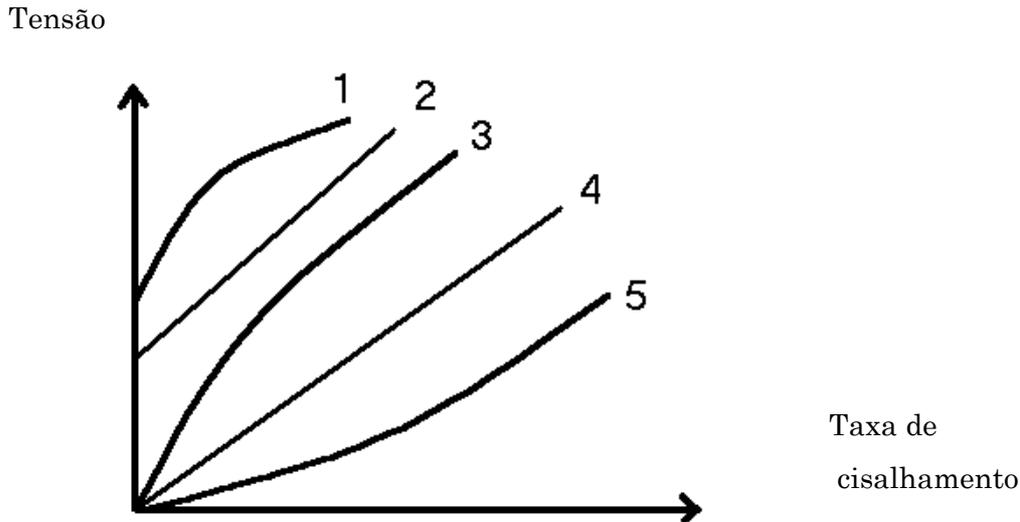


Figura 3.9 Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos: (1) Pseudoplástico com limite de escoamento; (2) Binghamiano ou fluido plástico ideal; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano e (5) Dilatante.

Outra forma de interpretar o comportamento do fluido de potência consiste em analisar a variação da sua viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, através da seguinte expressão:

$$\mu_a = K\gamma^{n-1} \quad (3.8)$$

O índice de comportamento, n , indica, fisicamente, o afastamento do fluido do comportamento Newtoniano. Se o valor se aproxima de 1, então o fluido está próximo do comportamento Newtoniano. O valor do índice de consistência, K , indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento. Quanto maior for o valor de K , mais consistente o fluido será.

Um grande número de fluidos não-Newtonianos se comporta como pseudoplástico, isto é, $0 < n < 1$. As emulsões e as soluções poliméricas e pastas dentífricas são exemplos típicos. Esses fluidos apresentam um decréscimo acentuado de viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada. Industrialmente, este decréscimo de viscosidade se manifesta em diversas aplicações, tais como:

- Aumento da velocidade de fluxo de fluidos (alimentos, fármacos, petróleo, etc.) através de estreitamento de tubos e capilares;
- Espalhamento mais rápido de tintas, espumas, lubrificantes, através de orifícios de pistolas de spray;
- Escoamento descontrolado de pastas;
- Agitação intensa em processos de mistura.

Isto pode significar que, para uma certa força ou pressão, maior quantidade de massa de fluido pode escoar, ou menor quantidade de energia pode sustentar o escoamento a uma certa vazão.

Em repouso, estes materiais mantêm uma certa ordem interna irregular, sendo caracterizados por uma alta resistência interna ao fluxo, isto é, alta viscosidade. Com o aumento da taxa de cisalhamento, muitas partículas dispersas, lineares ou laminares se alinham na direção do fluxo. Este alinhamento entre partículas ou moléculas, facilita o deslizamento em fluxo, reduzindo a viscosidade. Quando as partículas dispersas são esféricas, podem se deformar, diminuir o diâmetro em uma certa direção, perpendicular ao fluxo, facilitando o escoamento através de tubos e estreitamentos. No caso de um agregado de partículas, este pode se desfazer e provocar um escoamento mais rápido, sob uma taxa de cisalhamento mais intensa.

O “afinamento” de muitos fluidos se manifesta de forma reversível, ou seja, recuperam sua alta viscosidade quando o cisalhamento é reduzido ou cessado. Teoricamente, as partículas retornam ao seu estado natural de interação não orientada em relação à força de cisalhamento. As gotas readquirem sua forma esférica e os agregados se reagrupam devido ao movimento browniano.

Os fluidos dilatantes, $n > 1$, são pouco freqüentes. Algumas dispersões de polímeros ou resinas e algumas pastas de cimento podem apresentar esse comportamento.

O fluido dilatante, ao contrário do pseudoplástico, apresenta comportamento de viscosidade crescente com o acréscimo da taxa de cisalhamento. A dilatância nos líquidos é rara. O comportamento dilatante ou dilatância é manifestado, por exemplo, em suspensões concentradas de partículas de PVC misturadas com líquidos plastificantes, empregadas na formação de plastisóis. Alguns plastisóis,

coberturas de substrato de PVC, tornam-se tão viscosos e espessos com o aumento da velocidade de aplicação, que causam a quebra da película de revestimento. Nas suspensões concentradas ou pastas, as partículas estão densamente empacotadas e a quantidade de dispersante (ou solvente) é suficiente apenas para preencher os espaços vazios entre as partículas. Em baixas taxas de cisalhamento, o dispersante lubrifica as superfícies das partículas e permite uma fácil mudança posicional. Desta forma, a pasta se comporta como um líquido viscoso. Com o aumento do cisalhamento, o dispersante não será suficiente para preencher todos os espaços vazios (maior número de partículas deslocadas no tempo) e o sistema se tornará mais viscoso. (STRONG, 2000 ; MACHADO, 2002 ; MARINHO, 2005)

Os fluidos de potência com limite de escoamento ou fluidos de potência modificados, possuem três parâmetros reológicos. Por isso, é também denominado de modelo a três parâmetros. A equação que o define é:

$$\tau = K\gamma^n + \tau_o \quad \text{para } \tau > \tau_o$$

$$\gamma = 0 \quad \text{para } \tau \leq \tau_o$$
(3.9)

Este tipo de fluido é uma extensão do fluido de Ostwald (fluido de potência), ao qual se adiciona um novo parâmetro, τ_o , denominado de limite de escoamento real. Uma forma de se determinar todos os parâmetros deste modelo consiste em primeiro estimar o valor de τ_o por extrapolação, através do gráfico de τ versus γ em coordenadas cartesianas, depois determinar os valores de K e n através de um gráfico de $(\tau - \tau_o)$ versus γ em coordenadas logarítmicas.

Este modelo é considerado mais completo do que os anteriores, uma vez que sua equação engloba três parâmetros. Os modelos de Newton, Bingham e de Ostwald podem ser analisados como casos particulares deste.

Plasticidade, em reologia, é um termo bastante empregado para definir o comportamento de fluídos pseudopolímeros com limite de escoamento. Fluido plástico, portanto, pode ser classificado como líquido ou sólido. Em geral, são dispersões que em repouso podem formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido às forças de atração polares e forças de Van Der Waals. Estas

forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e confere ao sistema uma estrutura semi-sólida de alta viscosidade.

Quando a força aplicada ao sistema é menor do que a força equivalente que forma a rede, ocorre apenas uma deformação elástica do sistema. Somente quando a força externa for maior do que a força da rede é que esta se desfaz e provoca uma mudança de posição irreversível em um elemento de volume. A tensão que ultrapassa este ponto é denominada de “limite de escoamento real”.

Materiais que exibem limite de escoamento real são dispersões de argilas com polímeros empregadas amplamente na indústria do petróleo como fluidos de perfuração, graxas, pastas de dente e pastas de cimento. (STRONG, 2000 ; MACHADO, 2002)

Existem fluidos que apresentam uma dependência da tensão cisalhante com o tempo, para uma taxa de cisalhamento constante. A mecânica dos fluidos classifica esses fluidos em reopéticos e tixotrópicos. São reopéticos quando a tensão cisalhante ou a viscosidade aumenta com o tempo, mantendo-se a mesma taxa de deformação. São tixotrópicos os fluidos que apresentam diminuição da tensão cisalhante ou da viscosidade, com o tempo de aplicação de uma certa taxa de cisalhamento. Ambos os fenômenos são reversíveis.

A tixotropia é um fenômeno de grande importância industrial. A aplicação prática desse comportamento é encontrada em pastas para aplicação por imersão ou espalhamento que, sob efeito de agitação ou cisalhamento, podem ser aplicadas em uma superfície e, sob repouso, não escorrem nem gotejam.

É comum, para muitas dispersões, não apenas demonstrar um potencial de orientação das partículas em repouso, como também deixar claro uma dependência da interação interpartículas com o tempo. A geração de uma estrutura tridimensional, denominada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, em repouso ou em baixas taxas de cisalhamento. Esta estrutura pode ser facilmente rompida, uma vez que estas ligações atrativas são fracas.

Pode-se observar, através da Figura 3.10, que a formação e a quebra da estrutura gel é um fenômeno dependente do tempo. As dispersões de argila em água, por exemplo, exibem essa propriedade devido às forças atrativas entre as partículas

de argila, intensificadas quando a velocidade de cisalhamento é baixíssima ou quando o fluido é deixado em repouso. (MACHADO, 2002) (STRONG, 2000)

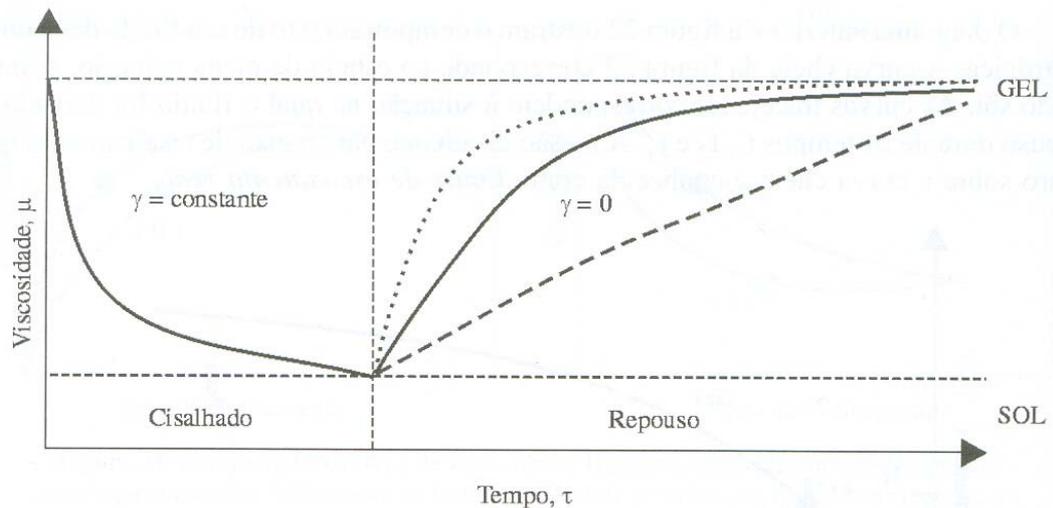


Figura 3.10 – Curvas de viscosidade em relação ao tempo, representando o efeito da tixotropia. (MACHADO, 2002)

A curva da Figura 3.10 mostra duas fases distintas na transformação:

- primeiro o gel se desfaz rapidamente quando é submetido a um cisalhamento constante, transformando-se em sol;
- depois, recupera-se lentamente, convertendo-se novamente em gel.

Quando a estrutura gel é rompida, a viscosidade cai exponencialmente com a taxa de cisalhamento até alcançar um valor mínimo, a uma taxa de cisalhamento constante. Este mínimo de viscosidade define o estado sol da dispersão. Qualitativamente, um líquido tixotrópico pode ter seu potencial definido pela sua estrutura gel formada durante um intervalo de tempo de repouso definido.

As curvas da Figura 3.10 também mostram que o estado gel pode se transformar em sol por cisalhamento, e este retornar ao estado gel em condição estática. O tempo necessário para esta transformação depende da natureza do fluido tixotrópico e da temperatura. A estrutura gel pode se desfazer em poucos segundos ou minutos, a sua completa formação pode, algumas vezes, levar horas.

Os fluidos reopéticos são caracterizados por um aumento da viscosidade com o tempo de duração do cisalhamento. Quando líquidos reopéticos são deixados em

repouso, recuperam sua viscosidade original. Tixotropia e reopetia são, portanto, fenômenos que se caracterizam por propriedades de fluxo opostas. Reopetia, no entanto, é um fenômeno raro de acontecer.

Algumas interpretações equivocadas podem surgir durante a análise do comportamento reopético dos fluidos. O aumento da viscosidade com o tempo de duração do cisalhamento pode acontecer devido a outros fenômenos, físicos ou químicos, tais como perda de solvente por evaporação, cristalização ou cura do material. Em todos estes casos, não se observa reversibilidade no comportamento do líquido, o que descaracteriza o comportamento como reopético. (MACHADO, 2002 ; STRONG, 2000)

O aumento das exigências na qualidade dos produtos plásticos, especialmente pela indústria automotiva, tem levado a um maior desenvolvimento das técnicas de processamento e a reometria constitui o meio mais importante para a caracterização das propriedades de processamento de polímeros. [LIMPER e FATTMANN, 2004]

3.4 Propriedades Mecânicas dos Polímeros

Polímeros de engenharia são materiais duros e tenazes que podem trabalhar em uma grande faixa de temperatura. Quando um plástico é selecionado para uma dada função é devido à sua condição de adequação às solicitações exigidas, seja em desempenho, seja em economia. Comparativamente aos outros materiais, os polímeros possuem a facilidade de serem fabricados em formas complexas por injeção ou outros processos, embora possuam o inconveniente de sofrerem variações dimensionais, especialmente quando carregados em altas temperaturas. A Tabela 3.6 mostra faixas de propriedades mecânicas de alguns materiais, para comparação com os polímeros.

Tabela 3.6 – Propriedades mecânicas para materiais de engenharia. (ASM HANDBOOK, 1988)

Material	Módulo elástico (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Máxima razão Resistência/densidade (km/s) ²	Deformação até a fratura (%)
Aços dúteis	200	350-800	0,1	0,2-0,5
Ligas de Al	65-72	130-300	0,1	0,01-0,14
Polímeros	0,1-21	5-190	0,05	0-0,8
Vidros	40-140	10-140	0,05	0
Ligas de Cu	100-117	300-1400	0,17	0,02-0,65
Compósitos polímero-vidro	11-17	55-440	0,2	0,003-0,015

O comportamento mecânico dos polímeros é um pouco diferente dos outros materiais de engenharia e é pouco conhecido da maioria dos engenheiros devido à alguns fatores como:

- Diversidade dos plásticos de engenharia (polímeros modificados): existem pelo menos 70 estruturas básicas, as quais estão disponíveis em até 100 graus de diferentes fabricantes.
- São, geralmente, modificados por cargas, plastificantes, retardantes de chama e reforços. Todos são modificadores das propriedades mecânicas. A Tabela 3.7 ilustra as alterações nas propriedades mecânicas do ABS devido ao processo de fabricação e inclusão de reforço. Geralmente, uma modificação para melhora de uma propriedade prejudica outra;
- A literatura disponível geralmente compara diferentes plásticos de engenharia com pouca referência aos materiais tradicionais;
- Os métodos de ensaio para as propriedades mecânicas, como a ASTM para ensaios de tração e de impacto, são relacionados com condições simples e uniformes. No entanto, sabe-se que o comportamento dos polímeros muda com as condições de ensaio e, em algumas vezes, até mesmo com o histórico da amostra. (NIELSEN, 1994 ; STRONG, 2000)

Tabela 3.7 – Propriedades mecânicas do ABS comercial. (ASM HANDBOOK, 1988)

Grau	Resistência à tração (MPa)	Deformação até a fratura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
Injetado	20-76	1-46	50-100
Injetado e extrusado	29-49	2-46	100-400
Extrusado	2-59	2-40	100-700
Reforçado com fibra de vidro	66-110	1-4	50 a > 100

3.4.1 Comportamento Tensão-Deformação

Presentes em todas as peças injetadas, as tensões introduzidas pela moldagem variam de acordo com o comprimento e o diâmetro dos canais de alimentação, uma vez que essas dimensões afetam diretamente o grau de cisalhamento a que o material está exposto antes de ser injetado e as condições do fundido a medida que ele flui pela cavidade do molde. Em geral, canais de alimentação com diâmetros relativamente pequenos são usados para conservar a temperatura do material para que ele flua nas secções finas e delicadas de uma peça. Também proporcionam quedas menores de pressão. Contudo canais de alimentação mais longos facilitam a ocorrência de um cisalhamento intensificado no material (CLEVELAND, S.R., LATCHAW, J.P.,2005)

Um dos ensaios mais utilizados para determinação das propriedades mecânicas de plásticos de engenharia é o ensaio ASTM que determina as curvas de tensão-deformação que é, geralmente, realizado em taxa constante de aplicação da carga.

Preferencialmente, a amostra é confeccionada através de moldagem por compressão e cortada no formato padrão para reduzir as tensões internas. Na prática, a moldagem por injeção é a mais usada. A curva tensão-deformação

generalizada, mostrada na Figura 3.11, serve para definir os termos usados na indústria do plástico em conjunto com os resultados retiradas dos ensaios:

- Tensão de tração: carga de tração aplicada por unidade de seção de área transversal original em um dado momento;
- Deformação: a razão entre o alongamento e o comprimento original da amostra;
- Porcentagem de alongamento: aumento do comprimento da amostra, expresso em porcentagem;
- Limite de escoamento: primeiro ponto sobre a curva onde um aumento de deformação ocorre sem um aumento na tensão;
- Limite de proporcionalidade: a maior tensão na qual o material é capaz de suportar a carga aplicada sem qualquer desvio da proporcionalidade entre tensão e deformação;
- Módulo de elasticidade: razão entre tensão e deformação abaixo do limite de proporcionalidade;
- Resistência última (tração): máxima tensão que um material suporta sob uma determinada carga de compressão, tração ou cisalhamento;
- Módulo secante: a razão entre a tensão e a correspondente deformação em qualquer ponto específico da curva tensão-deformação.

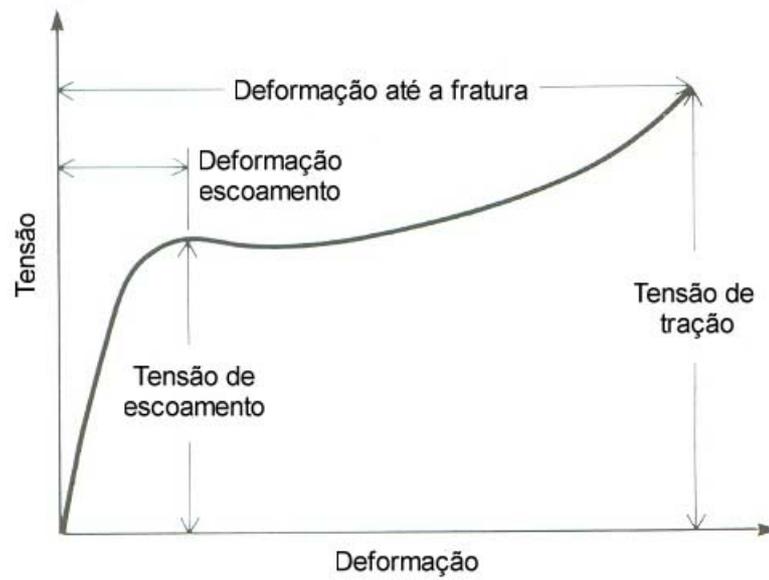


Figura 3.11 – Curva tensão-deformação generalizada para polímeros. (MACHADO, 2002)

Os polímeros podem ser classificados de acordo com o seu comportamento sob ensaio de tração, como ilustra a Figura 3.12.

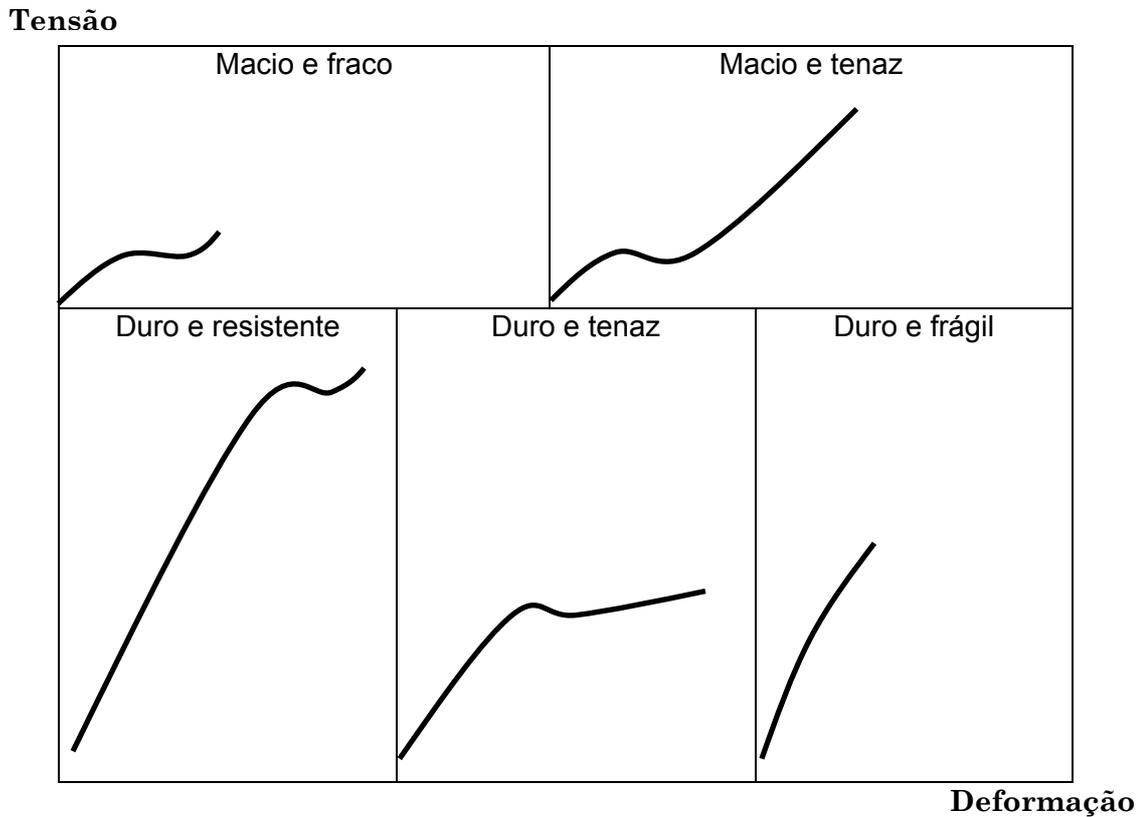


Figura 3.12 – Curvas tensão-deformação para várias categorias de polímeros.

Nas curvas de tensão-deformação, a área sob a curva é proporcional à energia necessária para fraturar o material e é referenciada como tenacidade do material. Nos plásticos essa curva varia de acordo com a temperatura. A Figura 3.13 ilustra a transição, quando a temperatura aumenta, de comportamento duro e frágil para macio e tenaz para o acetato de celulose.

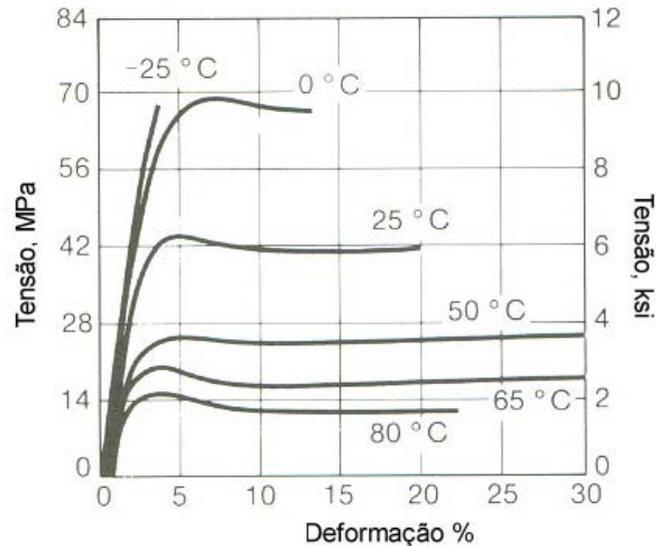


Figura 3.13 – Comportamento tensão-deformação para o acetato de celulose em diferentes temperaturas. (MACHADO, 2002)

Os ensaios de tração são convenientes para comparar diferentes tipos de polímeros. Como os polímeros são sensíveis às taxas de deformação, informações sobre o efeito do tempo na resposta do material, como a fluência sob determinado carregamento, devem ser usadas no projeto dos produtos.

A história da amostra também tem influência sobre as propriedades em tração. Uma barra de plástico preparada por injeção sob alta pressão, por exemplo, tende a apresentar alta resistência à tração. Um material que foi orientado em uma única direção, tende a possuir alta resistência à tração e baixo alongamento até a fratura na direção de orientação. Na direção perpendicular à orientação, a resistência à tração é menor.

Em materiais cristalizáveis, o estiramento aumenta a cristalinidade. Esta técnica é usada na produção de fibras sintéticas. Durante a fabricação de filmes ou chapas, é vantajoso aplicar-se uma tensão de tração biaxial para aumentar o módulo elástico e a resistência em todas as direções do plano do filme.

As propriedades de tração são, geralmente, medidas sob taxa constante de 5 mm/min. É recomendado pela ASTM que a velocidade do ensaio deve ser tal que a ruptura ocorra entre 0,5 e 5 minutos. Quando as medidas são realizadas em altas

taxas de deformação, o alongamento até a fratura tende a ser menor e o limite de escoamento tende a ser maior.

A resistência à tração da maioria dos plásticos de engenharia varia de 50 a 80 MPa. O alongamento varia desde baixas porcentagens até mais de 100%. Uma prática comum é aumentar a resistência mecânica através do acréscimo de fibras de vidro (aumenta até 140 MPa). No entanto, o alongamento até a fratura diminui substancialmente e o processamento torna-se difícil devido ao aumento da viscosidade e da abrasão nos equipamentos.

3.4.2 Propriedades de Impacto

Os dados extraídos do ensaio de impacto representam a habilidade dos polímeros em absorver energia aplicada em um curto intervalo de tempo.

Dois técnicas amplamente utilizadas para medida de impacto são os ensaios Izod e a Charpy. Amostras para ambos possuem entalhe.

No ensaio Charpy, a amostra é carregada sob o lado contrário do entalhe, o que fornece um valor maior de resistência. Em materiais sensíveis ao entalhe, como alguns polímeros cristalinos, fatores ambientais podem criar microtrincas e reduzir consideravelmente a resistência ao impacto.

O ensaio Izod é, geralmente, realizado em uma amostra de 3,2 mm de espessura. Materiais, como o policarbonato (PC), exibem propriedades de impacto dependentes da espessura. Abaixo de 6,4 mm este material é dútil com um alto valor de resistência ao impacto. Porém, acima desta espessura, apresenta um valor bem mais baixo. A resistência ao impacto geralmente aumenta com o peso molecular.

Em temperaturas abaixo de T_g , o material é frágil e a resistência ao impacto é baixa. A temperatura de fragilização decresce com o aumento do peso molecular. Quando a temperatura se aproxima de T_g , a resistência ao impacto aumenta. A Figura 3.14 ilustra a resistência ao impacto do poliestireno (PS), a qual aumenta em 100°C que é a T_g do PS. O poliestireno de alto impacto (HIPS) consiste de uma fase de elastômero dispersa em uma matriz de PS. Em temperaturas superiores à T_g da borracha, esta auxilia no aumento da resistência, absorvendo alguma energia

durante a fratura. Um aumento adicional é observado em 100°C devido ao amolecimento da matriz plástica.

A maioria dos fornecedores de plásticos de engenharia, oferecem graus diferenciados de modificadores de impacto que são copolímeros ou blendas (misturas de polímeros) com borrachas ou plastificantes.

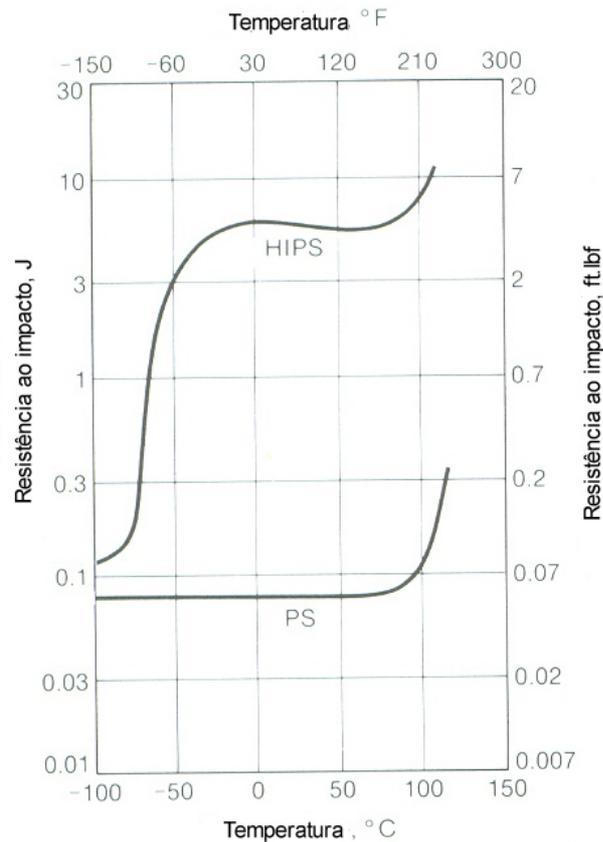


Figura 3.14 – Resistência ao impacto como função da temperatura para PS e HIPS. (MACHADO, 2002)

3.4.3 Processos de Conformação

De uma forma geral, todos os processamentos de polímeros podem ser caracterizados como em batelada, semicontínuo ou contínuo. A Tabela 3.8 mostra processos de importância industrial, segundo esta classificação.

Tabela 3.8 – Categorização de Processamento de Polímeros.

Batelada	Semicontínuo	Contínuo
Fundição		Calandragem
Moldagem por compressão	Moldagem por sopro	Extrusão
Conformação de chapas	Moldagem por injeção	Pultrusão
Termomoldagem	Moldagem rotacional	Centrifugação de fibras
Moldagem por transferência		

Neste trabalho será considerado apenas o processo de injeção, que é o utilizado na indústria para a confecção de pára-choques.

3.4.4 Injeção de Polímeros

A norma ASTM D4101-04 (Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials), abrange as especificações necessárias para a injeção e extrusão de polipropileno. Adicionalmente, para este fim, existe a norma ASTM D5857-04 (Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials Using ISO Protocol and Methodology).

Elevar a produtividade na moldagem por injeção depende de vários fatores, que podem ser otimizados com simples ajustes ou investimentos em melhorias. Por exemplo: qualquer pequeno ganho no tempo de ciclo pode significar muito ao final de um mês de produção. A produção de peças por injeção, que ainda não passou por um processo de otimização, pode obter um ganho de até 20% entre o aumento de produção, a redução do refugo, a melhoria na qualidade e com a economia de energia. A Figura 3.15 ilustra as principais partes de uma injetora.

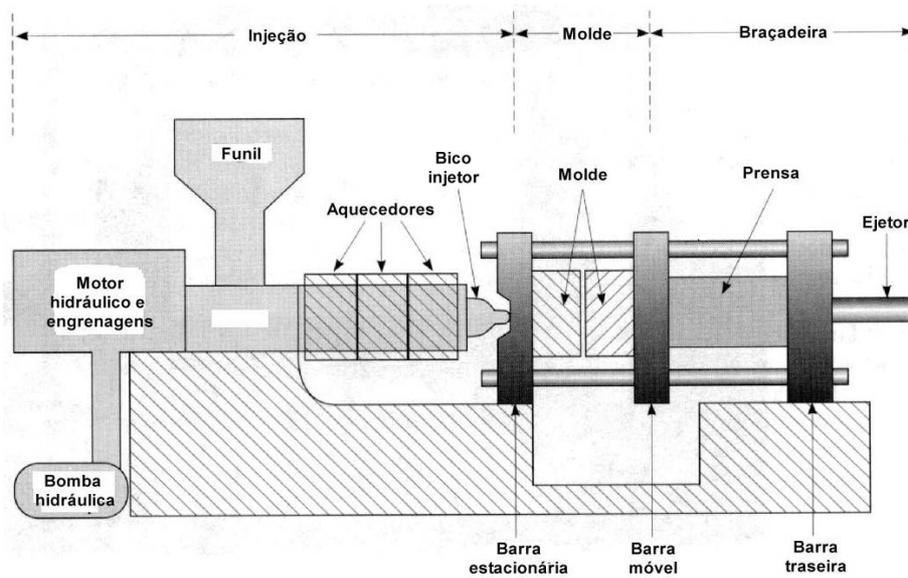


Figura 3.15 – Ilustração de uma injetora. (STRONG, 2000)

A otimização deve ser feita passo a passo, um item de cada vez, respeitando o intervalo mínimo de cinco ciclos entre as alterações de regulagens, para que o processo se estabilize. Os novos valores devem ser anotados e comparados com os originais, para acompanhar a evolução e servirem de parâmetros para o processo de otimização.

Os principais itens que possuem relação direta com a produtividade são as resinas, o molde, a geometria da peça e a própria injetora. Uma das principais características da matéria-prima com reflexos na produtividade, é a fluidez. Com índices mais elevados, o material flui melhor para dentro do molde, possibilitando injeção mais rápida com menor consumo de energia.

Com relação aos moldes, das várias melhorias na sua construção, as que mais influenciam a produtividade são: o uso de câmaras quentes e os sistemas de refrigeração otimizados. Como o investimento é relativamente alto, a utilização depende do número de peças a serem produzidas. Existem empresas especializadas, com programas de computador apropriados para avaliar o custo/benefício, e indicar quando o investimento passa a ser vantajoso. [STRONG, 2000]

Outro item importante é a geometria da peça, que pode ser otimizada mesmo em moldes existentes. Como exemplo, as áreas de acúmulo de material sem uma

necessidade específica só servem para aumentar o tempo de resfriamento, e por conseqüência, o ciclo, além de consumir mais material. Vale revisar o projeto com o objetivo de diminuir o peso da peça, principalmente levando em conta que novas matérias-primas possibilitam as mesmas características mecânicas com paredes mais finas.

A máquina deve ser escolhida conforme as exigências da peça a ser moldada, levando em conta a força de fechamento, o tamanho do molde e a capacidade de injeção.

Um dos itens mais importantes é o ajuste correto da temperatura de processamento da matéria prima. Se for muito baixa, o material não será totalmente plastificado, e se for muito alta, o material pode degradar. Ao contrário do que se imagina, a maior parte da temperatura para plastificação da matéria-prima não é fornecida pelas resistências do cilindro, e sim pelo calor gerado na fricção da rosca durante a dosagem. As resistências servem para a partida e para manter os valores dentro dos parâmetros desejados. A quantidade de zonas de plastificação de uma injetora está associada ao tamanho da unidade de injeção: quanto maior, mais zonas. Porém, independente da quantidade de zonas de plastificação que a máquina possua, podemos dividir o aquecimento do cilindro em basicamente três fases: alimentação, plastificação e bico.

A temperatura na zona de alimentação deve ser um pouco mais baixa para que o material não plastifique na entrada do cilindro, impedindo o seu fluxo. Nesta região existe um anel de circulação de água, para que as altas temperaturas não cheguem até o pé do funil. Algumas injetoras possibilitam o controle de temperatura da água neste ponto.

Nas zonas de plastificação o ideal é seguir a temperatura indicada pelo fabricante da matéria-prima.

As condições térmicas dos polímeros fundidos processados em injetoras e extrusoras, geralmente, não são bem caracterizadas devido as dificuldades associadas a obtenção de medições precisas. Termopares montados sobre as paredes da unidade de injeção são utilizadas para verificar a temperatura, mas estão sujeito a erros de condução e limitando-se a medir a temperatura do polímero próximo a parede, dado que não representa a temperatura preponderante na massa geral do

fundido. Por outro lado a temperatura do fundido é um parâmetro fundamental que afeta a reologia e a degradação do polímero. Além de ser uma função da vazão relacionada com a velocidade da rosca, a temperatura é fortemente influenciada pela geometria deste componente (BROWN ; KELLY ; COATES, 2005)

No bico, o ideal é que a temperatura se mantenha uniforme. Temperaturas elevadas podem degradar a matéria prima. Recomenda-se o uso de termopares com blindagem ou capa para que os mesmos não se danifiquem, caso fiquem envolvidos pelo material. Existem fabricantes de resistências que fornecem o termopar já integrado à resistência do bico. [STRONG, 2000]

A velocidade de dosagem deve ser regulada de tal maneira que coincida com o final do tempo de resfriamento. A dosagem não deve comprometer o tempo de ciclo. Se este for muito maior que o tempo de resfriamento, pode ser vantajoso equipar a injetora com bico valvulado e acionamento independente para que durante a abertura e o fechamento a dosagem continue atuando simultaneamente.

O valor da contra-pressão durante a dosagem depende principalmente do tipo do material a ser utilizado. Um valor para referência é de 3 a 10 bar. Uma contrapressão muito baixa pode causar inconsistência nas peças e um valor muito alto pode aumentar a temperatura da matéria prima devido ao aumento da fricção.

Durante a fase de injeção é muito importante controlar a velocidade na qual o material entra no molde.

A velocidade na aplicação injeção para termoplásticos para confecção de pára-choques, deve ser ajustada para a maior possível. Com velocidade de injeção alta haverá menos resistência para o material fluir, a cavidade pode ser preenchida mais facilmente, o aspecto superficial da peça é melhor, as linhas de junção ficam mais fortes e o ciclo menor. É importante que o molde tenha saídas suficientes para gases, pois se não houver, a compressão do ar dentro do molde elevará a temperatura, podendo causar queima ou degradação do material. Estas saídas de gases devem ser inspecionadas com frequência para que não fiquem obstruídas.

Como, durante o resfriamento, a peça sofre uma contração volumétrica, a finalidade do recalque é compensar essa contração, evitando que a peça apresente “rechupes”. O ponto ideal para comutar da injeção para o recalque é após a cavidade

estar completa, e pode ser feita por tempo, curso, pressão hidráulica ou pressão interna na cavidade do molde.

A quantidade de material que fica na rosca para o recalque atuar é chamada de almofada. A almofada deve conter material suficiente para compactar bem a peça. Um valor de referência é de 10mm. Peças mal compactadas podem ser resultantes de almofada muito baixa. [STRONG, 2000] [DROSTE, 2004] [WORTEBERG e SCHROER, 2004]

Se na injeção o importante é controlar a velocidade, no recalque é controlar a pressão. A pressão do recalque deve ser o suficiente para compensar a contração da peça, e valores altos podem provocar tensões na peça, dificultar a desmoldagem e até danificar o molde. O ideal é que se regule no início do processo, com valores ligeiramente mais baixos, aumentando gradativamente até o valor ideal.

O tempo de recalque está diretamente relacionado com a espessura da parede da peça, e deve ser suficiente para o canal de injeção ou a peça solidificar (depende do que ocorrer primeiro). Um modo de encontrar o tempo ideal de recalque é através da pesagem de peças acabadas: quando não houver alteração no peso significa que o canal ou a peça solidificou. Um erro bastante comum é continuar recalcando quando o canal de injeção já está solidificado. Neste caso o recalque não está mais atuando e a injetora, desperdiçando energia e prolongando o ciclo.

O tempo de resfriamento deve ser suficientemente longo para a peça se solidificar e ser extraída sem deformações. Esse tempo costuma ser um dos mais longos do ciclo de injeção.

Uma vez que o curso de abertura já está regulado, o curso de fechamento passa a ser o mesmo, sendo necessário apenas o escalonamento da velocidade de fechar: lento no início, rápido e lento novamente no final. A força de travamento deve ser ajustada de tal maneira que não haja rebarba na peça. Forças de fechamento acima do necessário só servem para desgastar a injetora e desperdiçar energia. [STRONG, 2000]

É importante também estar atento a outros fatores que podem influenciar e desestabilizar o processo de injeção como, por exemplo, a secagem das resinas. A umidade atua sobre a qualidade superficial e mecânica da peça. [WORTEBERG e SCHROER, 2004]

Os materiais para injeção de pára-choques são desumidificados para não ocorrer falhas na injeção, causando marcas de gases na peça. [STRONG, 2000]

A temperatura tem grande importância econômica no que diz respeito a redução de consumo de energia, deixando de usar sua potência máxima, a vida útil das resistências também serão aumentadas.

Este assunto de redução de custo, também se estende para a área de processo, pois tem-se a temperatura como um dos parâmetros mais importante para preenchimento de peças gerando refugo, degradação do material causando refugo de matéria prima, e a soma dos dois poderia ser colocado também tempo de produção perdido.

3.5 Polipropileno

O polipropileno é um polímero versátil e de larga aplicação. Porém apresenta instabilidade dimensional e limitações na resistência ao impacto e termoformabilidade. Por outro lado quando modificado com borracha ou misturas com outros polímeros, suas propriedades são otimizadas podendo ser aplicadas em para-choques de automóveis, revestimento interno de freezer, eletrodomésticos, etc.

Um dos efeitos da mistura é reduzir o efeito interfacial entre a fase dispersa e a matriz, ou seja, apresentar um efeito emulsificante, facilitando a dispersão de uma fase na outra. Outro efeito consiste em aumentar a interação, e portando a adesão, entre os contornos das fases facilitando a transferência de tensões e, um terceiro efeito, é estabilizar a fase dispersa evitando a sua coalescências.

Na prática, todos esses efeitos tendem a ocorrer e, além disto, promovem mudanças no comportamento reológico.

A morfologia final de um sistema está relacionada com o comportamento reológico, a composição, a razão de viscosidade e a elasticidade dos componentes, com a tensão interfacial e a taxa e tensão de cisalhamento, desenvolvidas no processo de mistura ou de transformação. Portanto, esses fatores determinarão qual das fases será a dispersa e qual será a contínua. A morfologia da fase dispersa em sistemas poliméricos imiscíveis pode se apresentar na forma de gotículas

(“droplets”), ou ainda a forma de corpos cilíndricos ou fibrilares (“threads”). [CARVALHO et al., 2000].

O polipropileno apresenta excepcional resistência à rupturas por flexão e fadiga, excelente resistência química, boa resistência a impactos acima de 15°C, boa estabilidade térmica, baixo peso, custo reduzido e alguns tipos podem ser submetidos à galvanoplastia.

As resinas termoplásticas propilênicas são produzidas a partir do gás propileno que é um subproduto do refinamento do petróleo. Em seu estado natural, a resina é semitranslúcida e leitosa.

A maioria dos polipropilenos é produzida por moldagens por injeção, por sopro ou por extrusão, a partir de compostos reforçados ou sem reforços. Outros processos aplicáveis aos polipropilenos são a moldagem de espumas e as estampagens em estado sólido ou escoamento à quente de chapas padronizadas reforçadas com fibra de vidro. Tanto as resinas destinadas a moldagens quanto às para extrusão podem ser pigmentadas através de qualquer processo convencional.

Os polipropilenos apresentam resistência limitada ao calor. Existem, no entanto, tipos termoestabilizados destinados à aplicações que exijam uso prolongado a elevadas temperaturas. A vida útil de peças moldadas com tais graduações pode atingir cinco anos a 120°C, dez anos a 110°C e vinte anos a 99°C.

As resinas de polipropilenos são instáveis à presença de agentes oxidantes e de raios ultravioletas. Embora algumas de suas graduações sejam estáveis até certo ponto, usam-se freqüentemente sistemas de estabilização destinados a adequar uma fórmula especial a determinadas situações ambientais particulares.

Estes termoplásticos resistem a ataques químicos e não são afetados por soluções aquosas de sais orgânicos ou ácidos e bases minerais, mesmo em altas temperaturas. Não são atacados pela maioria dos agentes químicos de natureza orgânica. Entretanto, eles são atacados por compostos halogenados, ácidos nítricos, e por outros agentes oxidantes ativos, além de serem também atacados por hidrocarbonetos aromáticos e clorados em alta temperatura. (ALBUQUERQUE, 1999)

Devido a estas propriedades o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo.

Segundo levantamento feito em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta e baixa densidade, o PET, o PVC e o PP.

De modo geral, as indústrias que estão mais interessadas em reciclar seus resíduos poliméricos são dos segmentos de embalagem e automotivo.

Tabela 3.9 - Principais propriedades do polipropileno. (ALBUQUERQUE, 1999)

Testes DIN/ASTM/UL	Propriedades	Resina não reforçada	Reforçada com fibra de vidro	Tipo de impacto
Físicas				
D(53479)	Peso específico	0,905	1,05-1,24	0,89- 0,91
D(53473)	Absorção de água	0,01-0,03	0,01-0,05	0,01- 0,03
Mecânicas				
D(53455)	Resistência a tração 10^2Kgf/cm^2	3,5	4,2-10,9	2,0-3,0
D(53455)	Alongamento na ruptura %	10-20	2,0-3,6	300500
D(53457)	Módulo de tração 10^4Kgf/cm^2	1,2	3,0-6,0	1,2
D(53457)	Módulo de flexão 10^4Kgf/cm^2	1,6	2,8-6,0	1,5
D256(ASTM)	Resistência ao impacto (Kg cm/cm)	2,7-12,0	5,4-27	5,75
D785(ASTM)	Dureza Rockwell R	80-110	110	50-85
Térmicas				
D(52612)	Condutividade térmica 10^{-4} cal/s cm^2 $^{\circ}\text{C/cm}$	2,8	-	3,0-4,0
D(52328)	Expansão térmica linear 10^{-5}cm/cm	5,6-10,0	2,8-5,4	5,6-8,9
D(53461)	Temperatura de deflexão ($^{\circ}\text{C}$) a $18,5 \text{Kgf/cm}^2$	42-60	110-165	42-60
UL94	Índice de inflamabilidade	HB	HB	HB

3.5.1 Polipropileno na Indústria Automotiva

As especificações já foram mais rígidas e as únicas exceções atuais ficam por conta das peças consideradas itens de segurança.

O plástico mais barato, alusão óbvia ao polipropileno, atende as especificações do mercado atual.

A indústria automotiva visa a exportação e o nível de exigência de solicitação de material é o mesmo em todas as regiões do mundo.

Os automóveis brasileiros carregam cerca de 40kg de polipropileno, 35 dos quais na forma de composto da resina. Destes 35kg, mais de 70% é formado por compostos de PP.

Uma das utilizações destes compostos de PP está na fabricação de pára-lamas e obtiveram melhorias técnicas que os impulsionam no mercado dos polímeros de engenharia.

A tecnologia de produção da resina melhorou, e já é liberada com melhor rigidez/impacto. Também as cargas minerais ganharam características específicas para os compostos de PP. Como resultado, a resistência à temperatura já chega a 110°C. Ainda houve considerável melhoria na estabilidade dimensional, associada a um alto índice de fluidez, traduzido em paredes mais finas e alto desempenho nas propriedades mecânicas.

Outro avanço técnico dos compostos de polipropileno foi a elevação de sua resistência ao risco, o que possibilitou sua utilização nos painéis dos carros. Os graus desenvolvidos para compor os pára-choques também conseguiram aperfeiçoar a resistência ao impacto.

Hoje, as aplicações de maior relevância para o polipropileno são os pára-choques, os painéis e os revestimentos internos.

Os compostos de polipropileno precisam maior resistência térmica, com altos valores de impacto e menos insumos importados, e os polímeros de engenharia, maior resistência à radiação ultravioleta em cores específicas, para baixos volumes e a preços competitivos. São essas as principais exigências técnicas solicitadas pelas montadoras. (REVISTA PLASTICO INDUSTRIAL, 2004)

Capítulo 4

Metodologia

4.1 Materiais

O material utilizado foi o PP granulado da empresa Borealis modelo Daplen VB4411 com aplicação típica para pára-choques e sua propriedade principal é a boa aderência de pinturas, especialmente fornecido para a fabricação de pára-choques.

Outras características são 950Kg/m^3 de densidade, 35 KJ/m^2 de resistência ao impacto (Charpy) e 81°C de HDT.

Para os estudos foram utilizados os materiais e misturas mostradas na Tabela 4.1, referenciadas nos resultados, discussões e conclusões deste trabalho.

Tabela 4.1 – Materiais utilizados nos ensaios.

Designação	% de PP virgem	% de PP reciclado
100% virgem	100	-
30% reciclado	70	30
50% reciclado	50	50
100% reciclado – (com temperatura mais baixa)	-	100
100% reciclado + (com temperatura mais alta)	-	100

4.2 Parâmetros de Injeção

Este tópico mostra a metodologia e os parâmetros utilizados nos processos de injeção dos corpos de prova usados nos ensaios.

A Tabela 4.2 mostra os parâmetros de injeção para cada material.

Tabela 4.2 – Principais parâmetros de injeção dos corpos de prova

Parâmetros	Amostras					
	100% virgem	30% reciclado	50% reciclado	100% reciclado -	100% reciclado +	
Recalque (bar)	48	48	48	48	48	
Injeção (bar)	68	68	68	68	68	
Contra-pressão (bar)	30	30	30	30	30	
Abertura (mm)	320	320	320	320	320	
Extração (mm)	65	65	65	65	65	
Descompressão (bar)	50	50	50	50	50	
Resfriamento (segundos)	25	25	25	25	25	
Injeção (segundos)	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	
Ciclo total (segundos)	32	32	32	32	32	
Bico (%)	60	60	60	60	70	
Temperatura (°C)	Zona1	180	180	180	180	200
	Zona2	180	180	180	180	195
	Zona3	175	175	175	175	175
	Zona4	170	170	170	170	170

Como pode ser notado, através da Tabela 4.2, os parâmetros permaneceram constantes para todas as amostras. No entanto, uma segunda injeção foi realizada com a amostra com 100% de reciclado, com um aumento nas temperaturas nas zonas 1 e 2 do cilindro, que representam a região de plastificação do material. Isso foi necessário, pois notou-se falhas no preenchimento das peças nas temperaturas

mais baixas. O aumento da temperatura de injeção, no entanto, induziu maiores tensões no material, aumentando a sua fragilidade, como pode ser observado através dos resultados do ensaio de impacto. O aumento da temperatura de injeção, no entanto, induziu maiores tensões no material, aumentando a sua fragilidade, como pode ser observado através dos resultados do ensaio de impacto.

Para comparação da qualidade dessas peças, ambas as amostras, injetadas em temperaturas mais altas e em temperaturas mais baixas, foram ensaiadas neste trabalho.

A Figura 4.1 mostra o perfil de temperatura do processo.

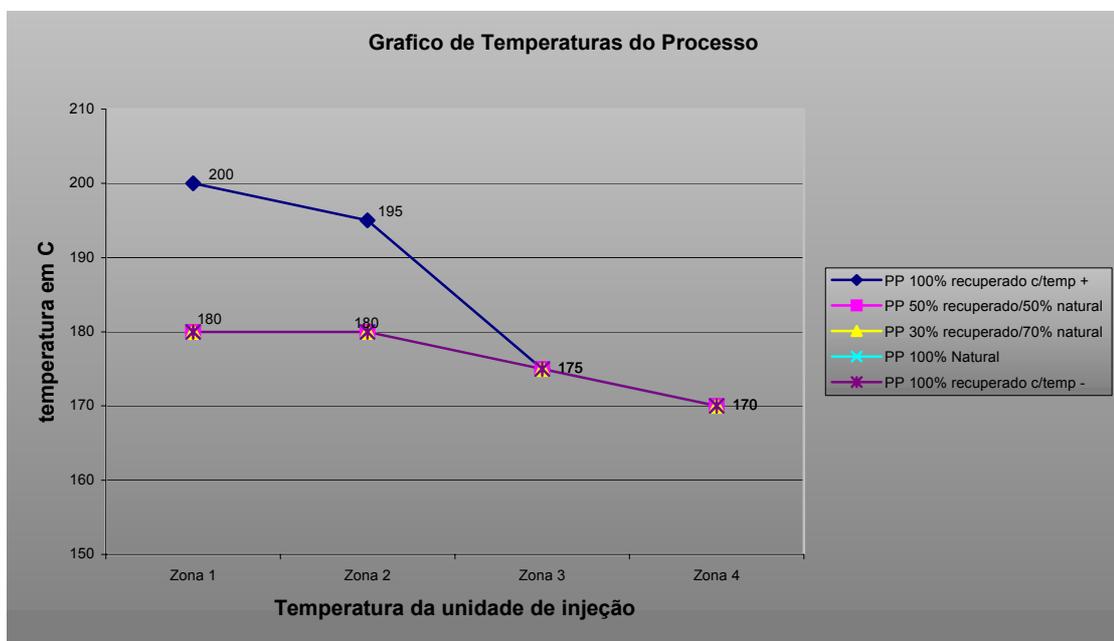


Figura 4.1 – Perfil das temperaturas da unidade de injeção.

4.3 Ensaio Reológico

Para o ensaio reológico foi utilizado o equipamento do Laboratório de Ciências Térmicas da PUCPR, Reômetro Haake RS150, com auxílio do sensor C20 1HTC, ilustrado na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Reômetro Haake RS150

O procedimento para o ensaio reológico seguiu algumas etapas mencionadas a seguir.

Antes de o material ser posicionado no equipamento, foi necessário ajustar com precisão o valor da altura entre o cone e a placa (H), como ilustra a Figura 4.3. Para isto, primeiro definiu-se a referência de posição “zero” desta distância (a ponta do cone tocando o centro da placa). A partir desta posição, o equipamento ajusta o valor de H durante o ensaio. A este procedimento dá-se o nome de “zerar a distância”.

O ajuste de H deve ser feito na temperatura em que se realizará o ensaio para que uma posterior dilatação térmica da ferramenta (cone ou placa e seus componentes) durante a execução dos testes, não altere esse valor e, conseqüentemente, afete os valores das medidas. Também é importante garantir que os componentes do equipamento que estarão em contato com o material a ser ensaiado, estejam em equilíbrio térmico garantindo a confiabilidade dos resultados e impedindo a variação dimensional desses componentes após o procedimento de zerar a distância. Isso também alteraria o valor de H .



Figura 4.3 – Fotografia mostrando a distância, H , entre a placa e cone.

O tempo de espera para que os componentes entrem em equilíbrio térmico depende do tipo de equipamento e é mais crítico no caso da geometria de cone e placa. Isto acontece porque, nesta geometria, a distância entre o cone e a placa costuma ser de alguns micrômetros e uma dilatação extra da ferramenta pode fazer o cone e a placa se tocarem, invalidando a medida e podendo danificar o equipamento. Em geral, recomenda-se um período de 15 a 20 minutos na temperatura do teste antes de se zerar a distância. Neste ensaio utilizou-se a temperatura de 180°C como a temperatura de equilíbrio térmico dos componentes do equipamento.

Normalmente, os materiais poliméricos são fornecidos pelo fabricante na forma de grânulos. Existem mais de uma forma de se colocar estes materiais entre a placa e o cone do reômetro. Neste trabalho foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Os grânulos sofreram fusão na placa do reômetro, com o emprego do próprio sistema de aquecimento do equipamento;
2. Depois do material ter atingido a fusão, o cone foi baixado até tocar material;
3. Cuidados foram tomados para que não se formassem bolhas no material, que poderiam influenciar nos valores medidos.

Para este ensaio foi utilizado apenas o material 100% virgem e o 100% reciclado, pois para a obtenção de resultados confiáveis, é necessário que o material

esteja homogêneo durante o processo de medição. Com as misturas seria impossível garantir essa homogeneidade.

A aproximação entre a placa e o cone é um procedimento crítico, pois ao aproximarem-se excesso de material pode ser injetado para fora da região e a retirada desse excesso pode ocasionar o aparecimento de “rechupes”, como o mostrado na Figura 4.4 (b). Estes “rechupes” geram erros nas medidas finais.

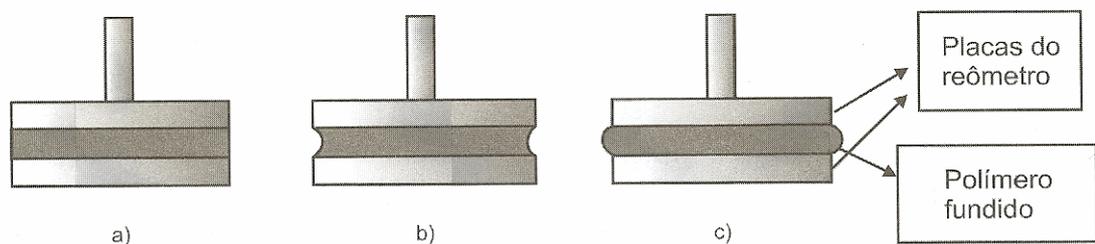


Figura 4.4 – Posição do material entre as placas. (a) preenchimento ideal, (b) preenchimento com rechupe, (c) preenchimento com excesso de material.

(CANEVAROLO, 2004)

Neste caso, é preferível a situação da Figura 4.5(c), onde existe um pequeno excesso entre o cone e a placa. Para se conseguir uma situação assim, é aconselhável manter uma distância entre as placas de aproximadamente 50 a 100 mm acima do valor de H , retirar o excesso ao redor das placas e descê-las até a distância final, desta vez sem retirar o excesso.

O preenchimento, mostrado na Figura 4.5 (a), é o ideal para o ensaio. No entanto, é uma situação difícil de se obter.

4.4 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado seguindo o procedimento da norma ASTM D638, onde os parâmetros de ensaio são definidos como:

- Taxa de aplicação de carga: 5mm/min;
- Temperatura de ensaio: $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Umidade relativa: $50 \pm 5\%$;

As dimensões do corpo de prova, estão mostradas na Figura 4.5.

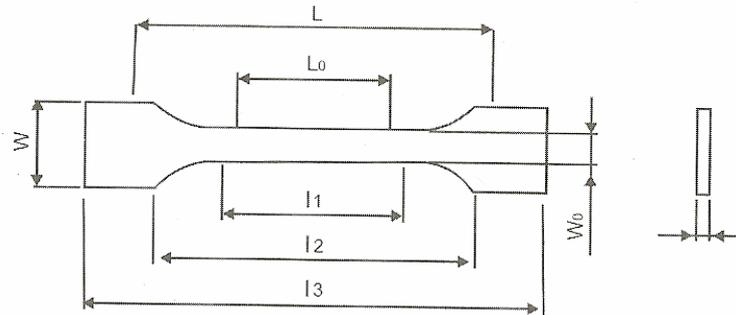


Figura 4.5 – Corpo de prova para o ensaio de tração. $l_3 = 215$ mm, $W = 19$ mm, $l_2 = 100$ mm, $l_1 = 60$ mm, $L = 120$ mm e a espessura = 3 mm.

(CANEVAROLO, 2004)

Durante o ensaio, verificou-se que com uma taxa de 5mm/min, o corpo de prova continuava a se deformar sem chegar à ruptura após 5 minutos. Segundo a norma, o ensaio não deve ultrapassar este tempo, por isso, a taxa ideal para os materiais utilizados neste trabalho foi de 45 mm/min. Esta taxa foi mantida para todas as misturas, incluindo o PP virgem e o 100% reciclado.

A Figura 4.6 mostra a máquina de tração EMIC DL 500, utilizada nos ensaios e que pertence ao Laboratório de Ensaios Destrutivos do Curso de Engenharia Mecânica da PUCPR.



Figura 4.6 – Equipamento EMIC DL 500, para ensaio de tração.

4.5 Ensaio de Impacto

O objetivo do ensaio de impacto é medir a resistência de um corpo de prova padrão a uma solicitação dinâmica através de uma máquina de ensaio pendular, como ilustra a Figura 4.7. A Figura 4.8 mostra o equipamento de ensaio Charpy usado neste trabalho, que pertence ao Laboratório de Ensaio Destrutivos do Curso de Engenharia Mecânica da PUCPR.

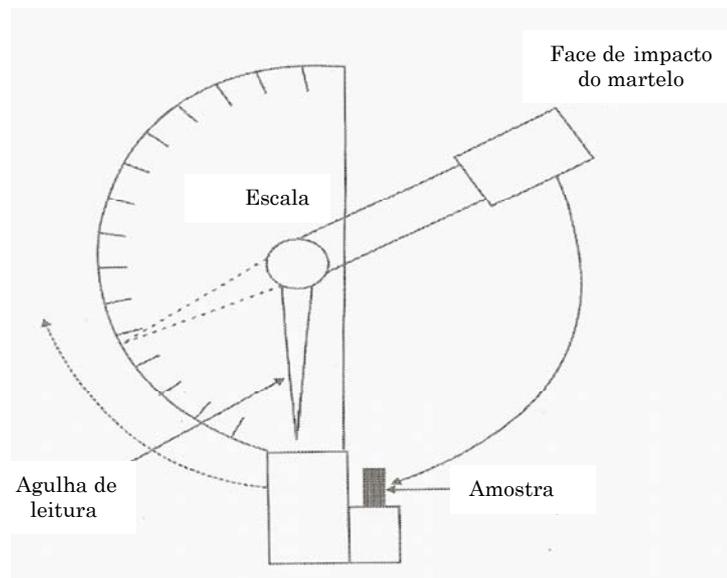


Figura 4.7 – Esquema do equipamento de pêndulo para o ensaio de impacto.(CANEVAROLO, 2004)



Figura 4.8 – Equipamento Pêndulo utilizado nos ensaios de impacto.

A caracterização do comportamento de materiais poliméricos sob impacto é muito importante para o projeto de peças de plástico com comprometimentos estruturais, como ocorre em pára choques.

O ensaio de impacto foi realizado de acordo com a norma ASTM D6110, onde os corpos de prova injetados possuíam as dimensões e entalhes ilustrados na Figura 4.9. O posicionamento dos corpos de prova foi como o mostrado nesta mesma Figura.

A Figura 4.10 mostra o corpo de prova usado nos ensaios.

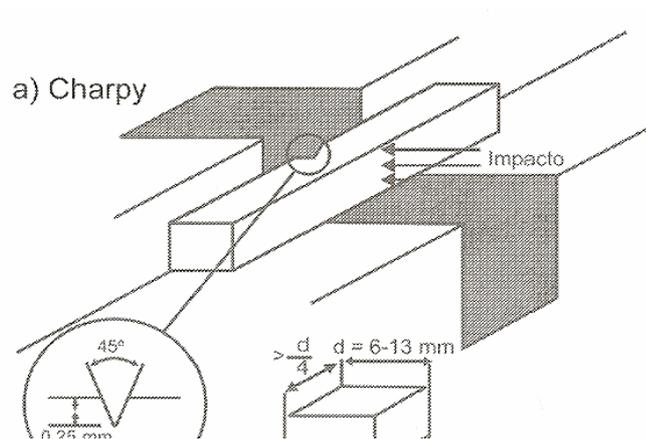


Figura 4.9 – Posição e dimensões do corpo de prova para ensaio de Charpy.

(CANEVAROLO, 2004)



Figura 4.10 – Corpo de prova do ensaio de Charpy.

Os resultados obtidos foram expressos em energia necessária para a ruptura por impacto.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Ensaio Reológico

As Figuras de 5.1 a 5.6, mostram os resultados extraídos do ensaio reológico, ou seja, a viscosidade dinâmica aparente versus tensão de cisalhamento.

No início dos ensaios foi analisada a sensibilidade do sensor na medição da viscosidade do PP. Para isso, variou-se muito a taxa de deformação. A Figura 5.1 mostra o resultado deste ensaio.

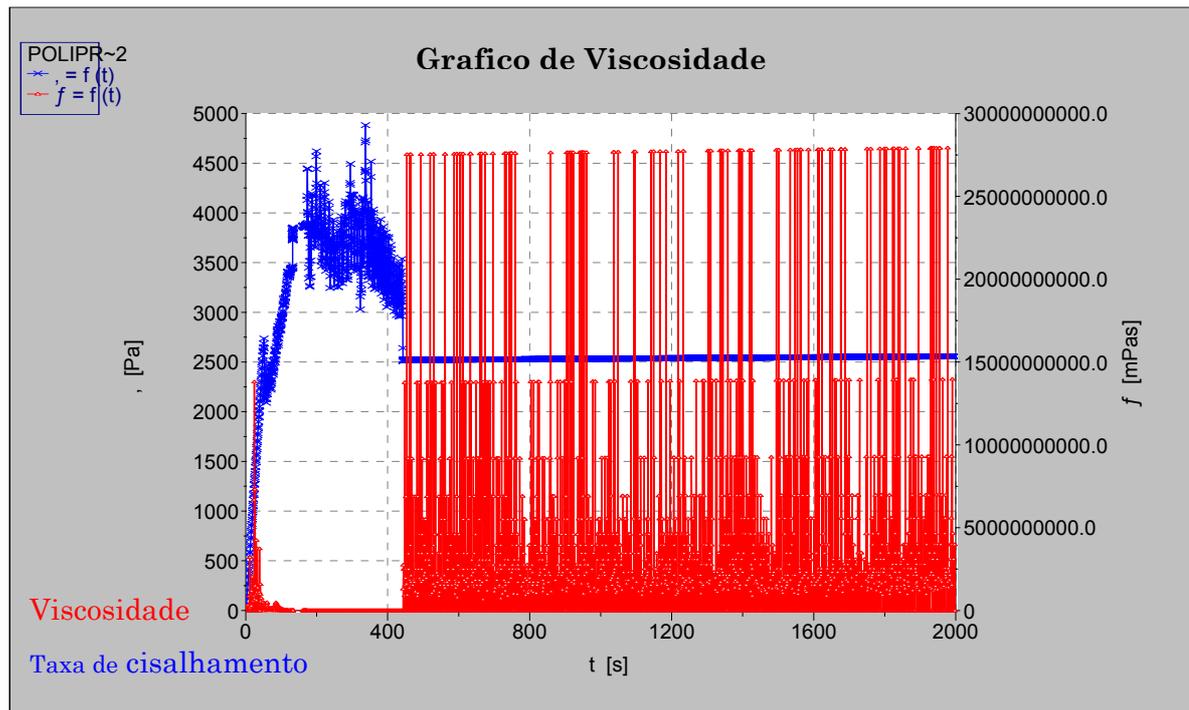


Figura 5.1 – Diagrama ilustrando a flutuação do valor da viscosidade em função do tempo na primeira medição, para o PP virgem

No diagrama da Figura 5.1, nota-se a linha em azul que representa a tensão de cisalhamento. Como a distância entre as superfícies e a área de contato são constantes, a variação da tensão é diretamente proporcional à força necessária para movimentar o fluido que, neste caso, é o PP. O aumento da força, notado entre 100 e 400 s, é devido ao comportamento chamado plástico ideal onde uma tensão de cisalhamento mínima é necessária para que ocorra o início do escoamento.

Observou-se que a tensão de cisalhamento tende a um valor constante, à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento.

A Figura 5.2, ilustra a região entre 800 e 1000 s, em escala ampliada a partir do diagrama da Figura anterior.

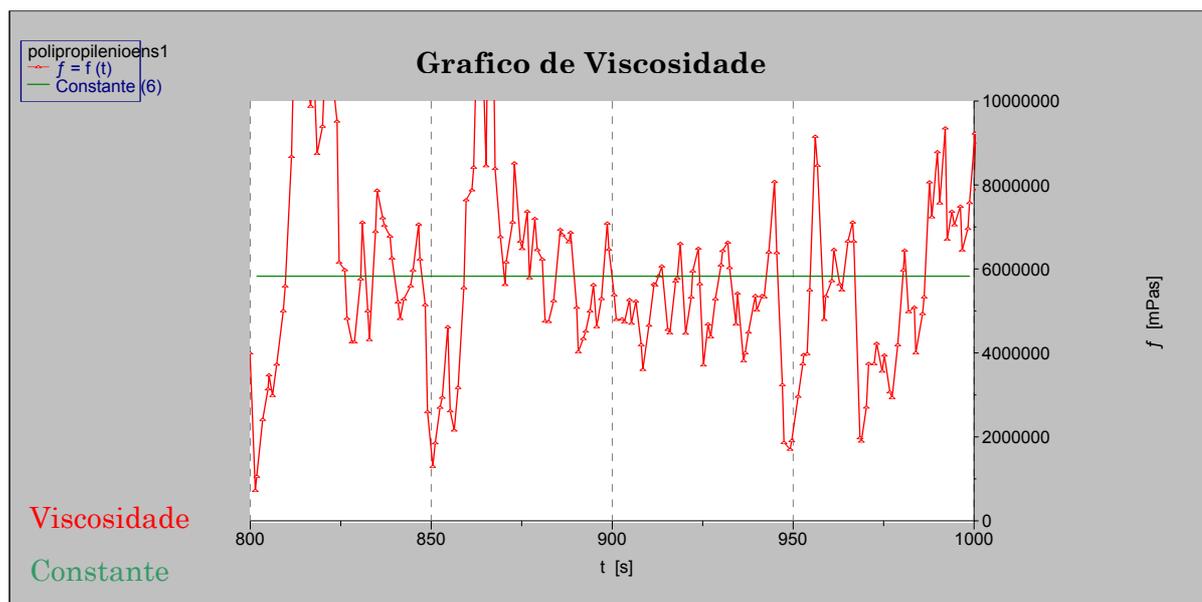


Figura 5.2 – Diagrama ilustrando a flutuação em escala ampliada do valor da viscosidade em função do tempo na primeira medição, para o PP virgem.

Pode-se identificar, no diagrama da Figura 5.2, a linha verde que representa a média dos valores medidos.

Para os dados retirados utilizando-se o PP, em vermelho, pode-se notar o grande desvio em relação ao valor médio e as grandes flutuações nos dados de viscosidade. Essas flutuações estão relacionadas com a variação da taxa de deformação através da variação da velocidade do cone e à porcentagem de elastômero (borracha), contida na composição do PP como modificador de impacto.

Por ser o PP um fluido não Newtoniano, ou seja, a sua viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento, para a determinação da sua viscosidade, foi necessário manter a taxa de cisalhamento constante.

Devido ao comportamento em cisalhamento do PP ser desconhecido, foram, inicialmente, aplicadas várias taxas de cisalhamento (de $0,1 \text{ s}^{-1}$ a 25 s^{-1}). Notou-se que houve uma grande variação no valor da viscosidade em taxas de cisalhamento baixas. À medida que a taxa foi sendo aumentada, as flutuações diminuíram sensivelmente. Portanto, a partir deste primeiro ensaio, a taxa de cisalhamento foi sendo gradativamente aumentada até se obter uma pequena variação no valor da viscosidade.

Pode-se observar que, em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, baixas

velocidades do cone, o material grudava e desgrudava, alternativamente, à superfície do cone, causando as grandes flutuações observadas no diagrama da Figura 5.2.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, mostram o comportamento reológico do PP virgem com o aumento gradativo da taxa de cisalhamento, mantida constante em cada caso. Dos resultados extraídos dos ensaios, foram escolhidas as faixas de tempo que apresentavam menores flutuações para facilitar a análise.

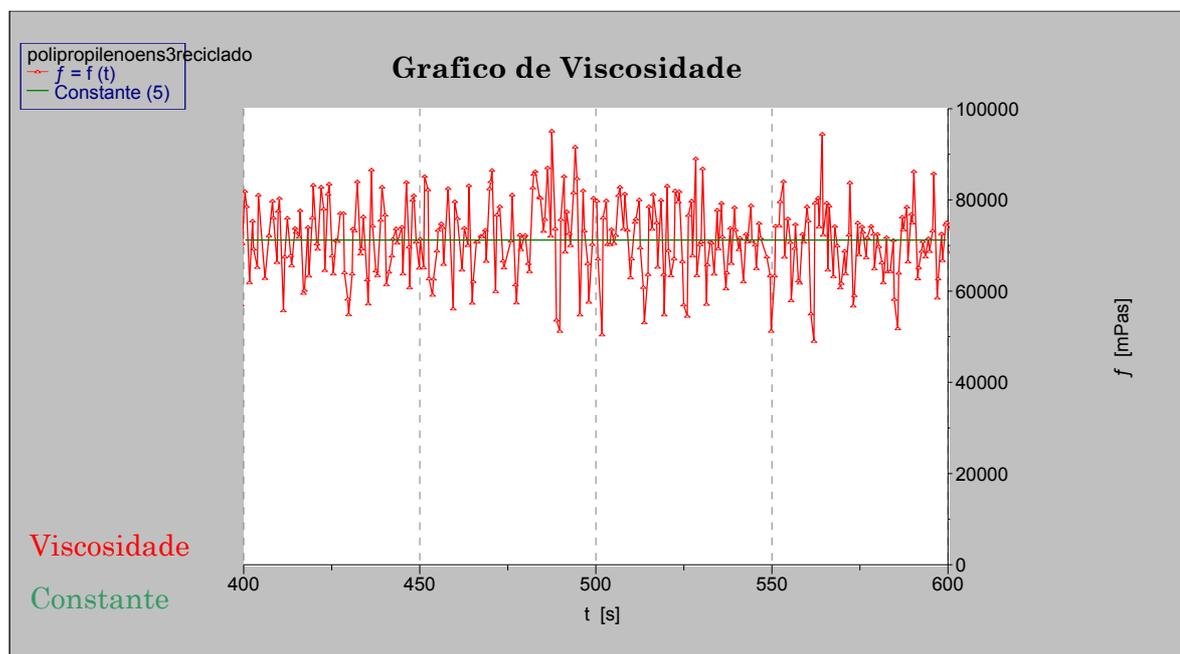


Figura 5.3 – Diagrama da viscosidade em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} do PP virgem (valor médio constante, n , igual a $71,18 \text{ Pa.s}$)

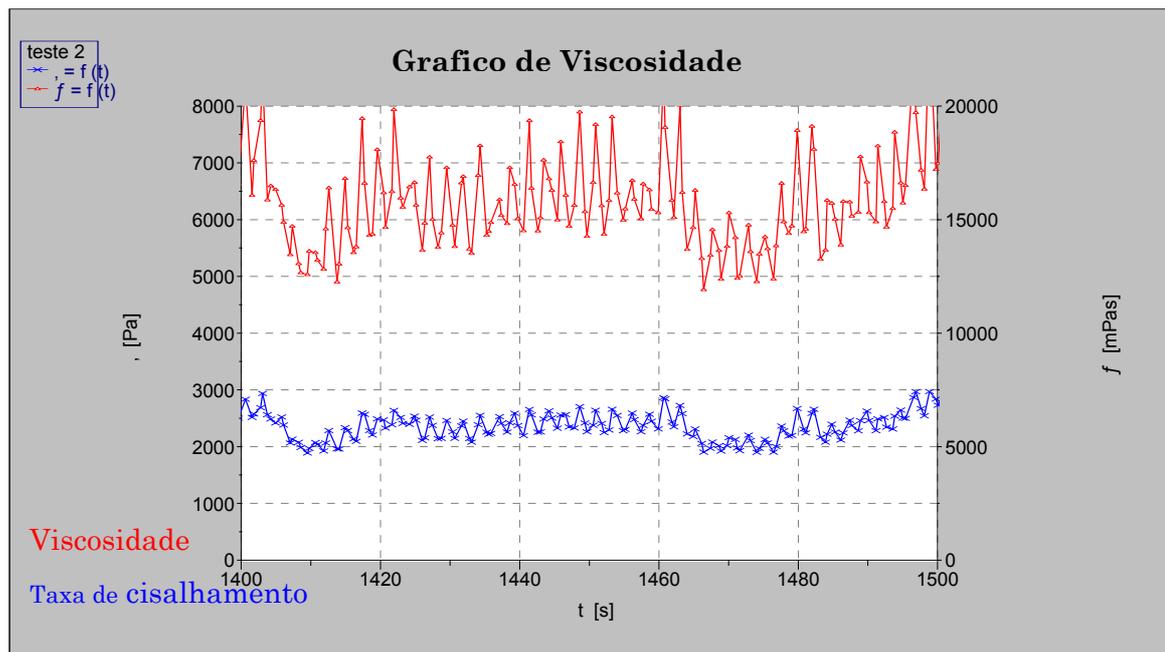


Figura 5.4 - Diagrama da viscosidade e da tensão de cisalhamento em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 150 s^{-1} do PP virgem.

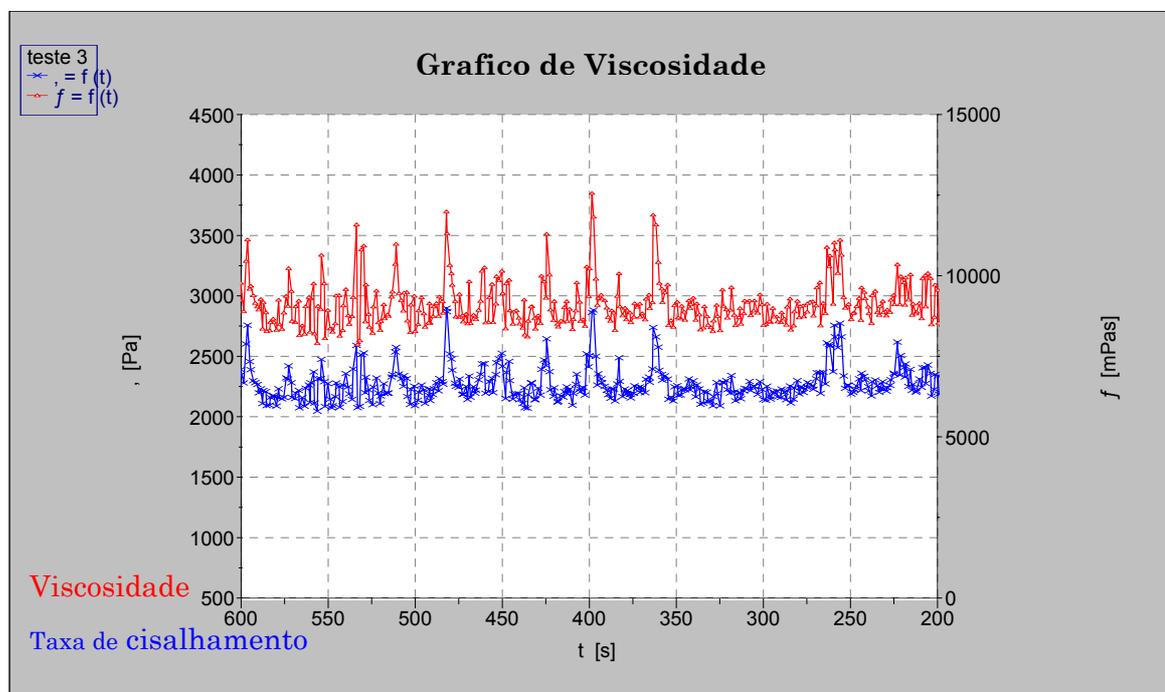


Figura 5.5 - Diagrama da viscosidade e da tensão de cisalhamento em função do tempo para uma taxa de cisalhamento de 250 s^{-1} do PP virgem.

Através dos diagramas anteriores pode-se observar a relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento (azul) e a viscosidade (vermelho), ou seja, o aumento da viscosidade acarreta em um aumento proporcional da força de cisalhamento.

Com uma taxa de cisalhamento constante de 250 s^{-1} , foi possível se aproximar do valor real da viscosidade do PP virgem, cerca de $8,5 \text{ Pa.s}$. Este valor em uma taxa de cisalhamento alta confirma o comportamento não Newtoniano desse material.

A Figura 5.6 mostra o diagrama referente ao ensaio com o PP 100% reciclado.

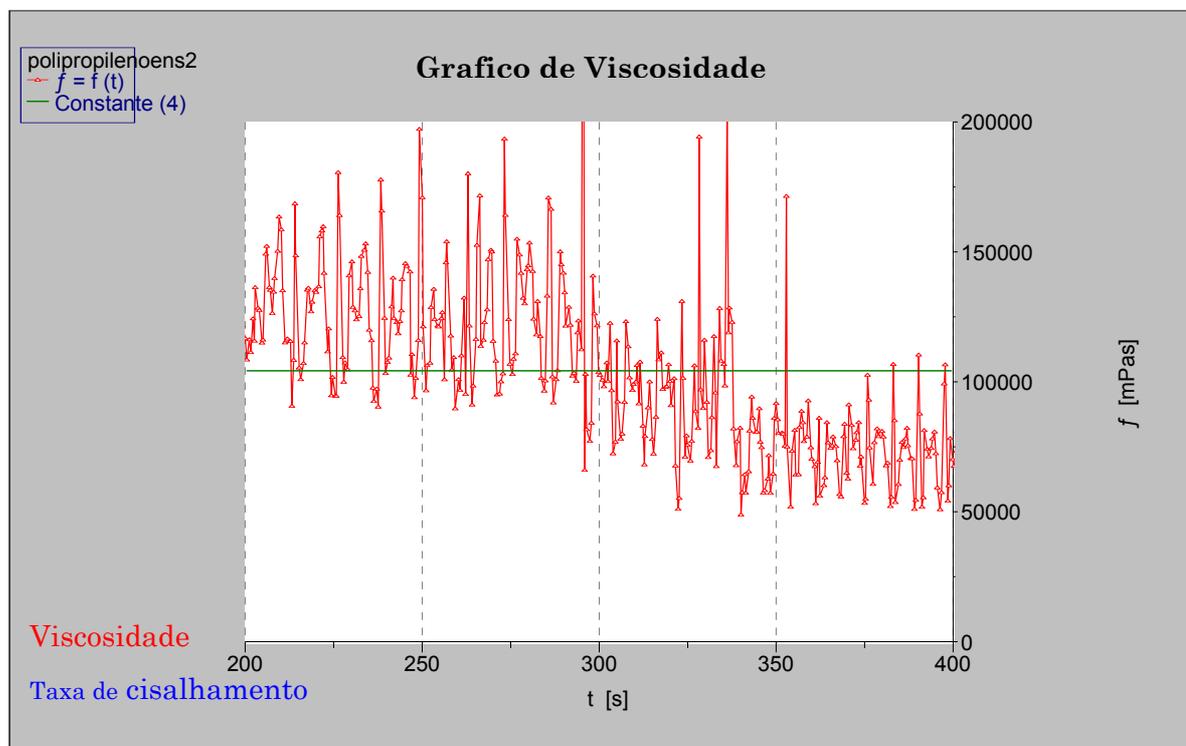


Figura 5.6 - Diagrama ilustrando a flutuação do valor da viscosidade em função do tempo no para o PP reciclado para uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} .

Com a taxa de cisalhamento no valor de 30 s^{-1} e com material 100% reciclado foi encontrado uma média de viscosidade dinâmica aparente de $104,2 \text{ Pa.s}$.

Comparando-se o valor médio mostrado na Figura 5.3, onde a taxa de cisalhamento foi de 30 s^{-1} , com o valor médio para o PP reciclado mostrado da Figura 5.6, pode-se notar um grande aumento na viscosidade, de $71,18 \text{ Pa.s}$ para o PP virgem para $104,2 \text{ Pa.s}$ para o PP reciclado. Este aumento de viscosidade deve-se à

quantidade de impurezas (pigmentos) encontradas na amostra e demonstra a sua influência sobre o escoamento do material, visto que ambos os ensaios foram realizados em temperatura constante de 180°C. Esse efeito confirma os resultados encontrados na literatura. [WORTBERG e SCHROER, 2004] [DROSTE, 2004]

Este fato também explica a necessidade do aumento na temperatura de injeção do material reciclado para se conseguir um produto de melhor qualidade, como foi observado durante o processo de injeção dos corpos de prova fabricados para os ensaios mecânicos.

5.2 Ensaio de Tração

As Tabelas de 5.1 a 5.5 mostram os valores das propriedades mecânicas extraídas dos ensaios de tração realizados em cinco amostras de PP virgem, 30% reciclado, 50% reciclado, 100% reciclado com temperatura de injeção de 180°C e 100% reciclado com temperatura de injeção de 200°C.

Tabela 5.1- Propriedades mecânicas de 100% PP virgem retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
1	1,917	1,870	7,778	410,5
2	1,890	1,514	7,446	361,6
3	1,900	1,639	7,623	427,7
4	1,887	1,544	7,778	380,4
5	1,884	1,669	7,437	424,5
Média	1,895	1,647	7,612	400,9
Desvio padrão	0,01	0,14	0,34	28,86

Tabela 5.2- Propriedades mecânicas de 70% PP virgem e 30% PP reciclado retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (Mpa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
1	2,029	1,940	7,910	379,6
2	2,019	1,818	7,026	337,8
3	2,015	1,831	7,932	311,5
4	2,009	1,877	8,242	377,5
5	2,157	1,834	6,408	312,9
Média	2,0458	1,860	7,503	343,9
Desvio padrão	0,12	0,05	1,52	33,36

Tabela 5.3- Propriedades mecânicas de 50% PP virgem e 50% PP reciclado retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
1	2,164	1,630	7,093	156,9
2	2,131	1,359	6,629	58,97
3	2,124	1,540	6,430	69,93
4	2,075	1,540	6,916	44,88
5	2,111	1,481	6,540	74,24
Média	2,121	1,510	6,721	80,99
Desvio padrão	0,03	0,10	0,27	43,95

Tabela 5.4- Propriedades mecânicas de 100% PP reciclado com temperatura menor retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
1	2,359	1,534	5,148	28,11
2	2,372	1,527	5,303	41,80
3	2,382	1,511	5,192	38,00
4	2,401	1,471	5,590	51,00
5	2,365	1,702	5,480	15,56
Média	2,376	1,549	5,343	34,89
Desvio padrão	0,02	0,09	0,19	13,57

Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas de 100% PP reciclado com temperatura maior retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
1	2,213	1,251	5,325	10,50
2	2,217	1,824	3,999	5,038
3	2,269	1,653	5,303	14,83
4	2,263	1,679	5,458	17,15
5	2,339	1,900	5,281	8,794
Média	2,260	1,661	5,073	11,26
Desvio padrão	0,05	0,25	0,60	4,815

A Tabela 5.6 mostra a média das propriedades mecânicas dos resultados dos ensaios de tração realizados em 25 amostras distribuídas em 100% PP virgem, 30% PP reciclado, 50% PP reciclado, 100% PP reciclado com temperatura de processamento menor e 100% PP reciclado com temperatura de processamento maior.

Tabela 5.6 - Média das Propriedades mecânicas das amostras retiradas do ensaio de tração.

Corpo de prova	σ_u (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_u (%)	ϵ_r (%)
100% PP virgem	1,895	1,647	7,124	400,9
70% PP virgem 30%	2,0458	1,860	7,5036	343,9
50% PP virgem/50%	2,121	1,510	6,721	80,99
100% PP rec. -	2,376	1,549	5,343	34,89
100% PP rec. +	2,260	1,661	5,073	11,26

As Figuras de 5.12 a 5.15 mostram os gráficos em barras dos valores médios das propriedades mecânicas extraídas do ensaio de tração para cada material.

Através da Figura 5.12, pode-se notar uma diminuição da deformação, na ruptura do corpo de prova, com o aumento da porcentagem de reciclado. Essa menor deformação acarreta um aumento do módulo elástico do material, ou seja, este torna-se mais frágil. Para a utilização em pára choques, é necessário que o material sofra uma deformação sob impacto, a fim de absorver energia suficiente para impedir a transferência dessa energia para o condutor. Portanto, apenas o material com 30% de reciclado se aproxima do valor de deformação adequado. Acima de 30% pode-se perceber uma brusca diminuição desse valor, impossibilitando a sua utilização para esta aplicação.

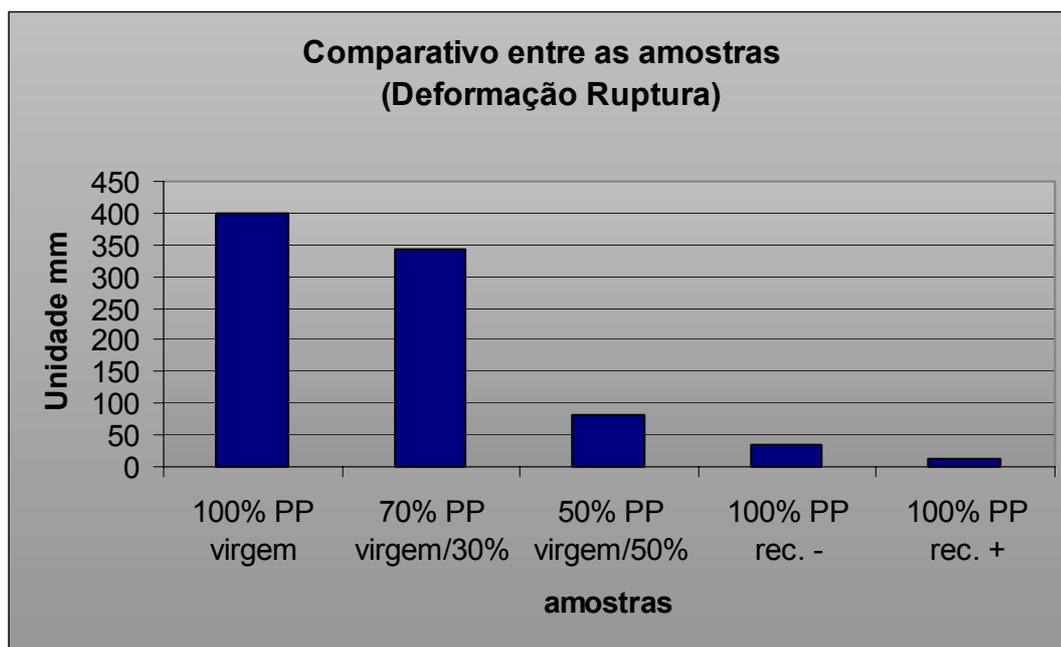


Figura 5.12 – Comparativo das médias dos Resultados do ensaio de tração.

A Figura 5.13 ilustra as resistências à tração dos materiais ensaiados. Pode-se notar que o virgem, o 30% reciclado e o 50% reciclado apresentaram valores bem próximos uns dos outros.

Durante o ensaio de tração, todos os materiais apresentaram comportamentos muito similares até que a tensão de tração foi atingida. A partir desse ponto os comportamentos foram bem distintos e dependentes da porcentagem de reciclado.

Notou-se que, com o aumento da quantidade de reciclado houve um também um aumento da quantidade de defeitos nas peças. Esses defeitos não interferiram no comportamento mecânico de forma significativa até que a força máxima fosse atingida. A partir deste ponto, onde a propagação de trincas tem uma grande influência na deformação até a ruptura, os defeitos foram determinantes na deformação, como pode ser visto na Figura 5.12.

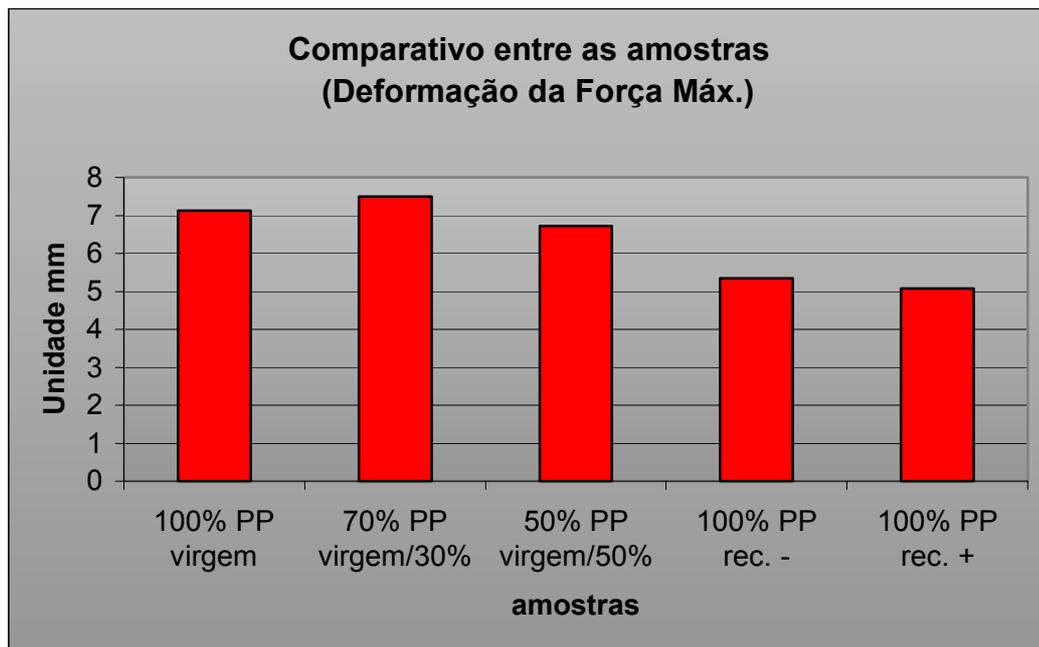


Figura 5.13 – Comparativo das médias dos resultados do ensaio de tração.

A Figura 5.14 mostra as médias dos valores de tensão de ruptura e a Figura 5.15 a média dos valores da tensão máxima alcançada.

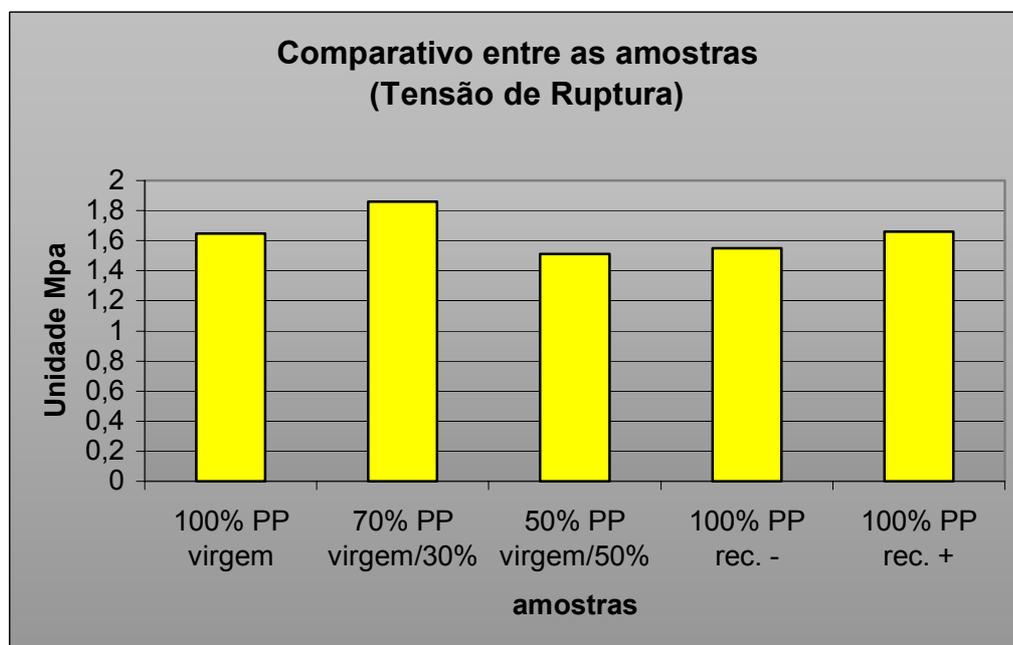


Figura 5.14 – Comparativo das médias dos resultados de tensão na ruptura extraídos do ensaio de tração.

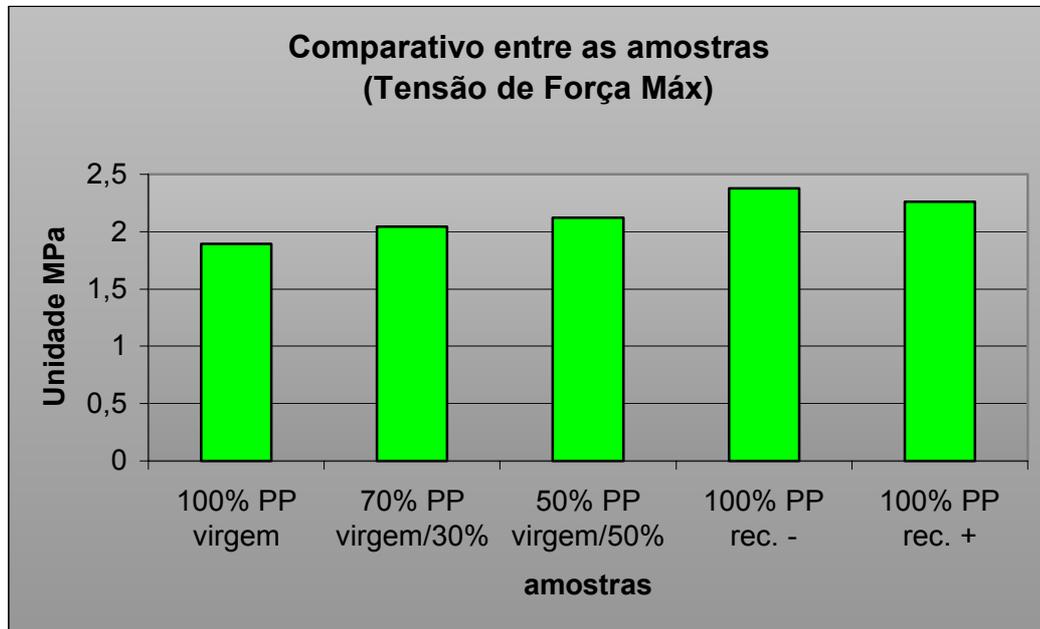


Figura 5.15 – Comparativo das médias dos Resultados do ensaio de tração.

Para a maioria dos fabricantes de pára choques e laterais de automóveis, a tensão de tração do material deve estar em cerca de 20 MPa. Através dos dados extraídos, nota-se que a resistência à tração de todos os materiais se encontra próximo ao valor exigido. No entanto, houve um pequeno aumento à medida que a quantidade de reciclado também aumentou e isso é reflexo do aumento na fragilidade do material, confirmada no ensaio de impacto. Esse aumento da fragilidade pode inviabilizar a utilização do material na fabricação de pára choques.

5.3 Ensaio de Impacto

A Tabela 5.7 mostra os valores extraídos do ensaio de impacto Charpy realizado nas amostras de PP virgem, 100% reciclado e nas misturas.

Tabela 5.7 – Valores das tenacidades à fratura para o PP virgem, 100% reciclado e para as misturas.

Ensaio de Impacto - Charpy					
Amostra	100% Natural	30% Reciclado/ 70% Natural	50% Reciclado/ 50% Natural	100% Reciclado com temp -	100% Reciclado com temp +
1	9	7	4	4	2
2	10	7	5	3	2
3	6	8	4	3	2
4	7	3	4	2	2
5	10	7	6	2	2
6	10	5	4	2	2
7	6	3	4	2	2
8	8	5	4	3	2
9	erro	5	4	3	2
10	6	6	4	3	2
Média	8	5,6	4,3	2,7	2

Nota: Unidade em J (Energia Potencial)

Legenda do Status Corpo de Prova

	Não Rompeu e Falha interna
	Rompeu e Falha interna
	Não Rompeu e sem Falha interna
	Completado apenas para o gráfico

Na Tabela 5.7, os valores que se encontram em branco representam as amostras que sofreram fratura total e não apresentaram porosidade visível na superfície de fratura. As amostras foram consideradas não rompidas quando sofreram fratura, porém não se dividiram em duas partes, como ilustra a Figura 5.16.

Quando os valores foram bastante reprodutíveis, como o caso do 100% reciclado, apenas cinco corpos de prova foram ensaiados.



Figura 5.16 – Amostra do corpo de prova sem ruptura total no entalhe.

Através dos dados pode-se observar que, a partir da mistura com 50% de material reciclado, os valores da energia absorvida durante o impacto diminuiu sensivelmente. Observando-se a superfície de fratura, notou-se vários poros que foram responsáveis pela fragilização do material. Esses defeitos foram encontrados em apenas 3 das amostras de material virgem, as quais apresentaram os menores valores de energia absorvida (6 J).

Um defeito pode ser visto na Figura 5.17. O aumento de defeitos com o aumento da porcentagem de reciclado é justificado pelo maior valor de viscosidade (em relação ao 100% virgem) confirmado no ensaio reológico. Uma alta viscosidade dificulta o preenchimento do molde sendo necessário, portanto, alterações do parâmetro de injeção.

Neste trabalho aumentou-se temperatura de injeção do 100% reciclado, que na Tabela 5.7 está representado como “100% reciclado com temp. +”. Pode-se notar, através dos resultados apresentados, que não houve alteração significativa na resistência ao impacto, embora essas amostras não tenham apresentado defeitos. Portanto, o aumento de temperatura de injeção apenas acarretou em um aumento no custo de fabricação e não na qualidade do produto.

A resistência ao impacto do material 100% virgem em relação ao 30% reciclado não apresentou grandes diferenças nos valores dispersos, porém, analisando-se a média dos valores, 8 J para o virgem e 5,6 J para o reciclado,

percebe-se que, esta diferença, pode acarretar problemas dependendo da aplicação a que é destinado o material. No caso de pára choques automotivos, existe a exigência, pelos fabricantes de automóveis, de uma resistência ao impacto mínima de 35 kJ/m². A área da seção transversal dos corpos de prova ensaiados, foi de 101,6 mm² (101,6 x 10⁻⁶ m²). A Tabela 5.8 mostra os valores médios das resistências em kJ/m² para cada material ensaiado.

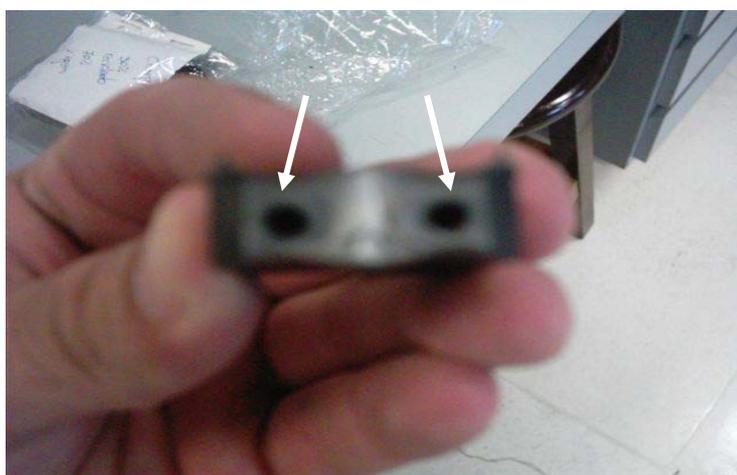


Figura 5.17 – Amostra do corpo de prova com defeito no preenchimento do molde (PP com 50% de reciclado).

Tabela 5.8 – Valores das resistências ao impacto em kJ/m².

Amostra	Virgem	30% reciclado	50% reciclado	100% reciclado, temp. -	100% reciclado, temp. +
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	78,7	55,1	42,3	26,6	19,7

Quanto à resistência ao impacto os materiais com 30% e 50% de reciclado apresentaram valores superiores ao exigido. No entanto, somente esta propriedade não define a qualidade do material para a aplicação na indústria automotiva.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os valores da resistência ao impacto em forma de gráficos para melhor visualização.

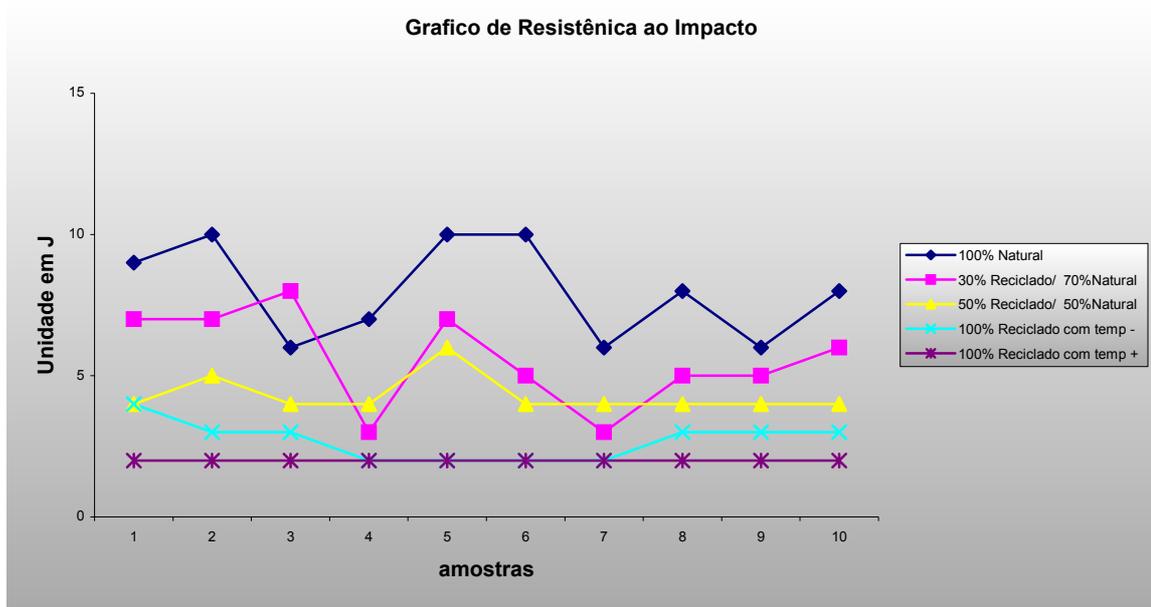


Figura 5.18 – Medidas da tenacidade à fratura dos materiais ensaiados

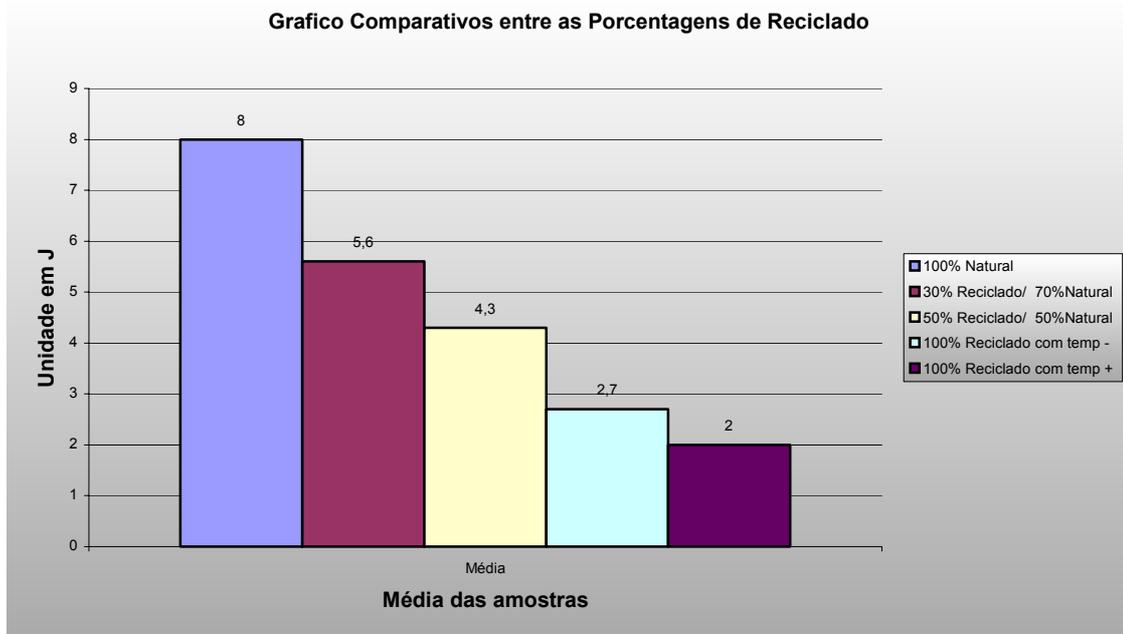


Figura 5.19 – Média dos valores encontrados nos ensaios para cada material.

Capítulo 6

Conclusões

Através dos resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões:

- As propriedades mecânicas e reológicas do polipropileno, com 30% de reciclado, 50% de reciclado e 100% reciclado foram determinadas e comparadas com o material 100% virgem;
- O estudo reológico mostrou que quanto maior a quantidade de material reciclado, maior a viscosidade apresentada e, portanto, mais difícil é o processo de injeção acarretando um aumento de porosidade no material;
- De acordo com os resultados apresentados no ensaio de tração, pode-se concluir que o material reciclado fragiliza o PP, diminuindo a sua deformação na ruptura, embora o material com 30% de reciclado tenha apresentado um comportamento similar ao virgem;
- Quanto à tensão de tração, todos os materiais apresentaram valores próximos e todos atenderam as exigências dos fabricantes de para choques;
- O ensaio de impacto mostrou a evidência da fragilização do PP com misturas acima de 30% de reciclado, embora o valor de resistência ao impacto com misturas de até 50% de reciclado tenha atingido as exigências dos fabricantes de pára choques;

- Pode-se concluir que uma mistura de 30% de reciclado no PP virgem apresenta as propriedades mecânicas estudadas satisfatórias para aplicação em pára choques. Esta mistura também apresenta bom desempenho durante o processo de injeção, cujos parâmetros foram mantidos em relação à injeção do virgem e nenhum defeito foi identificado nas peças injetadas com esta mistura, que prejudicassem suas propriedades mecânicas.

Capítulo 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Como os resultados apresentados mostram a deterioração brusca das propriedades mecânicas a partir da mistura com 50% de reciclado, deve-se repetir os estudos apresentados neste trabalho para faixas mais estreitas para porcentagem de reciclado entre 30% e 50% de reciclado;
- Ensaio de resistência à abrasão e à degradação por ultravioleta das misturas com reciclado;
- Aprofundar estudos reológicos cobrindo maiores taxas de cisalhamento para melhor visualização do comportamento do material.

Referências Bibliográfica

1. ALBUQUERQUE, J. O plástico na Pratica. Porto Alegre: Editora Sangra Luzzatto, 1999.
2. CALLISTER Jr., W. D., Fundamentals of Materials Science and Engineering – Na Interactive e-text. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 524p.
3. CANEVAROLO Jr., S. V., Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber deitora: São Paulo, 2004, 448p.
4. Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics Hardbook: ASM Publication, 1988, 883 p.
5. MACHADO, J. C. V., Reologia e escoamento de fluidos – ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência: Engenho Novo, 2002, 257p.
6. MARINHO, J.R.D., Macromoléculas e Polímeros. Manole: São Paulo, 2005, 506p.
7. OHTA, H., TOHNO, H., URUJI, T. Use of Recycled Plastic as Truck and Bus, Mitsubishi Motor Technical Review, 14:51-55, 2002.
8. RABELLO, M. Aditivação de Polimeros. São Paulo: Editora Artliber, 2000.
9. SPINACÉ M.S., DE PAOLI, M. A Tecnologia da reciclagem de Polímeros, Campinas, Quim. Nova, vol28, número:1 65-72, 2005.
10. SIMITH, W. F., Scienza e Tecnologia dei Materiali. McGraw-Hill: Milano, 1995, 766p.
11. STRONG, B. A. Plastics Materials and Processing, 2ª ed., New Jersey: Editora Prentice Hall, 2000.
12. Polymer Crystallinity. Department of Polymer Science|University of Southern Mississippi, 1996. Disponível em: www.pslc.ws/italian/crystal.htm [15 jan 2005]

13. WORTBERG, J., SCHROER, T. Alimentação, dosagem e mistura podem determinar a eficiência do processo de transformação. *Plástico Industrial*, Ano VII, 75: 52-63, nov., 2004.
14. DROSTE, T., Estudo compara resultados de simulação reológica com os obtidos na injeção real. *Plástico Industrial*, Ano VI, 68: 34-43, abril, 2004.
15. LIMPER, A., FATTMANN, G. Estudo avalia o desempenho de um reômetro portátil. *Plástico Industrial*, Ano VI, 72: 62-71, ago., 2004.
16. BROWN, E.C., KELLY, A.L., COATES, P.D, Perfil de Temperatura do fundido variam de acordo com a geometria e a velocidade da rosca. *Plástico Industrial*, Ano VIII, 88: 42-53, dez., 2005.
17. HULME, A., WILLIAMS, G., SHIPTON, P., PHILIP, M. The vulnerability of Polypropilene Recyclate to photochemically Triggered Degradation ,Banbury: Editora Wrap, 2004.
18. CLEVERLAND, S.R., LATCHAW, J.P., Canais de alimentação: como suas dimensões influenciam as tensões induzidas pela moldagem. *Plástico Industrial*, Ano VIII, 87: 30-43, nov., 2005.
19. WARD, M.I., HADLEY, W.D., Na Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymer. Inglaterra: Editora Wiley, 2000.
20. HENDRIX, J., MASSEY, K., WHITHAM, E., BRAS, B. Technologies for the Identification Separation and Recycling of Automotive Plastics , Michigan: International Journal of Environmentally Conscious Design and Manufacturing, 1996.
21. SCHMACHTENBERG, E., BRANDT, M. Importância da viscoelasticidade não linear no desenvolvimento de peças. *Plástico Industrial*, Ano VIII, 87: 92-101, nov., 2005.
22. ASTM D4101-94 Standard Specification for Propylene Plastic Injection and Extrusion Materials.
23. ASTM D4440-93 Standard Practice for Rheological Measurement of Polymer Melts Using Dynamic Mechanical Procedures.
24. ASTM D5033-90 Standard Guide for the Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics.

25. ASTM D256-93A Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics.