

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROJETO E PROCESSOS DE
FABRICAÇÃO - MESTRADO PROFISSIONAL

APLICAÇÃO DE POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS NA INDÚSTRIA DE
MÁQUINAS E IMPLEMENTOS AGRÍCOLAS

por

Jaqueline Varela Maiorka

Passo Fundo

2014

Jaqueline Varela Maiorka

**APLICAÇÃO DE POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS NA INDÚSTRIA DE
MÁQUINAS E IMPLEMENTOS AGRÍCOLAS**

Orientador: Prof. Dr. Vagner Alves Guimarães

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Projeto e Processos de Fabricação da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Projeto e Processos de Fabricação.

Passo Fundo

2014

Jaqueline Varela Maiorka

APLICAÇÃO DE POLÍMEROS SUSTENTÁVEIS NA INDÚSTRIA DE MÁQUINAS E IMPLEMENTOS AGRÍCOLAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Projeto e Processos de Fabricação da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Projeto e Processos de Fabricação.

Aprovada em 19 de setembro de 2014.

Os componentes da Banca examinadora abaixo aprovaram a Dissertação:

Prof. Dr. Vagner Alves Guimarães (Orientador)

UPF– Universidade de Passo Fundo

PPGPPF – Programa de Pós Graduação em Projeto e Processo de Fabricação

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

UFGRS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Gustavo Prates Mezzomo

UPF- Universidade de Passo Fundo

PPGPPF – Programa de Pós Graduação em Projeto e Processo de Fabricação

Prof. Dr. Vera Maria Rodrigues

UPF- Universidade de Passo Fundo

Dedico esta dissertação aos meus pais Antônio Carlos Maiorka e Beatriz de Fátima Varela, e à minha filha Ana Clara Maiorka Silveira, que sempre me apoiaram nestes anos e permitiram mais esta conquista.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vagner Alves Guimarães, por toda a ajuda e demonstração de força de vontade, pela orientação, sempre direcionando para os melhores caminhos, dando estímulos para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade demonstrada nesses anos. Ao Prof. Dr. José Antônio Portela, pela ajuda no tratamento estatístico dos resultados experimentais. A UFRGS pelas análises realizadas em seus laboratórios. Aos meus amigos de trabalho pela paciência com as minhas tarefas e ensaios. Aos meus colegas de mestrado, pelo companheirismo e pelo inegável apoio quando necessário. A empresa em que realizei a pesquisa, porque sem ela não poderia ter realizado este sonho de conquista. A todos aqueles, que embora não citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

Resumo

Na indústria de máquinas e implementos agrícolas um dos polímeros mais difundidos é o polietileno de alta densidade (PEAD). Por outro lado, as empresas desse setor estão cada vez mais, buscando se basear no conceito de desenvolvimento sustentável, o qual abarca as dimensões de sustentabilidade ambiental, econômica e social. O polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) tem um custo elevado de aquisição, quando comparado a outros polímeros similares. Esse fato associado ao elevado desperdício durante o processamento, atenta para uma das principais preocupações desta pesquisa, ou seja, a reciclagem e reprocessamento desta matéria-prima, mantendo-se os padrões de qualidade necessários para a fabricação de componentes de máquinas e implementos agrícolas. Desse modo, busca-se a substituição parcial do polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) pelo polietileno de alta densidade verde (PEAD-Ve), como também a substituição parcial pelo polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R). Entretanto, essa substituição deve ser feita de forma segura, no atendimento dos adequados quesitos de qualidade para os componentes de máquinas e implementos agrícolas. Foram selecionadas doze diferentes composições de polietilenos e realizados ensaios de tração, ensaios térmicos DSC e TGA. Optou-se por uma simulação computacional do projeto de um componente visando avaliar o efeito da utilização das diversas blendas estudadas na qualidade de corpos de prova. O principal objetivo dessa simulação é apontar uma sistemática, onde os resultados obtidos possam possibilitar o projeto de componentes, considerando a utilização das diversas blendas avaliadas. As peças produzidas foram submetidas à inspeção de qualidade dimensional, medição de rugosidade e avaliação de homogeneidade. Os resultados dos ensaios de tração e ensaios térmicos DSC e TGA mostraram que o PEAD-Ve apresentou valores muito próximos aos obtidos para o PEAD-V. Os resultados obtidos para o PEAD-R mostraram deterioração das propriedades, mas tolerantes ao projeto de componentes. A simulação computacional seguida da produção experimental de peças para controle de qualidade mostrou-se ser um método viável para o aproveitamento seguro do PEAD-Ve PEAD-R nas condições adotadas nesse trabalho.

Palavras-chave: Polietileno de Alta Densidade, Moldagem por Injeção, Plástico Verde.

Abstract

In the machinery industry and agricultural implements one of the most widespread polymer is high density polyethylene (HDPE). On the other hand, companies in this sector are increasingly seeking to rely on the concept of sustainable development, which includes the dimensions of environmental sustainability, economic and social. The virgin high density polyethylene (HDPE-V) has a high cost, when compared to other similar polymers. This fact together with the high waste during processing, attend to a major concern of this research, is the recycling and reprocessing of this raw material, maintaining the quality standards required for the manufacture of components of agricultural machinery and implements. Thus, we seek to partial substitution of virgin high density polyethylene (HDPE-V) by high green density polyethylene (HDPE-Ve), as well as the partial substitution by recycled high density polyethylene (HDPE-R). However, this replacement must be done safely, in care of appropriate quality questions for the components of agricultural machinery and implements. Were selected twelve different compositions of polyethylene and performed tensile tests, thermal tests DSC and TGA. We chose a computer simulation of a component project to evaluate the effect of using the various blends studied as specimens. The main objective of this simulation is a systematic point where the results may enable the design of components considering the use of different blends evaluated. The parts produced were subjected to inspection dimensional quality, roughness measurement and evaluation of homogeneity. The results of the tensile tests and thermal tests DSC and TGA showed that the HDPE-Ve presented values very close to those obtained for the HDPE-V. Results for HDPE-R showed deterioration of properties. The computer simulation followed by experimental production quality control parts proved to be a viable method for the safe use of HDPE HDPE-Ve-R under the conditions adopted in this work.

Keywords: High-Density Polyethylene, Injection Molding, Green Polymer.

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Exemplos de produtos fabricados com polímero obtido a partir da cana-de-açúcar | 14 |
| Figura 2 – Famílias básicas de materiais de engenharia. | 20 |
| Figura 3 – Cadeia de hidrocarbonetos..... | 21 |
| Figura 4 – Classificação normalizada segundo norma DIN 7728 | 22 |
| Figura 5 – Classificação geral dos polímeros..... | 22 |
| Figura 6 – Classificação através das propriedades mecânicas | 23 |
| Figura 7 – Curva tensão-deformação generalizada para polímeros..... | 28 |
| Figura 8 – Estatística de aplicação setorial do PE | 29 |
| Figura 9 – Unidade mero do etileno | 30 |
| Figura 10 – Molécula do polietileno..... | 31 |
| Figura 11 – Classificação do polietileno | 32 |
| Figura 12 – Estatística dos tipos de polietileno no mercado brasileiro | 32 |
| Figura 13 – Etapas de processamento do etanol em <i>plástico verde</i> | 34 |
| Figura 14 – Reação química de transformação do etanol em <i>plástico verde</i> | 35 |
| Figura 15 – Comparações entre PE Convencional e PE Verde | 36 |
| Figura 16 – Estatística das resinas recicladas no Brasil..... | 37 |
| Figura 17 – Atributos da moldagem por injeção | 39 |
| Figura 18 – Processos de moldagem..... | 40 |
| Figura 19 – Tipos de processos empregados no Brasil..... | 41 |
| Figura 20 – Componentes de máquina de injeção | 42 |
| Figura 21 – PEAD-V utilizado no estudo..... | 45 |
| Figura 22 – PEAD-Ve utilizado no estudo | 45 |
| Figura 23 – Molde de injeção | 47 |
| Figura 24 – Corpos de prova injetados | 48 |
| Figura 25 – Curva esperada tensão x deformação | 50 |
| Figura 26 – Curva esperada da análise termogravimétrica | 51 |
| Figura 27 – Curva esperada do ensaio térmico DSC..... | 52 |
| Figura 28 – Curvas DSC indicando o comportamento térmico de misturas poliméricas | 53 |
| Figura 29 – Geometria da peça escolhida..... | 55 |
| Figura 30 – Análise dimensional em equipamento de medição tridimensional Zeiss Primo .. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Parâmetros da análise dimensional | 57 |
| Figura 32 – Medição de rugosidade | 57 |
| Figura 33 – Comportamento dos corpos de prova compostos por materiais puros durante ensaio de resistência à tração | 59 |
| Figura 34 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-Ve durante ensaio de resistência à tração..... | 61 |
| Figura 35 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-R durante ensaio de resistência à tração | 63 |
| Figura 36 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-R durante ensaio de resistência à tração | 64 |
| Figura 37 – Termograma TGA em materiais poliméricos puros | 67 |
| Figura 38 – Termograma TGA em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve..... | 67 |
| Figura 39 – Termograma TGA em blendas de PEAD-V e PEAD-R..... | 68 |
| Figura 40 – Termograma TGA em blendas de PEAD-Ve e PEAD-R | 69 |
| Figura 41 – Termograma DSC em materiais poliméricos puros..... | 70 |
| Figura 42 – Termograma DSC em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve | 70 |
| Figura 43 – Termograma DSC em blendas de PEAD-V e PEAD-R..... | 71 |
| Figura 44 – Termograma DSC em blendas de PEAD-Ve e PEAD-R | 72 |
| Figura 45 – Pontos de fixação na simulação computacional..... | 73 |
| Figura 46 – Pontos de aplicação de carga na simulação computacional | 73 |
| Figura 47 – Resultado obtido na simulação computacional | 74 |
| Figura 48 – Deformação resultante na simulação computacional..... | 74 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Evolução dos polímeros..... | 19 |
| Tabela 2 – Classificação dos polímeros | 23 |
| Tabela 3 – Temperaturas importantes em polímeros | 24 |
| Tabela 4 – Temperaturas de transição vítrea (Tg) de alguns polímeros..... | 25 |
| Tabela 5 – Temperaturas de fusão (Tm) de alguns polímeros..... | 26 |
| Tabela 6 – Propriedades térmicas de alguns polímeros | 27 |
| Tabela 7 – Propriedades mecânicas para materiais de engenharia | 27 |
| Tabela 8 – Viscosidade do polietileno | 38 |
| Tabela 9 – Composição das blendas poliméricas | 46 |
| Tabela 10 – Parâmetros de injeção | 54 |
| Tabela 11 – Resultados do ensaio de resistência à tração em materiais poliméricos puros | 60 |
| Tabela 12 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve | 62 |
| Tabela 13 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-V e PEAD-R..... | 63 |
| Tabela 14 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-Ve PEAD-R..... | 65 |
| Tabela 15 – Resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração | 66 |
| Tabela 16 – Resultados da análise dimensional | 76 |
| Tabela 17 – Resultados do ensaios de rugosidade | 77 |

Lista de siglas e abreviaturas

| | |
|--------------|--|
| ABIPLAST | Associação Brasileira da Indústria do Plástico |
| ABS | Acrilonitrila butadieno estireno |
| DSC | Calorimetria diferencial de varredura |
| ϵ_t | Deformação na tração |
| HDT | Temperatura de Distorção Térmica |
| LE | Limite de resistência à tração no escoamento |
| LR | Limite de resistência à tração na ruptura |
| PA | Poliamida |
| PC | Policarbonato |
| PE | Polietileno |
| PEAD | Polietileno de alta densidade |
| PEAD-R | Polietileno de alta densidade reciclado |
| PEAD-V | Polietileno de alta densidade virgem |
| PEAD-Ve | Polietileno de alta densidade verde |
| PEBD | Polietileno de baixa densidade |
| PET | Politereftalato de vinila |
| PMMA | Polimetilmetacrilato |
| POM | Poliacetal |
| PP | Polipropileno |
| PPO | Polióxido de fenileno |
| OS | Poliestireno |
| PTFE | Politetrafluoretileno |
| PVC | Policloreto de vinila |
| PVA | Poliacetato de vinila |
| PVAc | Acetato de polivinila |
| T_d | Temperatura de Decomposição Térmica |
| T_g | Temperatura de Transição Vítrea |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| T_m | Temperatura de Fusão |
| UHMWPE | Polietileno de ultra-alto peso molecular |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. JUSTIFICATIVA | 16 |
| 3. OBJETIVOS | 17 |
| 3.1 Objetivo Geral | 17 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 4.1 Polímeros | 18 |
| 4.1.1 Definição de polímeros | 21 |
| 4.1.2 Codificação dos polímeros | 21 |
| 4.1.3 Classificação dos polímeros | 22 |
| 4.1.4 Propriedades físicas dos polímeros | 24 |
| 4.1.5 Propriedades mecânicas dos polímeros | 27 |
| 4.2 Polietileno (PE) | 29 |
| 4.2.1 Química dos polietilenos | 30 |
| 4.2.2 Classificação dos polietilenos | 31 |
| 4.2.3 Polietileno de alta densidade (PEAD) | 32 |
| 4.3 Biopolímero “verde” (PEAD-Ve) | 33 |
| 4.4 Polímeros reciclados | 36 |
| 4.5 Moldagem por injeção | 39 |
| 4.6 Polímeros na indústria de máquinas e implementos agrícolas | 42 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 44 |
| 5.1 Materiais | 44 |
| 5.1.1 Polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) | 44 |
| 5.1.2 Polietileno de alta densidade proveniente de fontes renováveis (PEAD-Ve) | 45 |
| 5.1.3 Polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R) | 46 |
| 5.2 Obtenção das blendas poliméricas | 46 |
| 5.3 Ensaios Mecânicos | 48 |
| 5.3.1 Ensaio de resistência à tração | 49 |
| 5.4 Ensaios Térmicos | 50 |
| 5.4.1 TGA – Análise Termogravimétrica | 50 |
| 5.4.2 DSC – Calorimetria exploratória diferencial | 52 |

| | |
|--|-----------|
| 5.5 Equipamentos para injeção dos corpos de prova | 53 |
| 5.6 Tratamentos estatísticos dos resultados | 54 |
| 5.7 Simulação computacional de peças fabricadas | 54 |
| 5.8 Análise dimensional de peças fabricadas | 56 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 58 |
| 6.1 Ensaio mecânico de resistência à tração..... | 58 |
| 6.1.1 Ensaio mecânico de resistência à tração dos materiais poliméricos puros..... | 59 |
| 6.1.2 Ensaio Mecânico de Resistência à Tração das blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve..... | 61 |
| 6.1.3 Ensaio Mecânico de Resistência a Tração das blendas formadas por PEAD-Virgem com adição de PEAD-Reciclado | 63 |
| 6.1.4 Ensaio Mecânico de Resistência a Tração das blendas formadas por PEAD-Verde com adição de PEAD-Reciclado | 64 |
| 6.2 Ensaio térmico - TGA..... | 66 |
| 6.2.1 Ensaio Térmico TGA nos materiais poliméricos puros..... | 66 |
| 6.2.2 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve . | 67 |
| 6.2.3 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-R .. | 68 |
| 6.2.4 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-Ve com adição de PEAD-R . | 68 |
| 6.3 Ensaio térmico - DSC | 69 |
| 6.3.1 Ensaio Térmico DSC nos materiais poliméricos puros | 69 |
| 6.3.2 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve.. | 70 |
| 6.3.3 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-R.. | 71 |
| 6.3.4 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-Ve com adição de PEAD-R.. | 71 |
| 6.4 Simulação Computacional de peças poliméricas da indústria | 72 |
| 6.5 Análise dimensional das peças fabricadas..... | 75 |
| 7. CONCLUSÕES | 78 |
| 8. SUGESTÕES DE ATIVIDADES FUTURAS..... | 79 |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 80 |

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros provocam interações de modo intenso e diário na vida das pessoas. Notamos sua presença nos mais variados setores e com as mais diversas aplicações. Os polímeros moldados podem gerar desde produtos triviais como embalagens, utensílios domésticos, brinquedos, peças industriais e componentes automobilísticos, até componentes de alta tecnologia e valor agregado.

Michaeli (1995) afirma que a produção de peças a partir de polímeros cresce constantemente desde o início de sua aplicação prática. Nos últimos 30 anos, ela cresceu mais do que nove vezes. A Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) aponta que em 2012, a indústria de transformação do plástico produziu cerca de R\$ 53,83 bilhões, transformando 6,66 mil toneladas de material plástico, o que resultou num faturamento de R\$ 56,49 bilhões, aproximadamente 7% superior ao de 2011.

Na indústria de máquinas e implementos agrícolas os polímeros de engenharia ainda apresentam-se como uma inovação tecnológica. As suas múltiplas aplicações e elevado consumo se devem às suas propriedades de leveza, resistência química e mecânica, além de custo relativamente baixo. Um dos polímeros mais difundidos é o polietileno, que na sua versão de alta densidade (PEAD), é adequado para componentes de geometria complexa e que exijam boas propriedades mecânicas. Estas características técnicas tornam o seu emprego muito difundido nesse setor da indústria.

Atualmente, as exigências de proteção ambiental deixaram de ser um obstáculo para o crescimento das empresas e tornaram-se oportunidade de posicionamento e diferenciação em relação aos concorrentes. A partir deste cenário, as empresas estão, cada vez mais, buscando-se basear em um conceito de desenvolvimentos sustentável, o qual abarca as dimensões de sustentabilidade ambiental, econômica e social (DIAS, 2006).

O polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) tem um custo elevado de aquisição, quando comparado a outros polímeros similares. Esse fato associado ao elevado desperdício durante o processamento, atenta para uma das principais preocupações desta pesquisa, ou seja, a reciclagem e reprocessamento da matéria-prima, mantendo-se os padrões de qualidade necessários para a fabricação de componentes de máquinas e implementos agrícolas.

Outra preocupação desse trabalho é o atendimento às exigências do mercado internacional na busca por processos e produtos mais sustentáveis através de normas

internacionais de sustentabilidade ambiental, tais como a ISO 14001. Sendo assim, o desenvolvimento de polímeros provenientes de fontes renováveis, denominados comercialmente como “biopolímeros” ou “plásticos verdes” são alternativas interessantes para a substituição dos polímeros convencionais obtidos de derivados o petróleo uma escolha favorável à redução de emissão de gases do efeito estufa.

No Brasil, os polímeros obtidos a partir de fontes renováveis são fabricados pela Braskem a partir do etanol de cana-de-açúcar e são 100% reciclável através de sistemas convencionais. Alguns exemplos da aplicação do polietileno de alta densidade verde (PEAD-Ve) podem ser visualizados na Figura 1.

Figura 1 – Exemplos de produtos fabricados com polímero obtido a partir da cana-de-açúcar



Fonte: (<http://www.braskem.com.br/site.aspx/Produtos-Pe-Verde>,2013)

Desse modo, busca-se a substituição parcial do polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) pelo polietileno de alta densidade verde (PEAD-Ve), como também a substituição parcial pelo polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R). Entretanto, essa substituição deve ser feita de forma segura, no atendimento dos adequados quesitos de qualidade e redução de custos dos componentes de máquinas e implementos agrícolas.

O presente trabalho foi distribuído em sete capítulos. No capítulo 2 a justificativa é apresentada. No capítulo 3 é definido o objetivo geral e objetivos específicos da pesquisa. Já no capítulo 4 é desenvolvida a revisão bibliográfica, abordando as características dos materiais e comportamentos avaliados. No capítulo 5 os materiais e métodos utilizados para atingir o objetivo da pesquisa são descritos. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 6 e, finalmente, no capítulo 7 é possível encontrar as conclusões deste trabalho.

2. JUSTIFICATIVA

A preocupação das empresas com as questões ambientais faz parte da construção de uma nova ética, já que a degradação do meio ambiente nos diferentes países transcende as suas fronteiras, afetando grandes extensões regionais e mesmo o planeta como um todo. Como também, observa-se uma mudança de atitude dentro da agricultura e a uma transição global para a adoção de princípios de desenvolvimento sustentável e redução de impactos ambientais. Esperam-se outras opções de materiais ambientalmente adequados na área de polímeros.

Assim, o emprego de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis e/ou reciclados, tem despertado interesse das indústrias de máquinas agrícolas. Outros fatores que também fomentam o interesse das indústrias são: aumento do valor agregado dos produtos proporcionado pelo emprego de biopolímeros com certificação ambiental e por fim; pela redução dos custos com a aquisição da matéria-prima virgem através da adição de matéria prima reciclada.

Entretanto, no ambiente fabril, entre as principais apreensões, tratando-se de peças poliméricas, estão as relacionadas à qualidade das peças produzidas e também à destinação das rebarbas descartadas. Desta forma, justifica-se a necessidade desse estudo, buscando-se a substituição parcial do polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) pelo polietileno de alta densidade verde (PEAD-Ve) e polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R) dentro dos padrões de qualidade e confiabilidade necessários para diversas aplicações na indústria de máquinas e implementos agrícolas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é substituir parcialmente o polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V) pelo biopolímero polietileno de alta densidade verde (PEAD-Ve) e também por polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R), e avaliar as principais propriedades mecânicas e térmicas das blendas formadas, na utilização em componentes de máquinas e implementos agrícolas.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os que seguem.

- Compor corpos de prova e submetê-los a ensaios térmicos e mecânicos;
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD-V, PEAD-Ve e PEAD-R puros;
- Avaliar a influência da adição do biopolímero PEAD-Ve nas propriedades do PEAD-V;
- Avaliar a influência da adição PEAD-R nas propriedades do PEAD-V;
- Avaliar da influência da adição PEAD-R nas propriedades do PEAD-Ve;
- Avaliar das possibilidades de utilização das diferentes blendas estudadas na produção de componentes de máquinas agrícolas;
- Simular;
- Aplicar.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O entendimento dos mecanismos de interação entre o polietileno de alta densidade PEAD-V e seu respectivo material reciclado PEAD-R, como também a viabilidade de substituição pelo PEAD-Ve, faz com que cada material envolvido seja estudado separadamente. Desta forma, ao longo deste capítulo desenvolve-se uma revisão bibliográfica subdividida em cinco subtítulos. Na primeira parte são abordados de maneira geral aspectos gerais dos polímeros. Em seguida, são apresentadas as propriedades do polietileno de alta densidade (PEAD). Logo após é feita uma releitura sobre a reciclagem do PEAD. Seguidamente, serão apresentadas as características do PEAD-Ve. O último subtítulo versa sobre algumas características do processamento de moldagem por injeção.

4.1 Polímeros

O primeiro contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas se deu na Antiguidade, com os egípcios e romanos que os usaram para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, com o advento dos descobrimentos, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Hevea Brasiliensis*). Este extrato, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade desconhecidas até então. Levado para a Europa adquiriu o nome de borracha pela sua capacidade de apagar marcas de lápis. Sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. A vulcanização, feita principalmente com enxofre, confere à borracha as características de elasticidade e durabilidade tão comuns nas aplicações dos dias atuais. Em 1846, Christian Schönbein, químico alemão, tratou o algodão com ácido nítrico, dando origem à nitrocelulose, primeiro polímero semissintético. Alguns anos mais tarde (1862), Alexander Parker dominou completamente esta técnica, patenteando a nitrocelulose. O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland (1863-1944), em 1912, obtido através da reação entre fenol e formaldeído. Esta reação gerava um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor. Até o final

da Primeira Grande Guerra Mundial, todas as descobertas nesta área foram por meio de regras empíricas. Somente em 1920, Hermann Staudinger (1881-1965), cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. A partir desse conceito, o desenvolvimento dos polímeros passou a ter uma base teórica fundamental. O grande salto de desenvolvimento de tecnologias voltadas aos polímeros foi decorrente da Segunda Guerra Mundial (1939-1945) (CANEVAROLO, 2006). A tabela 1 mostra a evolução do desenvolvimento dos principais polímeros comerciais.

Tabela 1 – Evolução dos polímeros

| Polímero | 1ª Ocorrência | 1ª Produção Industrial |
|-------------|---------------|------------------------|
| PVC | 1915 | 1933 |
| PS | 1900 | 1937 |
| PEBD (LDPE) | 1933 | 1939 |
| Nylon | 1930 | 1940 |
| PEAD (HDPE) | 1953 | 1955 |
| PP | 1954 | 1958 |
| PC | 1953 | 1959 |

Fonte: Adaptado de (Canevarolo, 2006).

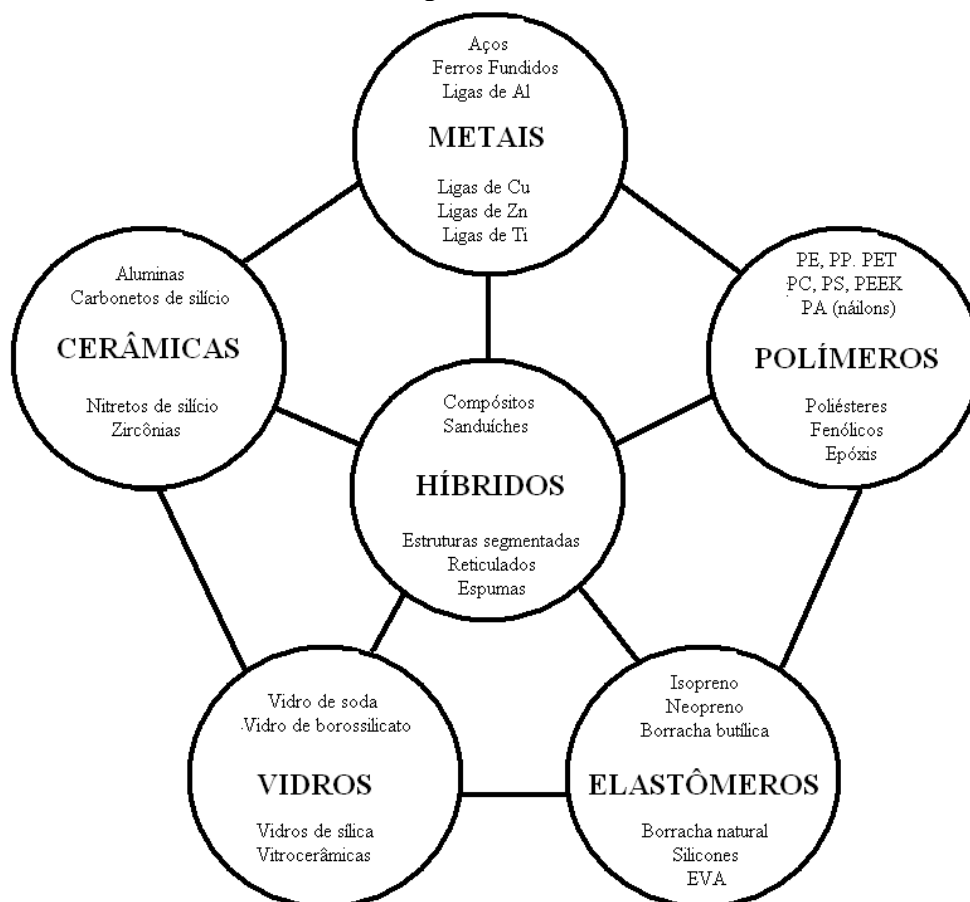
Para Ashby (2012), os materiais são convencionalmente classificados em seis famílias, sendo que os membros de cada família têm certos aspectos em comum: propriedades semelhantes, rotas de processamento semelhantes e, muitas vezes, aplicações idênticas. Através da observação da Figura 2, é possível afirmar que a família Polímeros participa de interações diretas com as seguintes famílias: elastômeros, metais e híbridos. Isto se deve ao conjunto de propriedades comuns ou parecidas. Logo, as famílias cerâmicas e vidros permanecem associadas através de interações indiretas com polímeros, pois suas características e propriedades são diferenciadas.

As principais características da família Polímeros estão no seu módulo de elasticidade extremamente baixo, sofrem fluência e suas propriedades variam de acordo com a temperatura ambiente. Ashby (2012) afirma que o polietileno é tenaz e flexível a 20°C pode ser frágil aos 4°C e sofrer fluência rápida aos 100°C da água fervente. Se esses aspectos forem controlados, os polímeros concorrem com metais para muitas aplicações, pois além de tudo, são fáceis de conformar, resistentes à corrosão e têm baixos coeficientes de atrito.

A fluência é a deformação permanente de materiais quando estes são sujeitos a cargas ou tensões constantes e está dependente do tempo. Este tipo de deformação é observado em todos os tipos de materiais. Para os metais, ela só é relevante para temperaturas iguais ou

superiores a aproximadamente $0,4T_f$ (T_f = temperatura absoluta de fusão) do metal em causa. Já nos polímeros amorfos, como plásticos e borrachas, são os materiais mais sensíveis a este tipo de deformação.

Figura 2 – Famílias básicas de materiais de engenharia.



Fonte: Ahsby, 2012.

A interação direta entre polímeros e metais é a principal justificativa pelo emprego dos polímeros em máquinas agrícolas, ou seja, o anseio pela redução de custos e características semelhantes faz com que mais indústrias busquem alternativas viáveis na substituição dos metais por polímeros.

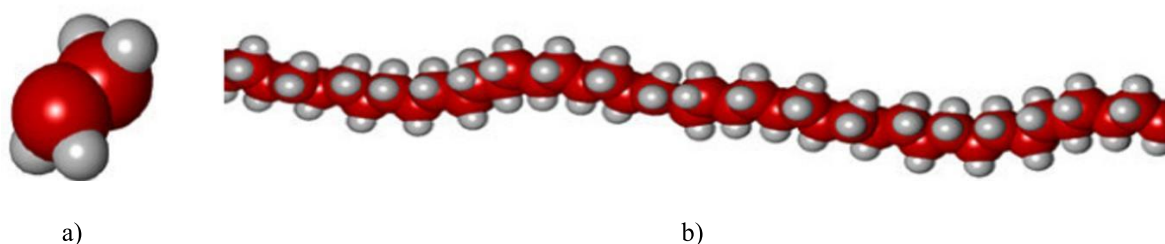
A classificação dos materiais proposta por Ashby (2012) atende adequadamente a metodologia de seleção de materiais. Entretanto, em uma avaliação mais criteriosa os polímeros são uma categoria de materiais que inclui os elastômeros, assim como os vidros fazem parte da categoria dos materiais cerâmicos.

4.1.1 Definição de polímeros

A definição de polímeros é dada pelo *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1979) como compostos químicos de elevada massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização. Já para Callister (2012), polímeros são definidos como uma cadeia de hidrocarbonetos, isto é, compostos de hidrogênio e carbono. As suas moléculas são gigantescas, chamadas frequentemente de macromoléculas.

A Figura 3 traz um exemplo de: a) monômero; e b) uma cadeia de hidrocarbonetos.

Figura 3 – Cadeia de hidrocarbonetos



Fonte: (<http://abcdopolimero.wordpress.com/>)

Em relação à nomenclatura dos polímeros, Shackelford (2008) os define como:

*“O termo “mero” é uma única molécula de hidrocarboneto, como o etileno (C_2H_4). Os polímeros são moléculas de cadeia longa compostos de muitos “meros” juntos. O polímero comercial mais comum é o **polietileno** (C_2H_4) $_n$, onde n pode variar desde aproximadamente 100 até 1.000.” (2008, p. 06, grifos do autor).*

4.1.2 Codificação dos polímeros

A codificação dos polímeros é normalizada pela DIN 7728, na qual as sequências de letras (abreviaturas) representam a sua estrutura química. Letras complementares (códigos) caracterizam a utilização, aditivos e propriedades básicas. A Figura 4, que codifica o polímero utilizado neste estudo.

Figura 4 – Classificação normalizada segundo norma DIN 7728

| |
|---|
| Caracterização do Plástico |
| PE- AD |
| Nome do Material |
| Polietileno de Alta Densidade |
| Abreviação do Produto Básico |
| PE |
| Código – Letras das Propriedades Suplementares |
| A – 1ª letra p/ propriedades especiais = alta |
| D – 2ª letra p/ propriedades especiais = densidade |

Fonte: adaptado de Michaeli (2010, p. 7)

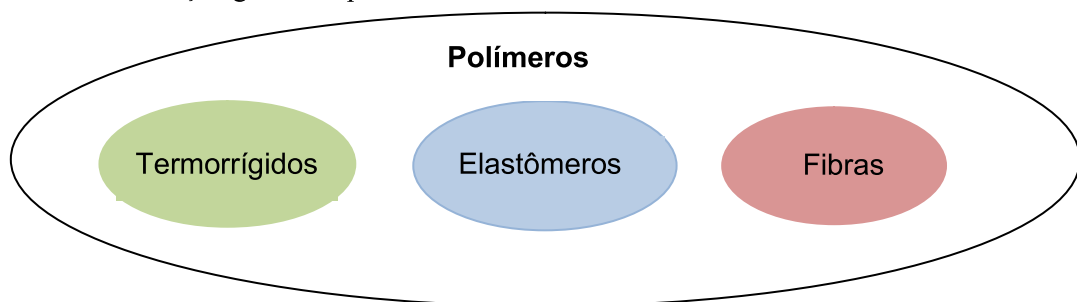
4.1.3 Classificação dos polímeros

Há diversas formas de classificação dos polímeros. Para Canevarolo (2006), os polímeros, podem ser classificados a partir do entendimento dos seguintes critérios:

- 1º) Tipo de monômero (estrutura química);
- 2º) Número médio de meros por cadeia;
- 3º) Tipo de ligação covalente.

Com a análise destes quesitos é possível classificar os polímeros em três grandes classes, conforme Figura 5:

Figura 5 – Classificação geral dos polímeros



Fonte: próprio autor

Já para Michaeli (1995) a categorização é baseada no entendimento de diversos critérios, conforme Tabela 2:

Tabela 2 – Classificação dos polímeros

| Critério | Classe de polímero |
|--|--|
| Origem do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético |
| Tipo de monômeros | <ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero • Copolímero |
| Método de preparação do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição • Polímero de condensação • Modificação de outro polímero |
| Estrutura química da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Poli-hidrocarboneto • Poliamida • Poliéster |
| Encadeamento da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Sequência cabeça-cauda • Sequência cabeça-cabeça, cauda- cauda |
| Configuração dos átomos da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Sequência <i>cis</i> • Sequência <i>trans</i> |
| Taticidade da cadeia polimérica | <ul style="list-style-type: none"> • Isotático • Sindiotático • Atático |
| Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Termoplástico • Termorrígido |
| Comportamento mecânico do polímero | <ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra |

A classificação mais conhecida, empregada por Michaeli (2010) é a baseada nas características mecânicas dos polímeros. Assim, os polímeros podem ser divididos em: termoplásticos, termofixos ou elastômeros, conforme ilustrada na Figura 6.

Figura 6 – Classificação através das propriedades mecânicas



Fonte: adaptado de Michaeli (2010)

Existem vários tipos de polímeros, envolvendo uma larga faixa de valores de massa molar. Canevarolo (2006), afirma que estas alterações na massa molar variam muito as suas

propriedades. Por isso é vantajosa a produção de vários tipos de polímeros (*grades*) para atender às necessidades dada uma aplicação ou técnica de processamento.

4.1.4 Propriedades físicas dos polímeros

No desenvolvimento de grades de polímeros, é indispensável o conhecimento das propriedades envolvidas na síntese e processamento dos polímeros. Para Canevarolo (2006), é a mobilidade de uma cadeia polimérica que determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borrachudo e tenaz ou um fluido viscoso.

Portanto, o conhecimento das características físico-químicas inerentes é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico. Canevarolo (2006) afirma que os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes. A Tabela 3 apresenta as principais temperaturas de transição.

Tabela 3 – Temperaturas importantes em polímeros

| 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 desordenadas 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. |

Fonte: Marinho (2005).

Temperatura de Distorção Térmica (HDT) - Nesta temperatura, o polímero se torna tão flexível e se distorce, sob carregamento, que não consegue desempenhar função estrutural. Logo, a máxima temperatura em serviço deve ser levada em conta para projetos de peças. (Marinho, 2005).

Temperatura de Transição Vítreia (Tg) - Sólidos semicristalinos possuem regiões amorfas e cristalinas. De acordo com a temperatura, as regiões amorfas podem estar no estado vítreo ou borrachoso. A temperatura na qual a transição vítreia e elástico acontece, apenas na região amorfa, é chamada de transição vítreia. (Marinho, 2005).

Tg trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis secundárias. Algumas propriedades mudam com Tg e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico entre outras, CANEVAROLO (2006).

Na tabela 4, são apresentadas algumas temperaturas de transição vítreia (Tg), aproximadas. O método mais importante para a medida de Tg 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 vítreia, STRONG (2000).

Tabela 4 – Temperaturas de transição vítreia (Tg) de alguns polímeros

| Polímero | T (°C) |
|--------------------------------------|--------|
| Poliétileno (LDPE) | -125 |
| Polipropileno (PP atático) | -20 |
| Poli (acetato de vinila) de etileno | 28 |
| Poli (tereftalato) (PET) | 69 |
| Poliálcool vinílico (PVA) | 85 |
| Poli (cloreto de vinila) (PVC) | 81 |
| Polipropileno (PP isotático) | 100 |
| Poliestireno (PS) | 100 |
| Poli (metacrilato de metila) (PMMAa) | 105 |

Fonte: Strong (2000).

Temperatura de Fusão (T_m) - Algumas mudanças das propriedades físicas podem ocorrer na temperatura de ponto de fusão. Inicialmente, quando o polímero alcança a temperatura de 100°C (dependendo do polímero) a região próxima a T_m em sua estrutura ordenada sofre um colapso catastrófico e passa ao estado líquido viscoso.

Alguns fatores que influenciam esta temperatura são pesos moleculares, forças interatômicas e mobilidade molecular. A tabela 5 mostra as temperaturas de fusão de polímeros.

Tabela 5 – Temperaturas de fusão (T_m) de alguns polímeros

| Polímero | T (°C) |
|--------------------------------------|--------|
| Polietileno (LDPE) | 115 |
| Poli (metacrilato de metila) (PMMAa) | 115 |
| Polipropileno (PP isotático) | 176 |
| Poli (etileno tereftalato) (PET) | 265 |
| Nylon 66 | 265 |
| Poli (tetrafluoretileno) (PTFE) | 327 |

Fonte: Marinho (2005).

Temperatura de Decomposição (T_d) - Há uma grande quantidade de energia quando o polímero alcança seu estado fundido pleno, traduzindo em movimentos livres da cadeia, podendo chegar a um ponto em que as ligações começam a se romper dada uma elevação de temperatura exagerada. Isto é chamado de decomposição ou degradação e a temperatura na qual isto acontece é denominada Temperatura de Decomposição (T_d), Marinho (2005).

Uma forma de se determinar a temperatura de decomposição é através do teste termogravimétrico TGA. Neste ensaio, uma amostra do material é progressivamente aquecida e a alteração de sua massa é anotada. Esta alteração é associada à decomposição dos componentes da amostra, Oliveira (2006). A tabela 6 mostra alguns polímeros e suas temperaturas de referência.

Tabela 6 – Propriedades térmicas de alguns polímeros

| Polímero | Tg (°C) | Tm(°C) | Temperatura de Processamento (°C) |
|-------------|------------|-----------|-----------------------------------|
| PEBD (LDPE) | -90 a -125 | 98 a 115 | 149 a 232 |
| PEAD (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 |

Fonte: RYBORZ (1988).

4.1.5 Propriedades mecânicas dos polímeros

Os polímeros de engenharia, para Oliveira (2006), são materiais relativamente 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 à solicitação desejada. A tabela 7 mostra faixas de propriedades mecânicas de alguns materiais, para comparação com polímeros.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas para materiais de engenharia

| Material | Módulo elástico (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Máxima razão Resistência/densidade (adimensional) | Deformação até a fratura (%) |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------|---|------------------------------|
| Aços dúcteis | 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 |

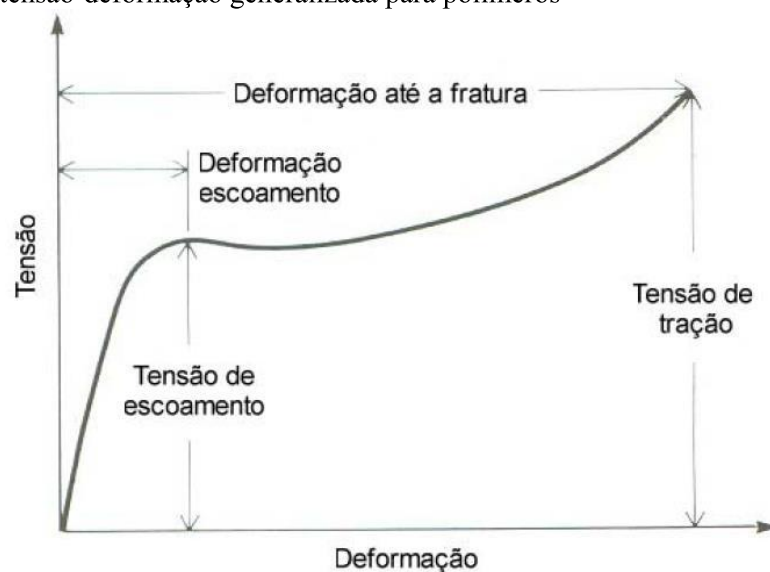
Fonte: RYBORZ (1988).

Como pode ser observado, o comportamento mecânico dos polímeros é muito diferente dos outros materiais de engenharia e é pouco explorado pelos engenheiros pelos seguintes fatores:

- diversidade de plásticos de engenharia: 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 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, Strong (2000).

Comportamento Tensão-Deformação - um dos ensaios mais empregados para determinar as propriedades mecânicas dos plásticos é o ASTM que determina as curvas de tensão-deformação, que é geralmente, realizado em taxa constante de aplicação de carga. A Figura 7 serve para definir os termos usados na indústria do plástico em conjunto com os resultados retirados dos ensaios.

Figura 7 – Curva tensão-deformação generalizada para polímeros



Fonte: Machado (2002)

Nas curvas de tensão-deformação, a área da curva é proporcional à energia necessária para fraturar o material e é referenciada como tenacidade do material. As propriedades de tração são medidas normalmente sob taxa constante de 5mm/min. É recomendado pela ASTM que a velocidade do ensaio deve ser tal que a ruptura ocorra entre 0,5 e 5 minutos, Canevarolo Jr. (2007).

4.2 Polietileno (PE)

O polietileno (PE) foi descoberto por Reginal Gibson e Eric Fawcett em 1933, na empresa britânica *Imperial Chemical Industries*. Desde que foi produzido pela primeira vez, há mais de 75 anos, o PE é um dos polímeros mais usados, pois pode ser moldado em diversificadas formas, podendo gerar desde utensílios domésticos, como também, brinquedos, peças industriais; componentes automobilísticos, embalagens, etc.

De acordo com a ABIPLAST, a distribuição do PE aos setores de utilização, em níveis percentuais, está destinada 42% para indústria de alimentos, 13% no varejo, 8% em produtos de higiene e limpeza e finalmente, 7% destinado ao setor industrial, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Estatística de aplicação setorial do PE



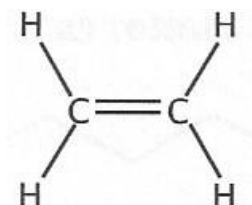
Fonte: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

O alto consumo do polietileno deve-se ao consumo diversificado e também pelo baixo custo de produção. O custo de produção de PE é reduzido, pois é um material quimicamente simples, quimicamente inerte e obtido através da polimerização do etileno, pelo qual deriva seu nome. A sua produção é alcançada por diferentes reações de polimerização, como por exemplo, a polimerização por radicais livres, polimerização aniônica, polimerização por coordenação de íons ou polimerização catiônica. Cada um destes mecanismos de reação produz um tipo diferente de PE.

4.2.1 Química dos polietilenos

A formação das moléculas do PE, para Callister (2012) é definida pela catalisação do gás etileno em condições apropriadas de temperatura e pressão. A Figura 9 ilustra o iniciador (R) e a unidade mero do etileno:

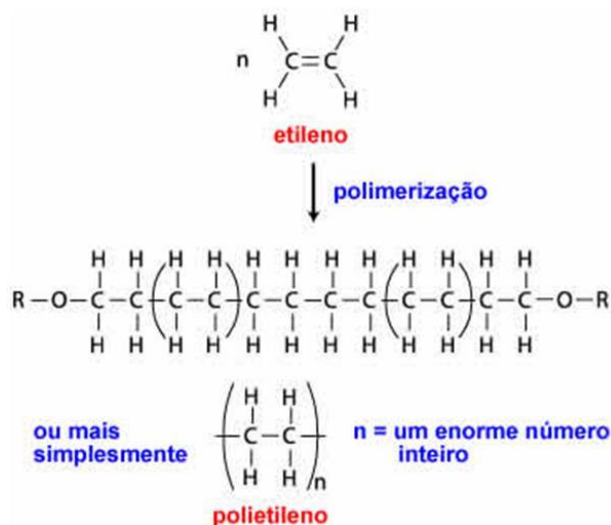
Figura 9 – Unidade mero do etileno



Fonte: Callister (2012)

Percebe-se que a cadeia polimérica é formada pela adição sequencial de unidades monoméricas do etileno. O resultado final de muitas adições de unidades monoméricas de etileno é a molécula de polietileno (Callister, 2012, p. 359). A Figura 10 ilustra a molécula do polietileno.

Figura 10 – Molécula do polietileno



Fonte: Callister (2012)

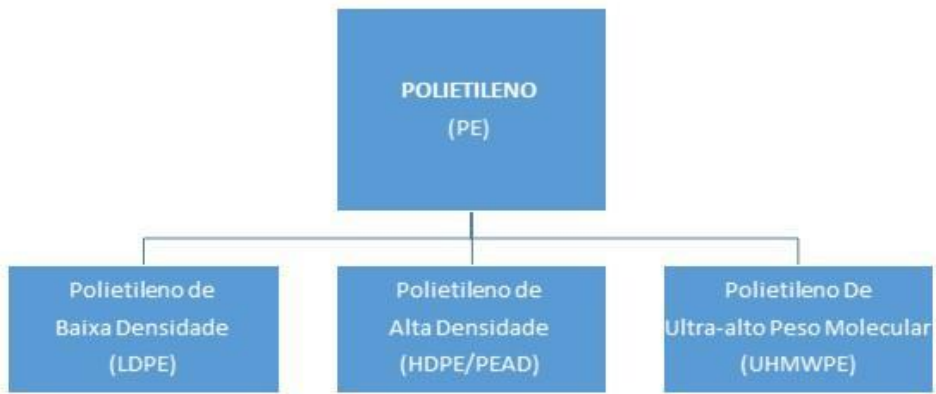
De forma geral, o polietileno é um polímero de cadeia linear não ramificada, embora as ramificações sejam comuns nos produtos comerciais. As cadeias de polietileno se rompem sob a temperatura de arrefecimento T_g em regiões amorfas e semicristalinas. Blass relata características bem específicas do polietileno, conforme citado:

“O polietileno apresenta excelente resistência ao ataque de produtos químicos. À temperatura ambiente é insolúvel em quase todos os solventes orgânicos, embora possa ocorrer amolecimento, inchamento ou fissuração quando o ataque se dá sobtensão. Determinados ácidos e agentes oxidantes podem atacá-lo em temperaturas elevadas.” (Blass, 1988, p. 24).

4.2.2 Classificação dos polietilenos

Segundo Blass (1988), o PEAD é um termoplástico tenaz e coriáceo, com aparência untuosa, usado na confecção de brinquedos, bisnagas, filmes, recipientes. Pode ser produzido numa gama de qualidades, com alta resistência elétrica, elevada maciez ou outra propriedade especial. Shackelford (2008) classifica alguns polietilenos de acordo com a densidade, como mostra a Figura 11.

Figura 11 – Classificação do polietileno

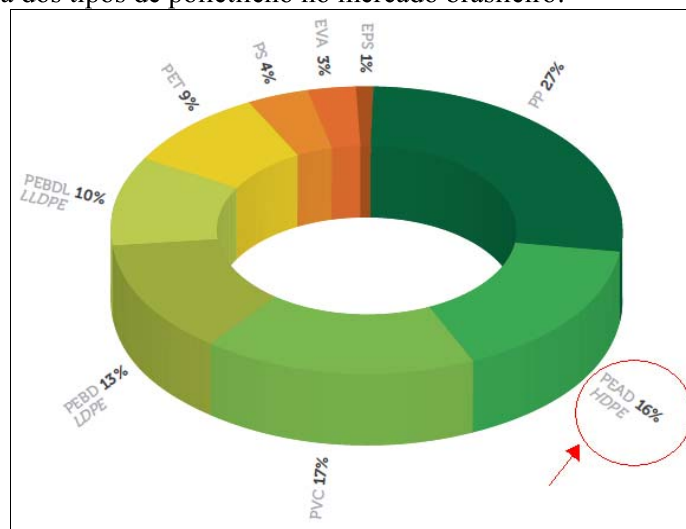


Fonte: próprio autor

4.2.3 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é obtido através da polimerização do etileno (C_2H_4), sob condição controlada. Ou seja, com baixas pressões (menos de 30 bar) e temperaturas (40 a 150 °C) e catalisador extremamente ativo. O PEAD é uma das resinas termoplásticas mais consumidas no país, dado ao seu baixo custo e boa operacionalidade. A Figura 12 ilustra a participação do PEAD no mercado brasileiro no ano de 2012.

Figura 12 – Estatística dos tipos de polietileno no mercado brasileiro:



Fonte: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

4.3 Biopolímero “verde” (PEAD-Ve)

Os polímeros produzidos a partir de subprodutos do petróleo são agentes de degradação do planeta, pois demoram até um século para se decompor no meio ambiente. Segundo Silva (2008), esse cenário trouxe à tona uma corrente de pesquisadores em todo mundo, que estudam meios de substituir o plástico convencional pelo biodegradável ou por polímeros totalmente recicláveis provenientes de fontes renováveis.

Como o PEAD-Ve tem as mesmas propriedades do PEAD Virgem proveniente do petróleo, para identificar qual é qual, é necessário quantificar o teor de carbono 14. O carbono 14 (C-14 é um isótopo radioativo natural do carbono e apresenta essa numeração, pois apresenta número de massa 14 (6 prótons e 8 nêutrons)). Reagindo com o oxigênio do ar forma dióxido de carbono ($C^{14}O_2$), cuja quantidade permanece constante na atmosfera. Este $C^{14}O_2$, juntamente com o $C^{12}O_2$, normal, é absorvido pelos animais e vegetais sendo, através de mecanismos metabólicos, incorporados à estrutura destes organismos, Soares (2012).

Enquanto o animal ou vegetal permanecer vivo a relação quantitativa entre o carbono-14 e o carbono-12 permanece constante. A partir da morte do ser vivo, a quantidade de C-14 existente em um tecido orgânico se dividirá pela metade a cada 5.7530 anos. Cerca de 50 mil anos depois, esta quantidade começa a ser pequena demais para uma datação precisa (CARBONO 14, 2012).

Assim, o polietileno virgem petroquímico vem do petróleo, e, portanto, é um combustível fóssil de milhões de anos, a quantidade de carbono-14 é infinitamente menor do que o no etanol extraído da cana-de-açúcar, dessa maneira é possível provar que o PEAD-Ve foi produzido a partir de uma fonte renovável. O teste que quantifica o teor de carbono-14 segue a norma ASTM D6866 e o teor mínimo garantido pelo fabricante podem variar de 84% a 96% dependendo da resina, Soares (2012).

O biopolímero verde é a primeira resina termoplástica para produção feita a partir de matéria-prima 100% renovável. Para Silva (2008), os estudos para o desenvolvimento do bioplástico não são novidade. Fabricar o eteno a partir da cana, já era pensado na década de 60. Considerado inviável economicamente na época, o projeto foi abandonado e o uso do polietileno, vindo do petróleo, continuou sendo utilizado.

Hoje, a possibilidade de esgotamento das reservas de petróleo em alguns países, seu custo, seus conflitos geográfico-político-religiosos-econômicos, somados aos seus terríveis

efeitos, pressão da sociedade e ambientalistas, levou as empresas do setor químico a voltarem seus interesses para o desenvolvimento do biopolímero, chamado pela empresa Braskem de *plástico verde*. Magrini et al. (2012) afirmam que a discussão sobre plásticos produzidos a partir de fontes renováveis e a relação com a sustentabilidade tem espaço cada vez maior na sociedade. A Figura 13 apresenta as etapas de processamento para a transformação do etanol em “plástico verde”.

Figura 13 – Etapas de processamento do etanol em *plástico verde*

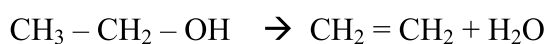


Fonte: <http://www.desafiodesign.com.br/novidades/42/a-braskem>

A versão ecológica da resina promete o mesmo desempenho e propriedades da tradicional, sem os malefícios habituais. Por ser um derivado da cana, ainda contabiliza o benefício de contribuir para a absorção do gás carbônico. Espera-se que o produto final, como os atuais polímeros de nafta ou gás natural, possam ser utilizados nas mais variadas indústrias, desde automobilística, até brinquedos, cosméticos, ferramentas, etc.

Detalhadamente, o processo de produção do polímero verde somente é diferente até o momento da polimerização, onde a eteno – produto da 1ª geração que será utilizada para fazer o polietileno – é feito a partir do etanol, ao invés da nafta do petróleo. A partir disto, o processo segue o mesmo, gerando também um plástico com as mesmas características e propriedades do polietileno convencional, ou seja, os clientes não serão obrigados a realizarem grandes alterações na forma e processo para a obtenção de produtos idênticos.

O fabricante Braskem, fornecedor do respectivo PEAD-Ve empregado neste trabalho, opta por trabalhar com etanol hidratado, através de reatores adiabáticos de leito fixo, utilizando catalisador do tipo alumina, Belloli (2010). Tal purificação permite a produção de eteno com grau de pureza maior que 99,9% para posterior polimerização, um processo genérico de uma planta eteno base etanol é ilustrada na reação seguinte:



Porém, Morschbacker (2008) afirma que se percebe na maioria das reações, algumas reações paralelas acontecerem gerando co-produtos durante o processo, que serão tratados e/ou reciclados posteriormente.

Desta forma, a transformação total do bagaço da cana-de-açúcar em PE-Ve na Braskem, permeia uma série de etapas, tais demonstradas em um ciclo sentido horário, através da Figura 14:

Figura 14 – Reação química de transformação do etanol em *plástico verde*



Fonte: <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Como-e-Produzido>

Entres as inúmeras comparações que podem ser realizadas entre o PE Virgem (convencional) e o PE-Ve, estão listadas abaixo na Figura 15:

Figura 15 – Comparações entre PE Convencional e PE Verde

| PE convencional | VS | PE Verde |
|--|-----------|--|
| Vendido na grande maioria para transformadores de plástico | | Vendido na maioria para empresas de contato direto com o consumidor final |
| Comprado por empresas em busca de um produto padrão (disponível também de outros concorrentes) | | Comprado por empresas que buscam diferenciação |
| Grande número de clientes de diversos tamanhos | | Número limitado de clientes que possuem diretrizes de sustentabilidade |
| Demanda influenciada por tendências macro-econômicas, como o crescimento chinês | | Demanda influenciada por iniciativas próprias e/ou regulamentações específicas |
| Vasta quantidade de produtores e fornecedores | | Baixa disponibilidade e apenas uma empresa produtora no mundo |

Fonte: Braskem

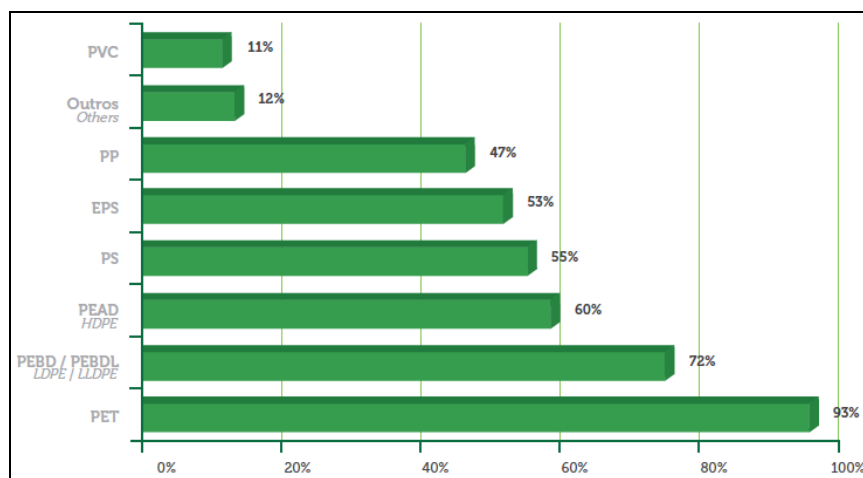
Finalmente, comprovam-se as grandes vantagens econômicas, sociais e ambientais no emprego do PE Verde pelas empresas de máquinas e implementos agrícolas, demonstrando-se sua preocupação com o mercado nacional e internacional.

4.4 Polímeros reciclados

Os polímeros têm grande potencialidade para fins de reciclagem. Como há diversas formas de reciclagem, a ASTM (Sociedade Americana de Ensaio de Materiais) normalizou uma divisão de forma a uniformizar conceitos.

O PEAD é a terceira resina mais reciclada no país, totalizando 60% de seu produto original. A Figura 16 mostra dados sobre as porcentagens de reciclagem de polímeros no Brasil.

Figura 16 – Estatística das resinas recicladas no Brasil



Fonte: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

A reciclagem empregada pelas indústrias de máquinas e implementos agrícolas é a reciclagem primária. Zanin (2004) afirma que este tipo de reciclagem é utilizada para ao processamento matéria-prima de fonte absolutamente confiável e limpa, tais como no caso de resíduos da indústria. O procedimento utilizado normalmente envolve seleção, moagem (após isso, o material adquire formato de floco), lavagem, secagem e reprocessamento em equipamentos como extrusoras e injetoras.

Em todas as variedades de opções de reciclagem, vale ressaltar que o reaproveitamento apresenta-se não só como uma ferramenta para a economia de recursos naturais não renováveis (no caso, petróleo, matéria-prima para a produção da maioria dos plásticos), mas também como forma de redução da quantidade de resíduos plásticos destinados em forma de lixo doméstico e industrial (Zanin, 2004).

Um atributo importante apresentado por Zanin (2004) é que durante o processamento para reciclagem, na secagem, a temperatura pode ter efeitos internos ao polímero, relacionados à temperatura de transição vítrea (T_g), que podem refletir nas propriedades finais do material reciclado. Para muitos plásticos (PS, PVC e acrílico), a T_g pode corresponder à fusão do material, mas para outros (como HDPE, LDPE, PP, PET e nylon) corresponde a uma energia térmica suficiente para conferir mais mobilidade a certos segmentos moleculares. Dentre os possíveis efeitos dessa mobilidade são: comportamento mecânico, cristalização e reatividade.

O processo de injeção é uma das formas de processamento mais utilizado na indústria de plástico. Nesse processo, o polímero flui através de dutos chamados de canais de injeção.

Há formação de “galhos”, que, após destacados dos produtos de interesse, são materiais propícios para a reciclagem, uma vez que são idênticos aos do produto plástico (Zanin, 2004).

Infelizmente, a moagem e o novo reprocessamento que esse polímero vai passar podem significar degradação extra, o que dificulta o seu emprego. Nesse caso, os canais de injeção são acumulados e misturados com peças cuja especificação permita o seu uso ou borras para alimentar outras linhas próprias de reciclagem (Zanin, 2004).

Ehrig (1992) afirma que o processamento em altas temperaturas causa cisalhamento mecânico da cadeia de cisão-reações. Isto pode levar a uma reação cruzada de travamento, o que resulta em maiores espécies de peso molecular, ou as reações de terminação de cadeia, produzindo espécies de pesos moleculares mais baixos. A alteração na distribuição do peso molecular e a oxidação concomitante manifestam-se em alterações nas propriedades mecânicas e nas propriedades térmicas da resina. Cada exposição da resina a condições de processamento de fusão é considerada uma nova história térmica.

Ryborz (1979) demonstra que a temperatura de processamento da resina é um fator essencial para as características de escoamento de um material depois de cada histórico de aquecimento. Usando PEAD com peso molecular médio de 91000 – 96000 unidades de massa atômica em um processo de moldagem por injeção, o autor mostrou que a viscosidade da resina, depois de oito ciclos de aquecimento, era muito mais reduzida, a uma temperatura de processamento de 300°C em vez de 27 °C, como mostrado na tabela.

Tabela 8 – Viscosidade do polietileno

| Polietileno | Fluxo exponencial* a 225°C |
|-------------------------------|----------------------------|
| Resina “Virgem” | 3.93 |
| Processada a 275 °C, 8 ciclos | 3.64 |
| Processada a 300 °C, 8 ciclos | 3.17 |

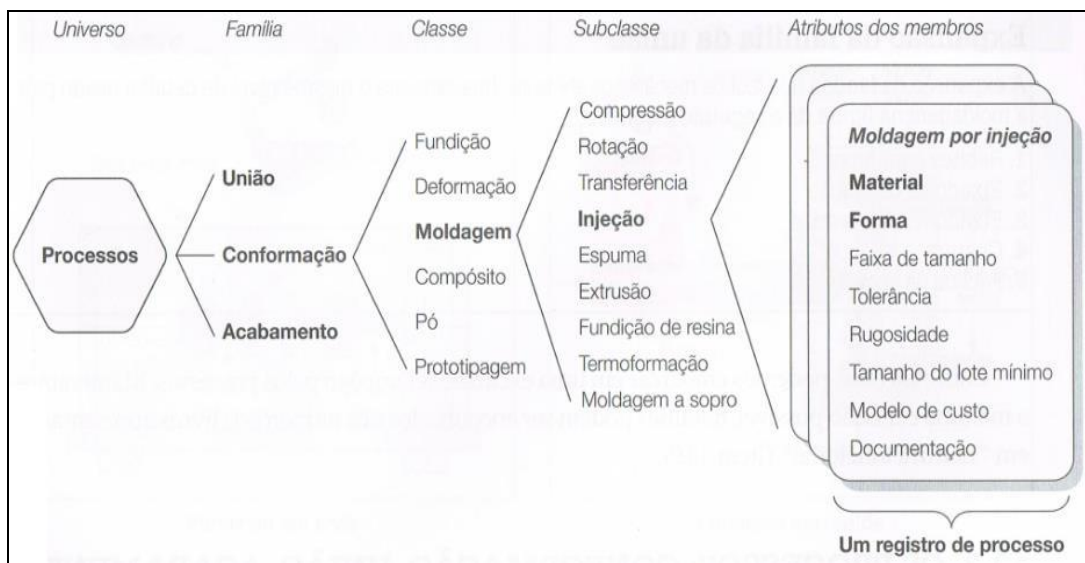
* Inclinação de uma escala logarítmica de taxa de deformação versus tensão de cisalhamento.

Sendo assim, o polietileno de alta densidade reciclado fornece propriedades diferenciadas do polietileno virgem. Portanto, o seu reaproveitamento deve ser planejado com base em testes detalhados.

4.5 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção, para Ashby (2012, p. 337), é um processo de moldagem que é definido por um conjunto de atributos específicos. A Figura 17 ilustra a classificação dos processos e o conjunto de atributos fornecidos para o processamento moldagem por injeção.

Figura 17 – Atributos da moldagem por injeção

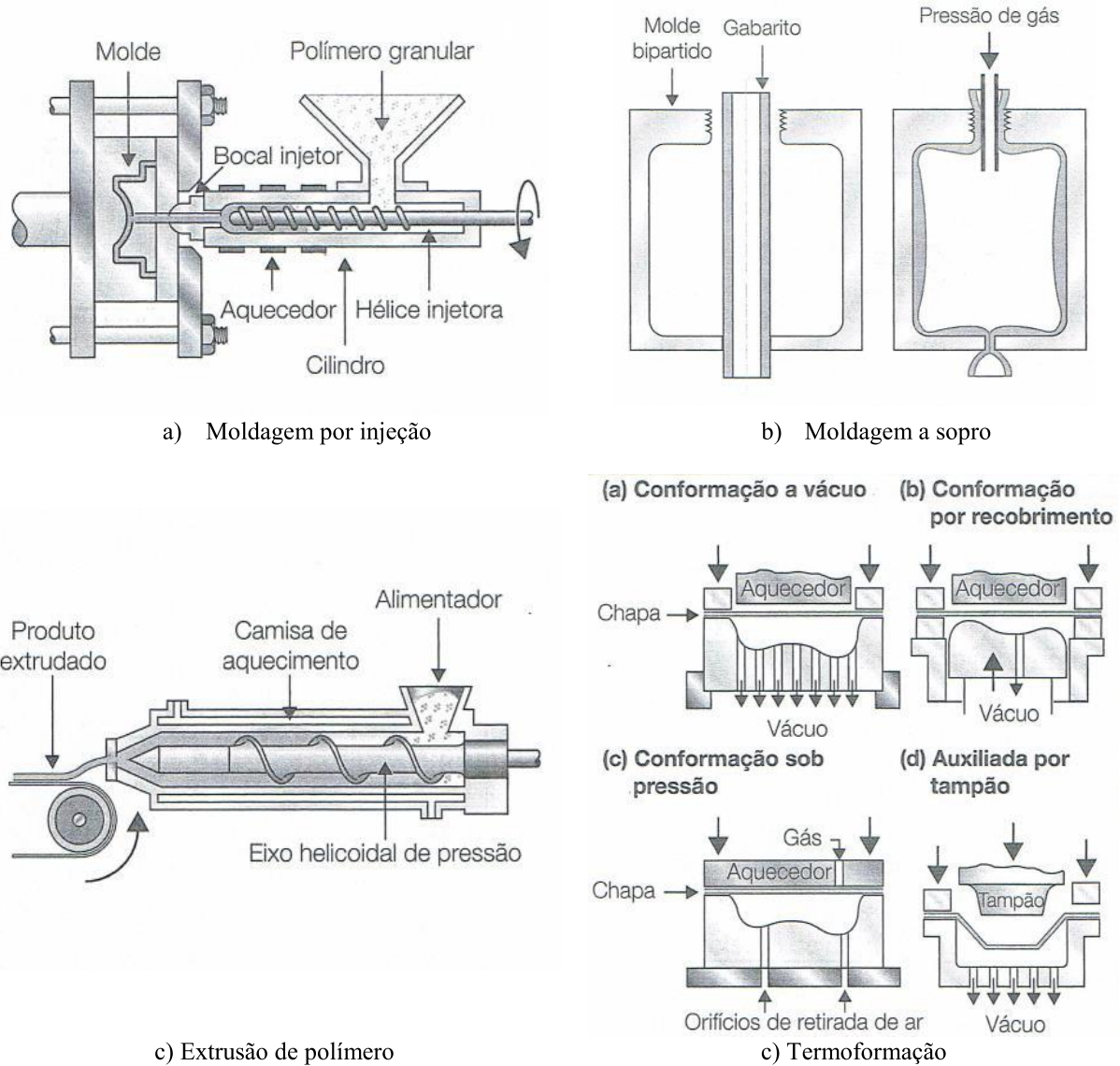


Fonte: Ashby, 2012

A moldagem é o processo adaptado da fundição voltado a materiais que são muito viscosos quando fundidos, em particular os termoplásticos e vidros, segundo Ashby (2012). Neste processo, o fluido quente e viscoso é pressionado ou injetado para dentro de um molde sob considerável pressão, onde se solidifica. O molde deve suportar repetidas aplicações de pressão e temperatura.

Conforme já mencionado, há quatro tipos de moldagem, sendo que cada um deles possui suas particularidades. A Figura 17 ilustra os processamentos existentes.

Figura 18 – Processos de moldagem

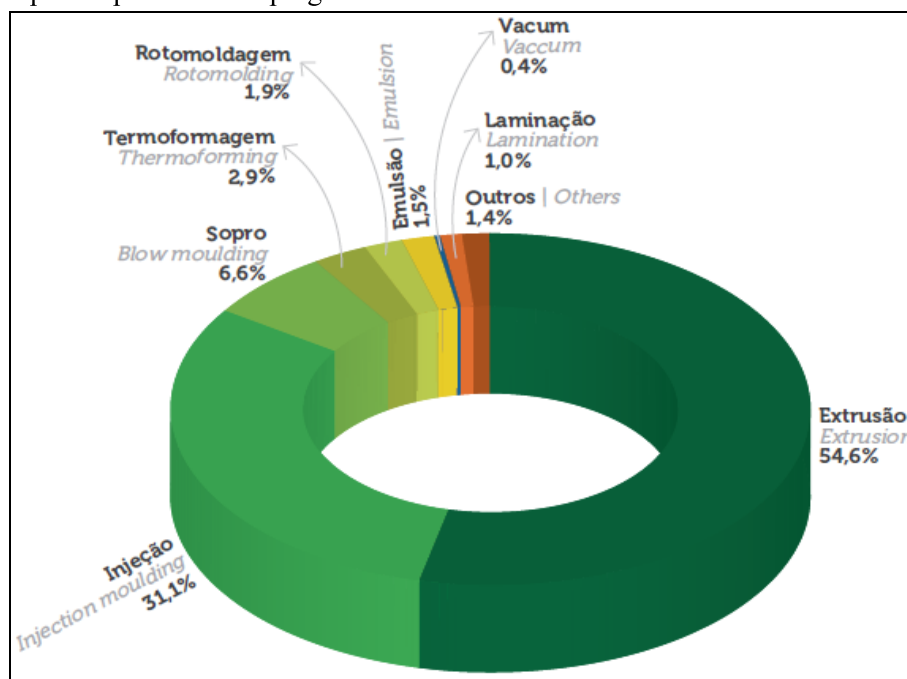


c) Extrusão de polímero

Fonte: Ashby, 2012

O processo de moldagem por injeção é o segundo processamento mais empregado no Brasil, conforme ilustrado na Figura 19. A moldagem por injeção é o mais comum dos processos empregados na fabricação de termoplásticos. Consiste em introduzir em molde a composição moldável fundida em um cilindro aquecido, por intermédio da pressão de um êmbolo.

Figura 19 – Tipos de processos empregados no Brasil



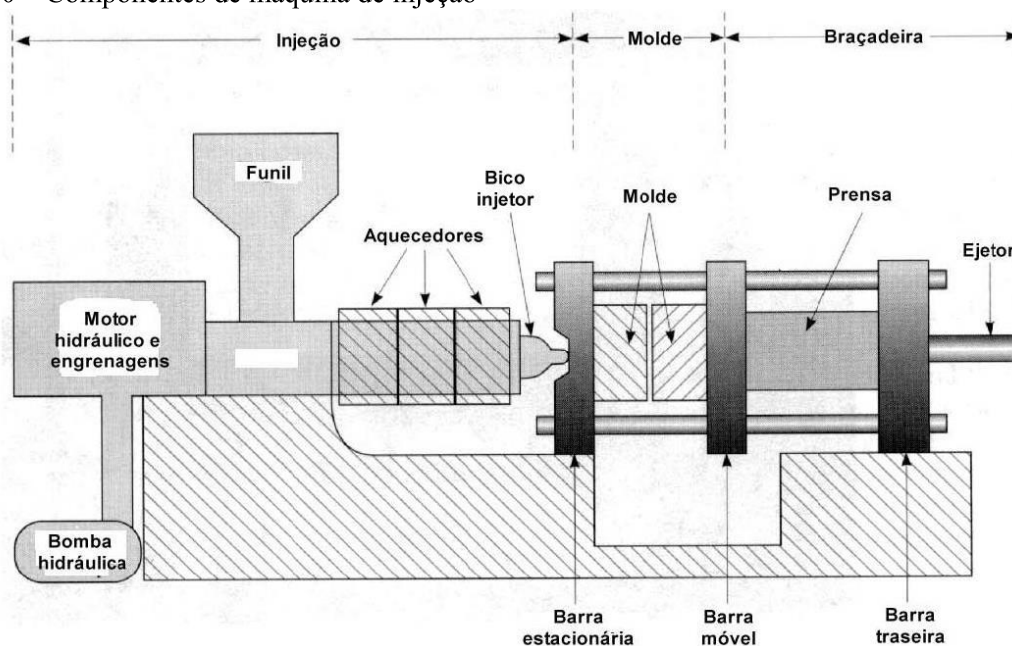
Fonte: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>

Na moldagem de termoplásticos é necessário aquecer o material a um estado de fluidez, conformá-lo na cavidade de um molde, para então resfriá-lo enquanto ainda estiver contido no molde, Michaeli (1995) explica que as máquinas injetoras têm uma câmara cilíndrica preliminar aquecida, dotada de parafuso sem fim, que funciona como plastificador e homogeneizador da massa polimérica antes que seja admitida à seção onde será transmitida aos canais de injeção do molde. A refrigeração do material é feita dentro do molde, de forma a permitir a sua solidificação e a remoção do artefato sem deformação.

Segundo Michaeli (1995), o grande inconveniente do processamento de moldagem por injeção é a grande quantidade de material descartado após a retirada da peça injetada, sob a forma de galhos e varas por onde havia passado o plástico fundido. Esses resíduos, após a fragmentação em moinhos apropriados, são normalmente reutilizados.

A Figura 20 aponta os componentes de uma máquina de injeção.

Figura 20 – Componentes de máquina de injeção



Fonte: [Strong](#) (2000)

O processamento de injeção é caracterizado por um ciclo de moldagem, no qual compreende as seguintes etapas:

- Fechamento do molde;
- Avanço do êmbolo, injetando material no molde;
- O êmbolo permanece na posição avançada durante um tempo pré-determinado pela natureza do material, e pelo tamanho e forma do moldado;
- O êmbolo é retraído, e a carga seguinte do material é alimentada ao cilindro; enquanto isso, o molde permanece fechado até que o moldado tenha resfriado o suficiente para que possa ser removido sem distorção;
- O molde abre, o moldado é extraído e o ciclo de operações pode, então, ser repetido.

4.6 Polímeros na indústria de máquinas e implementos agrícolas

A indústria de máquinas e implementos agrícolas fornece produtos dirigindo-se ao atendimento de necessidades tanto ao mercado nacional quanto ao mercado internacional.

Dada essa abrangência, eleva-se o nível de exigência de desempenho operacional, solicitação dos materiais, bem como qualidade requerida.

Um dos produtos desenvolvidos pelas indústrias de máquinas e implementos agrícolas é a semeadora-adubadora. A semeadoras-adubadora de plantio direto é uma equipamento que realiza a implantação de culturas anuais através da semeadura em terrenos onde não foi realizado o preparo periódico do solo e com a presença de cobertura vegetal. Mobiliza o mínimo necessário o solo, apenas nas linhas de semeadura. Assim, é possível realizar a semeadura logo após a colheita da cultura anterior. Normalmente a unidade semeadora é conjugada à unidade adubadora, daí o nome semeadora-adubadora, IAPAR (2009).

Para a obtenção de sucesso em sistema de semeadura direta, a seleção de componentes adequados para as semeadoras-adubadoras, é sem dúvida, uma ação necessária para a manutenção da eficácia do sistema. Dentre os itens a serem verificados, os mecanismos de corte de palha das semeadoras influenciam muito no rendimento da operação (Silva, 2007).

Neste trabalho, os componentes estudados, providos da máquina semeadora-adubadora, são os condutores de sementes e adubos. Tais “condutores” são responsáveis pela deposição dos materiais junto ao solo. Desta forma, são constituídos de polímero e processados por injeção para fornecer boa estabilidade dimensional e garantir a uniformidade do deslocamento dos materiais ao longo do trajeto no interior da peça.

O polietileno de alta densidade (PEAD-V), usado neste trabalho, é um dos polímeros mais empregados em semeadoras-adubadoras. O material tem como principais vantagens à boa resistência mecânica aliada a índices de elevados de densidade, dureza e rigidez. Em sua formulação possui adição de compostos Anti-UV, resultando em ação protetora aos efeitos da radiação ultravioleta. A seleção do PEAD dar-se-á também em função de sua boa adequação aos problemas decorrentes das intempéries normalmente sofridos pelos equipamentos e ao custo relativamente reduzido frente a outros polímeros de engenharia.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados durante o desenvolvimento desta pesquisa, bem como as condições de processamento dos corpos de prova, métodos de caracterização e ensaios realizados estão descritos neste capítulo.

5.1 Materiais

Para a realização do trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Polietileno de alta densidade virgem fabricado pela Braskem™ (PEAD-V);
- Polietileno de alta densidade verde fabricado pela Braskem™ a partir de cana-de-açúcar (PEAD-Ve);
- Polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R).

5.1.1 Polietileno de alta densidade virgem (PEAD-V)

O PEAD-V empregado é o polietileno de alta densidade PEAD-HC7260LS-L. Possui densidade, dureza e rigidez elevado. Este polímero é aditivado contra a ação da radiação ultravioleta. Os dados fornecidos pela Braskem™ indicam índice de fluidez de 7,2 g/10 min. e densidade de 0,959 g/cm³.

Figura 21 – PEAD-V utilizado no estudo



Fonte: próprio autor

5.1.2 Polietileno de alta densidade proveniente de fontes renováveis (PEAD-Ve)

O PEAD-Ve utilizado é o polietileno de alta densidade PEAD-SHC7260. Os dados fornecidos pela Braskem™ indicam índice de fluidez de 7,2 g/10 min. e densidade de 0,959 g/cm³, ou seja, propriedades idênticas ao polietileno de alta densidade virgem.

Figura 22 – PEAD-Ve utilizado no estudo



Fonte: próprio autor

5.1.3 Polietileno de alta densidade reciclado (PEAD-R)

O polietileno de alta densidade reciclado empregado na pesquisa foi obtido através da reciclagem tipo primário, ou seja, o material reciclado teve seu aproveitamento a partir da conversão dos resíduos poliméricos industriais, através do método de processamento padrão. Sendo assim, o polietileno de alta densidade reciclado teve sua origem de um polímero similar pós-processamento. Sendo assim, seu índice de fluidez de 7,2 g/10min similar ao polietileno virgem.

5.2 Obtenção das blendas poliméricas

Para o estudo das propriedades das blendas de PEAD-V com interações com PEAD-R e biopolímero PEAD-Ve, em diferentes proporções, foram selecionadas 12 (doze) diferentes composições. A tabela 9 mostra as diferentes blendas e suas respectivas composições.

Tabela 9 – Composição das blendas poliméricas

| Grupo | Componentes | Composição |
|-------------------|-------------|--------------------------|
| Grupo A Puros | Amostra 1 | 100% PEAD-V puro |
| | Amostra 2 | 100% PEAD-Ve puro |
| | Amostra 3 | 100% PEAD-R puro |
| Grupo B V + Ve | Blenda 4 | 75% PEAD-V + 25% PEAD-Ve |
| | Blenda 5 | 50% PEAD-V + 50% PEAD-Ve |
| | Blenda 6 | 25% PEAD-V + 75% PEAD-Ve |
| Grupo C V + R | Blenda 7 | 75% PEAD-V + 25% PEAD-R |
| | Blenda 8 | 50% PEAD-V + 50% PEAD-R |
| | Blenda 9 | 25% PEAD-V + 75% PEAD-R |
| Grupo D Ve + R | Blenda 10 | 75% PEAD-Ve + 25% PEAD-R |
| | Blenda 11 | 50% PEAD-Ve + 50% PEAD-R |
| | Blenda 12 | 25% PEAD-Ve + 75% PEAD-R |

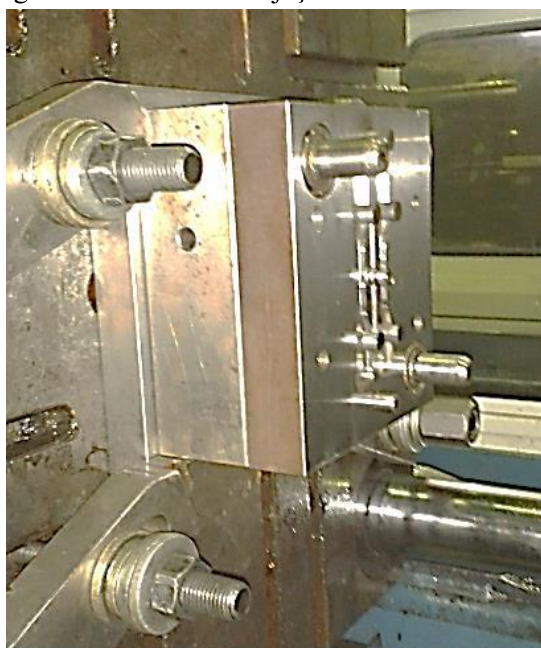
Fonte: próprio autor

A seleção das porcentagens dos materiais adotados (25%, 50% e 75%) obedece ao critério de participação na mistura, ou seja, analisar a pouca participação na mistura (25 e 75%) e analisar a mistura completa (50%).

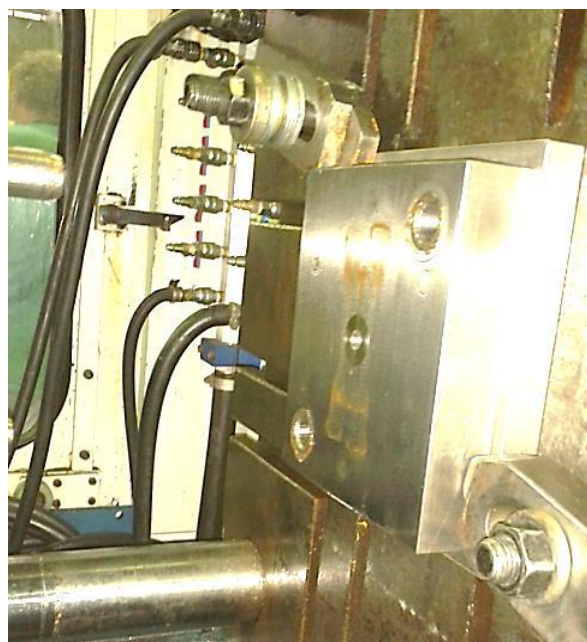
A seleção das composições foi obtida através da pesagem de uma quantidade suficiente da amostra com o emprego de balança digital de precisão e posterior mistura e aquecimento em estufa (sob temperatura de 60°C). As misturas foram realizadas a partir dos materiais virgens e materiais reciclados, respeitando-se as respectivas porcentagens, valendo-se que os materiais reciclados já estavam em forma granular intermediária, ou seja, os materiais reciclados passaram pelo processamento de moagem, derretimento, corte e granulação (processamento de reciclagem realizado por empresa tercerizada).

Foram confeccionados corpos de prova tipo gravata conforme a norma ASTM D638, em uma injetora Romi P220. As condições de injeção determinadas como ideais para os polietilenos de alta densidade foram: temperatura de fusão da amostra de 150 °C por 5 minutos, temperatura do molde de corpos de prova de 30°C, pressão de injeção de 200 bar por 5 segundos e pressão pós-injeção de 130 bar com tempo de recalque de 3 segundos. A Figura 23 apresenta o molde de injeção confeccionado para a injeção de corpo de prova tipo gravata, com duas cavidades. Esse molde de injeção foi projetado e construído especialmente para a realização desse trabalho.

Figura 23 – Molde de injeção



a) Molde parte móvel com cavidades



b) Molde parte fixa plana

Fonte: próprio autor

Foi realizada a injeção de 15 (quinze) corpos de prova para cada composição. Após inspeção visual, foram selecionados 06 (seis) corpos de prova para o ensaios mecânicos, 03 (três) corpos de prova para o ensaio térmico DSC e 03 (três) corpos de prova para o ensaio térmico TGA.

Figura 24 – Corpos de prova injetados



Fonte: próprio autor.

5.3 Ensaio Mecânicos

Os polímeros de engenharia são materiais relativamente duros e tenazes e que podem trabalhar em altas temperaturas. Sabe-se da diversificada gama de opções de estruturas básicas de plásticos, e que as modificações por cargas, plastificantes, retardantes de chama influenciam diretamente as propriedades mecânicas. Por isso, cada vez mais, os ensaios mecânicos, como o de tração, são necessários para uma avaliação simples e uniforme, lembrando que o comportamento dos polímeros muda com as condições de ensaio e, em algumas vezes, até mesmo com o histórico da amostra, segundo Strong (2000).

5.3.1. Ensaio de resistência à tração

O ensaio de resistência à tração é um dos ensaios mais comuns a serem realizados em polímeros, principalmente por utilizar muitos dos parâmetros usados para os metais (Callister, 2012). Através deste ensaio, é possível obter um gráfico com o comportamento tensão-deformação dos materiais poliméricos.

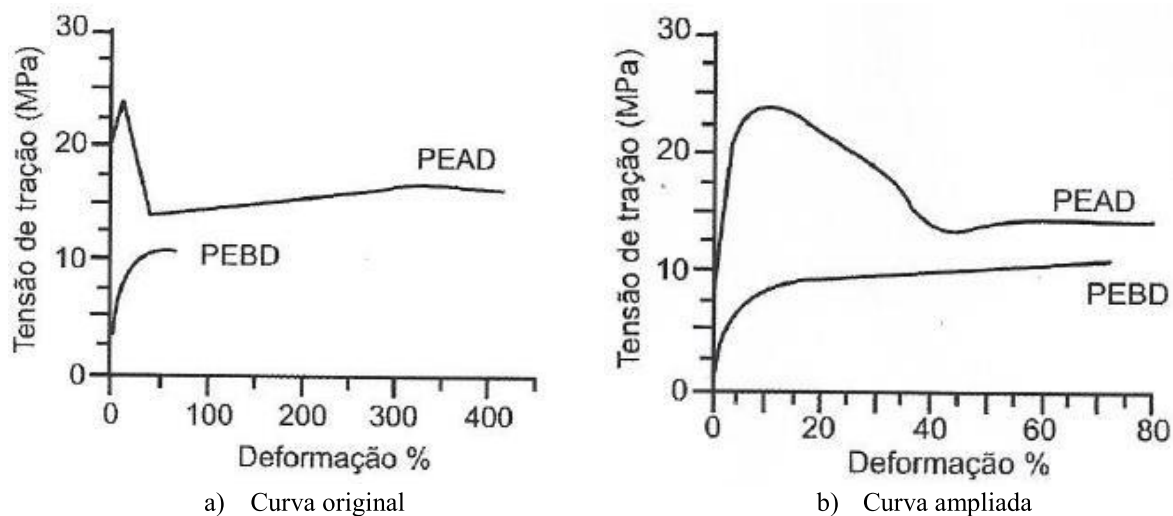
Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universais Instron na UFRGS, de acordo com o Método Padronizado para Ensaio das Propriedades em Tração dos Plásticos (Norma ASTM D638/98). As amostras foram dimensionadas de acordo com o teste a ser realizado. Foram realizados pelo menos três ensaios para cada condição estudada.

Neste trabalho, o ensaio de resistência à tração foi realizado em duas etapas, a primeira, metade dos corpos de prova são submetidos a uma velocidade de deslocamento de 5 mm/min, para a medição do módulo de elasticidade. Já na segunda etapa, os outros corpos de prova são submetidos a uma velocidade de deslocamento de 50 mm/min, determinando assim a tensão e a deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura e alongamento na ruptura.

Canevarolo Jr. (2007) afirma que a maneira prática e simples para identificar e classificar os polímeros é a partir da curva tensão x deformação, distinguindo-se inicialmente o comportamento como frágil ou dúctil.

Na Figura 25, é apresentada a curva típica do ensaio de tração, curva tensão x deformação, e apontando comportamentos diferentes para os seguintes materiais: PEAD (polietileno de alta densidade) e PEBD (polietileno de baixa densidade):

Figura 25 – Curva esperada tensão x deformação



Fonte: adaptado de Canevarolo Jr. (2007)

5.4 Ensaios Térmicos

A análise térmica é o conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

5.4.1 TGA – Análise Termogravimétrica

Esta técnica de análise térmica traz informações sobre a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura em atmosfera inerte ou oxidante, Neto (1999).

A TGA, para Mothé (2009) é o estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

A respectiva amostra é progressivamente aquecida e a alteração de sua massa é anotada. A perda da massa ao longo de intervalos de temperatura específicos fornece uma

indicação da composição da amostra, bem como indicações da estabilidade térmica, associada à decomposição dos componentes.

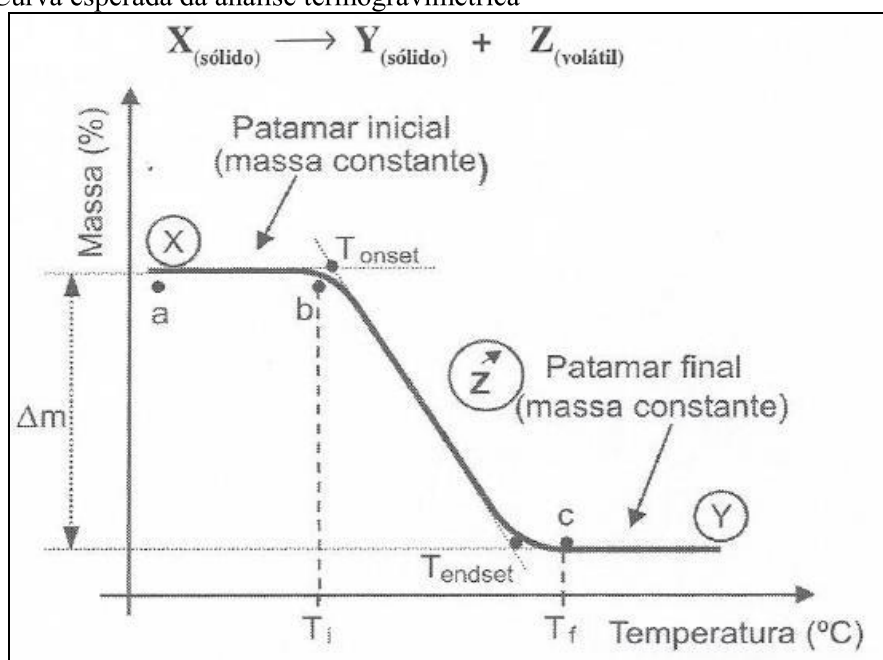
Neste trabalho, a utilização deste ensaio objetiva-se para a caracterização do perfil de degradação dos polímeros, principalmente, porque a exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais.

As medidas de TGA foram realizadas na UFRGS em um equipamento TGA Q5000 IR, produzido pela TA Instruments; o gás utilizado foi o nitrogênio ultrapuro com vazão de gás de 25 ml/min. em panelinha de platina HT.

Foram utilizadas para as análises em torno de 5,0 g de cada amostra e submetidas à variação de temperatura na seguinte faixa: temperatura ambiente até 600 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

A curva na Figura 26 é um exemplo genérico da curva esperada através da aplicação do ensaio térmico. A respectiva curva tem como objetivo principal a demonstração da perda percentual da massa da amostra em razão do aumento da temperatura.

Figura 26 – Curva esperada da análise termogravimétrica



Fonte: Canevarolo Jr (2007).

A curva esperada TGA de uma reação de decomposição térmica, conforme Canevarolo Jr. (2007) afirma, é composta por um sólido inicial (X) que é decomposto sob

uma variação de temperatura (ΔT), ao fim a massa constante final é representada por (Y). As temperaturas são representadas por (T_i) temperatura inicial e (T_f) temperatura final.

5.4.2 DSC – Calorimetria exploratória diferencial

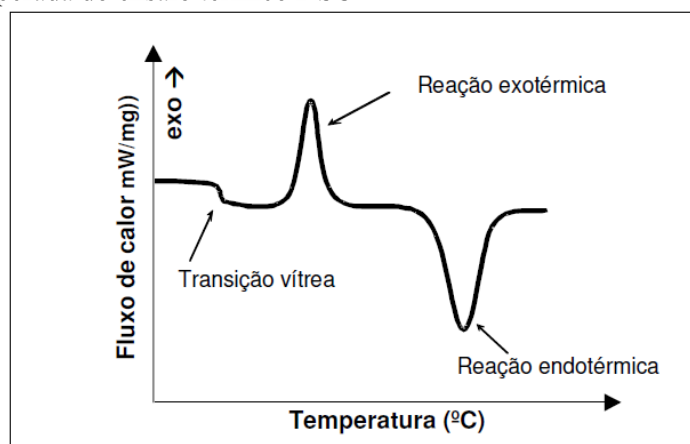
O ensaio DSC é a técnica que mede temperatura e fluxo de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo em uma atmosfera controlada. No caso dos polímeros, este método é importante para a medida de T_g , detectando a medida de calor absorvido por uma amostra quando a mesma ultrapassa sua temperatura de transição vítrea (Strong, 2000).

Canevaloro Jr. (2007) ainda subdivide o termo *calorimetria exploratória diferencial* (DSC) em duas classes devido aos instrumentos com configurações diferenciadas, assim, os dois grandes grupos são: *DSC de fluxo de calor* e *DSC de compensação de potência*.

A Figura 27 é a exemplificação da curva esperada fornecida a partir da realização do ensaio térmico DSC. A respectiva curva tem como objetivo ilustrar o fluxo de calor em função da temperatura.

As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia - endotérmica ou exotérmica - e dão origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base (Tentardini, 2012).

Figura 27 – Curva esperada do ensaio térmico DSC

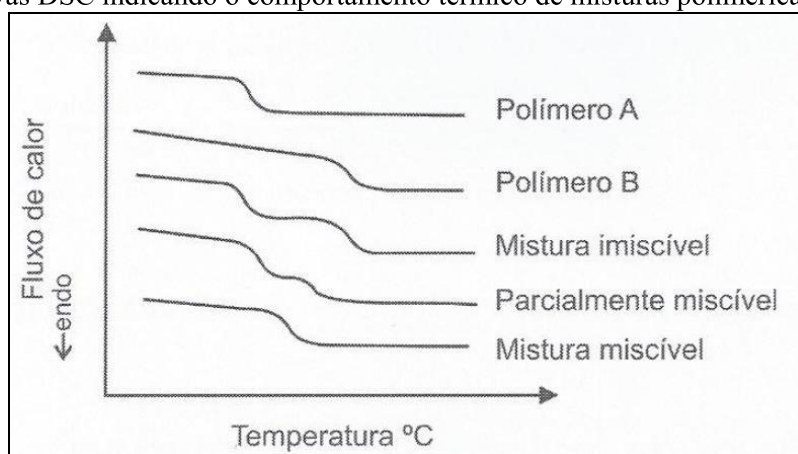


Fonte: site (<http://www.perkinelmer.com>)

Uma das informações mais estudadas neste ensaio é a temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que Canevarolo Jr. (2007), afirma que a determinação desta têm inúmeras aplicações no estudo e caracterização de amostras poliméricas. Permitindo, por exemplo, identificar amostras desconhecidas e estimar a interação polímero-polímero em certas misturas.

As curvas demonstradas na Figura 28 demonstram que a temperatura de transição vítrea (T_g) de uma mistura perfeitamente miscível, A e B, é intermediária à (T_g) dos mesmos polímeros isolados, Canevarolo Jr. (2007).

Figura 28 – Curvas DSC indicando o comportamento térmico de misturas poliméricas



Fonte: Canevarolo Jr.(2007).

Nos ensaios realizados neste trabalho, as análises foram realizadas na UFRGS em um equipamento TA Instruments, modelo Q20, gás utilizado foi o nitrogênio ultrapuro com vazão de gás de 50 ml/min. em panelinha TZero hermética, sendo colocado nesta 3mg de material testado, em uma faixa de temperatura (25°C - 280°C) e 02 varreduras.

5.5 Equipamentos para injeção dos corpos de prova

O equipamento utilizado para a injeção dos corpos-de-prova de todos os testes é uma Injetora Romi P220 alocada na empresa estudada.

Os parâmetros utilizados no processo de injeção dos corpos-de-prova que serão usados nos ensaios seguem os padrões da Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de injeção

| Parâmetro | Unidade |
|--------------------|---------------|
| Injeção | 60 bar |
| Recalque | 40 bar |
| Contrapressão | 30 bar |
| Descompressão | 50 bar |
| Resfriamento | 15 segundos |
| Injeção | 0,75 segundos |
| Temperatura Bico | 210 °C |
| Temperatura Zona 2 | 220 °C |
| Temperatura Zona 3 | 210 °C |
| Temperatura Zona 4 | 190 °C |
| Temperatura Zona 5 | 190 °C |
| Temperatura Molde | 30 °C |

Fonte: próprio autor

5.6 Tratamentos estatísticos dos resultados

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração realizada foram submetidos à análise ANOVA e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os tratamentos estatísticos foram realizados a partir de software específico, no qual aponta:

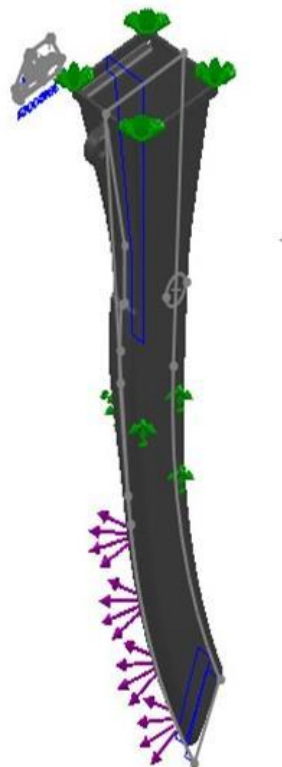
5.7 Simulação computacional de peças fabricadas

Os resultados dos ensaios mecânicos das diversas condições em estudo devem servir de parâmetro para o projetista fazer o dimensionamento dos componentes dentro de padrões de qualidade e confiabilidade necessários para a indústria de máquinas e implementos agrícolas. Entretanto, essa tarefa não tem um método definitivo. As simulações

computacionais através de software como o Ansys aplicam-se com bastante proximidade ao projeto de componentes metálicos. Desse modo, foi escolhida uma peça integrante de uma máquina agrícola como estudo de caso. Essa peça foi submetida à análise computacional. Para componentes fabricados com materiais poliméricos, com comportamento visco-elástico, optou-se por uma simulação com o software SolidWorks, 2012. O principal objetivo dessa simulação é apontar um método, onde os resultados obtidos possam ser aproveitados no projeto de componentes. Essa simulação considera a peça constituída de PEAD.

Para a avaliação do uso das outras blendas comparam-se os resultados dos ensaios mecânicos com os limites obtidos na análise computacional. A Figura 29 mostra a geometria da peça escolhida como os pontos de fixação, planos de aplicação de tensão e direcionamento da deformação.

Figura 29 – Geometria da peça escolhida



Fonte: próprio autor

5.8 Análise dimensional de peças fabricadas

Os dados obtidos nos ensaios mecânicos, mesmo quando submetidos a métodos computacionais como descritos no item anterior, deixam algumas dúvidas em relação à qualidade dos produtos obtidos a partir da utilização das diversas blendas estudadas nesse trabalho. Assim, foram fabricadas peças industriais, utilizados as diversas blendas em estudo. Essas peças foram submetidas à análise dimensional em uma máquina de medição tridimensional Zeiss Prismo com precisão de 0,002 mm como indica a Figura 30.

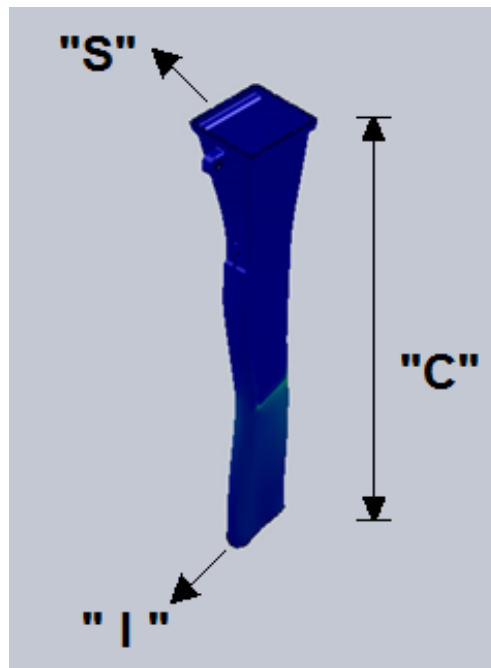
Figura 300 – Análise dimensional em equipamento de medição tridimensional Zeiss Prismo



Fonte: próprio autor

A respectiva análise dimensional seguiu os seguintes parâmetros dimensionais: comprimento (“C”); espessura da seção superior (“S”); espessura da seção inferior (“I”).

Figura 31 – Parâmetros da análise dimensional



Fonte: próprio autor

Além da análise dimensional, as mesmas peças foram submetidas à medição de rugosidade com auxílio de um rugosímetro Mitutoyo portátil Surfes 211, como mostra a Figura 32.

Figura 31 – Medição de rugosidade



Fonte: próprio autor

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Ensaio mecânico de resistência à tração

As propriedades mecânicas dos polímeros, segundo Canevarolo (2007), são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molar, pela presença de ramificações e de ligações cruzadas, do grau de cristalinidade, presença de plastificantes, cargas, aditivos, orientação molecular e outros aspectos relacionados à história térmica da amostra em particular. Vale ressaltar que é imprescindível, que o polímero apresente um desempenho mecânico satisfatório durante a vida útil projetada para uma determinada aplicação.

Canevarolo (2007) afirma que os materiais poliméricos apresentam comportamento visco-elástico, fato que torna o seu comportamento mecânico complexo. As propriedades em tensão são influenciadas pela forma como são preparados os corpos de prova, velocidade de tração empregada e pelas condições ambientais nas quais os corpos de prova foram condicionados e ensaiados.

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração realizados foram submetidos à análise ANOVA e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os principais dados obtidos através do ensaio são:

a) Tensão de tração nominal (σ_t):

É a razão entre a carga ou força de tração (F) e a área da seção transversal inicial do corpo de prova (A_0). Deve ser expressa em MPa.

$$\sigma_t = F / A_0$$

b) Deformação de tração (ε_t):

É a razão entre a variação do incremento da distância entre marcas (ΔL) e comprimento original entre marcas (L_0).

$$\varepsilon_t = \Delta L / L_0 \times 100$$

c) Limite de resistência à tração nominal:

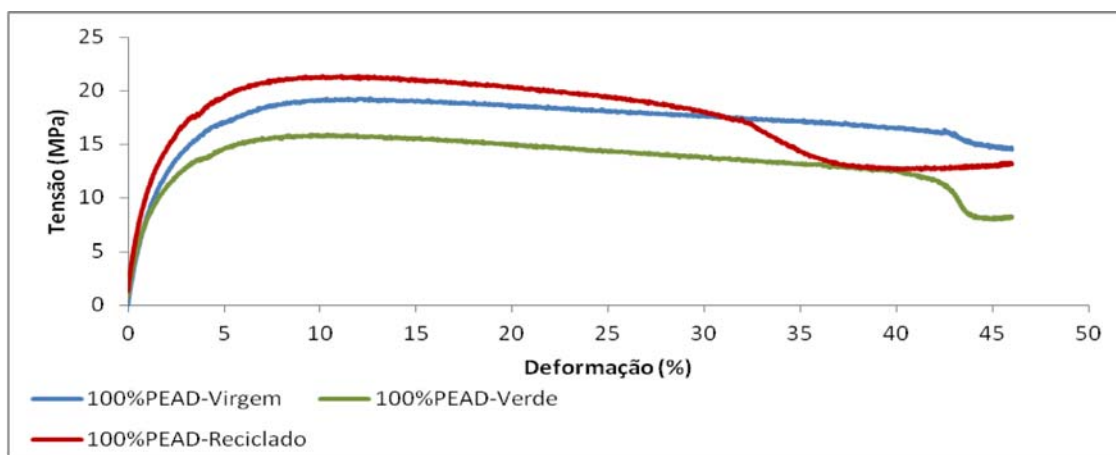
É a máxima tensão sob tração (nominal) sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio de tração. Quando a tensão máxima ocorre no ponto de escoamento, a resistência à tração é chamada de limite de resistência à tração no escoamento (LE). Quando a tensão máxima ocorre na ruptura, a resistência é chamada de limite de resistência à tração na ruptura (LR). São normalmente expressados em MPa.

6.1.1 Ensaio mecânico de resistência à tração dos materiais poliméricos puros

A Figura 33 apresenta o gráfico tensão versus deformação dos polímeros puros (Grupo A), sendo estes: 100% PEAD-V, 100% PEAD-R e 100% PEAD-Ve. É possível notar a presença da região do módulo elástico, da deformação máxima e da tensão obtida pelo corpo de prova antes de sua ruptura. Porém, observa-se que o material PEAD-R alcançou os mais elevados índices de tensão máxima.

A elevação dos níveis de tensão máxima, segundo Canevarolo Jr. (2007) pode ser justificada pelo comportamento de deformação do PEAD-R, no qual sua deformação é irreversível, como também a movimentos de deslizamento das novas cadeias carbônicas formadas.

Figura 32 – Comportamento dos corpos de prova compostos por materiais puros durante ensaio de resistência à tração



Fonte: próprio autor

O decaimento da curva na parte final do ensaio é justificado pelo momento em que é atingida a carga máxima suportada pelo material e início do fenômeno da estrição ou da diminuição da seção do corpo de prova. No caso de materiais com maior ductilidade, estes apresentam curvas tensão versus deformação com comportamento bastante diferenciado, principalmente na parte final.

A tabela 11 traz os valores médios dos seguintes parâmetros: limite de resistência à tração na ruptura (LR), limite de escoamento (LE) e alongamento (ELu) dos corpos de prova PEAD-V, PEAD-R e PEAD-Ve. Observa-se que ocorreu uma diferença significativa entre os valores médios destas três propriedades mecânicas. Entretanto a análise estatística não mostra diferenças significativas entre elas. A única diferença significativa é o limite de escoamento entre o PEAD-Ve e o PEAD-R. Isto indica que na reciclagem houve degradação do PEAD. Estas alterações ocorrem em virtude dos materiais reciclados sofrerem variações nas cadeias moleculares durante os vários ciclos térmicos sofridos pela matéria-prima.

Tabela 11 – Resultados do ensaio de resistência à tração em materiais poliméricos puros

| Formulação | Limite na ruptura (LR) (MPa) | Limite de escoamento (LE) (MPa) | Alongamento (ELu) (%) |
|---------------------|---|--|----------------------------------|
| 100% PEAD-Virgem | 19,34 bc | 13,8 bc | 46,52 d |
| 100% PEAD-"Verde" | 15,46 ab | 12,96 c | 45,99 d |
| 100% PEAD-Reciclado | 21,37 bc | 14,59 b | 47,02 cd |

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,5$).

As respectivas impurezas presentes no PEAD-R fornecem defeitos trazendo uma grande influência na tensão até a ruptura. Portanto os defeitos foram determinantes na deformação.

Oliveira (2006), detectou uma diminuição da deformação na ruptura do corpo de prova de peças recicladas de polipropileno para a indústria automotiva. Esta alteração é em virtude

do aumento da porcentagem de reciclado. Essa menor deformação acarreta em um aumento do módulo elástico dos materiais, ou seja, este se torna mais rígido.

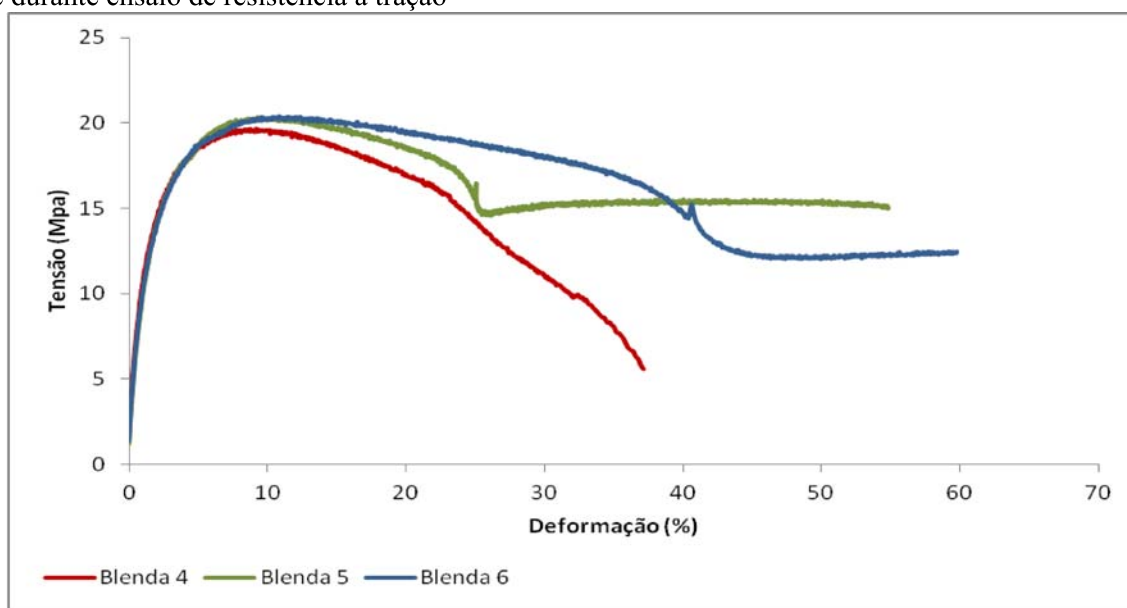
Por outro lado, Candian et al. (2009) detectou que o PEAD-R possui um comportamento dúctil, devido aos valores elevados de deformação e/ou alongamento até a ruptura dos corpos de prova. A estrição inicia-se quando é atingida a tensão máxima, e prolonga-se por toda a extensão do corpo de prova.

Contrariando-se, Agnelli (2005) afirma que no PEAD, geralmente a tensão na ruptura é superior à tensão no escoamento, proveniente de uma orientação molecular intensa.

6.1.2 Ensaio Mecânico de Resistência à Tração das blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve

A Figura 34 traz o gráfico tensão versus deformação de blendas formadas por PEAD-Virgem com adição de diferentes teores de PEAD-Verde (25%, 50% e 75%), respectivamente Blendas 4, 5 e 6. Pode-se notar um aumento no alongamento na ruptura, porém níveis de tensão muito próximos entre as composições analisadas.

Figura 33 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-Ve durante ensaio de resistência à tração



Fonte: próprio autor

A Tabela 12 apresenta os valores médios dos seguintes parâmetros: limite de resistência à tração na ruptura (LR), limite de resistência à tração no escoamento (LE) e Alongamento (ELu) dos corpos de prova PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-Ve (25%, 50% e 75%).

Tabela 12 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve

| Formulação | Limite de Resistência Tração (LRT) (MPa) | Limite de escoamento (LE) (MPa) | Alongamento (ELu) (%) |
|-------------------|---|--|------------------------------|
| 100% Virgem | 19,34 bc | 13,80 bc | 46,52 d |
| Blenda 4 | 19,13 abc | 13,80 abc | 45,63 d |
| Blenda 5 | 19,79 abc | 13,98 abc | 54,01 d |
| Blenda 6 | 20,63 ab | 14,48 ab | 60,55 cd |
| 100% “Verde” | 21,37 bc | 14,59 b | 47,02 cd |

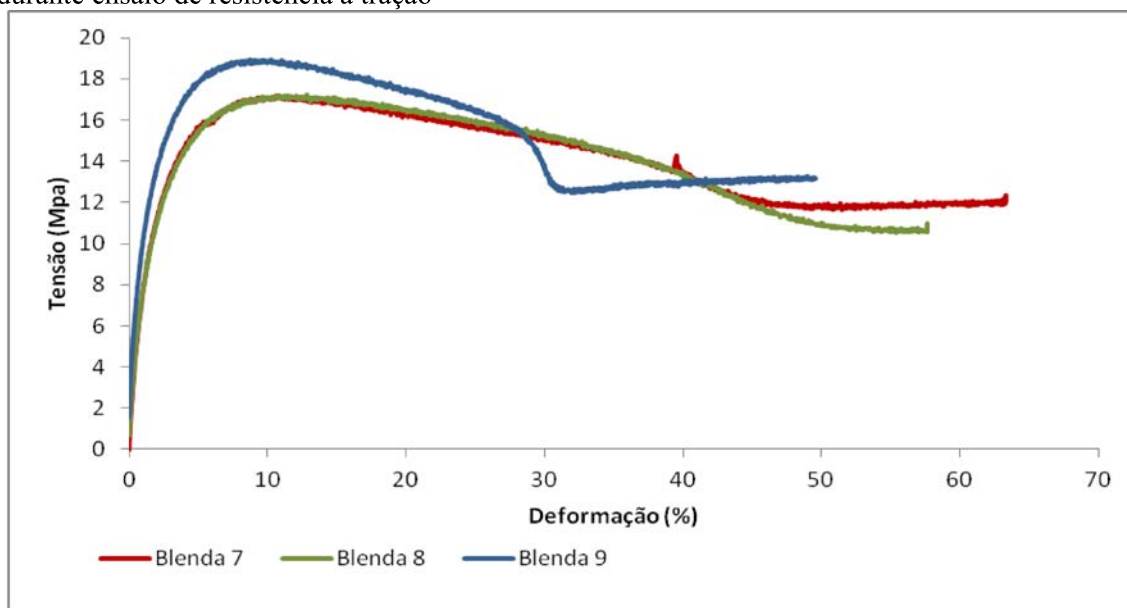
Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,5$).

Analisando os resultados, observa-se que houve um aumento da tensão máxima, limite de escoamento e alongamento na ruptura em relação ao PEAD-V. Estes aumentos acontecem proporcionalmente em razão que a adição de PEAD-Ve e talvez pode-se justificar por se tratar de um material em período de teste, garantindo um número reduzido de impurezas. Vale ressaltar que, estatisticamente os respectivos valores não apresentam diferenciação.

6.1.3 Ensaio Mecânico de Resistência a Tração das blendas formadas por PEAD-Virgem com adição de PEAD-Reciclado

A Figura 35 apresenta o gráfico tensão versus deformação de blendas formadas por PEAD-V com adição de diferentes teores de PEAD-R (25%, 50% e 75%), respectivamente blendas 7, 8 e 9. Neste ensaio é possível notar a presença de distintos percentuais de alongamento na ruptura e elevada tensão máxima para as respectivas variações dos teores de PEAD-V adicionados ao PEAD-R, principalmente na composição (25%PEAD-Ve/75%PEAD-Re).

Figura 34 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-R durante ensaio de resistência à tração



Fonte: próprio autor

A tabela 13 traz os valores médios dos seguintes parâmetros: limite de resistência à tração na ruptura (LR), limite de resistência à tração no escoamento (LE) e Alongamento (ELu) dos corpos de prova PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-R (25%, 50% e 75%). Os resultados obtidos sugerem que, o aumento da incorporação de material reciclado à ao material virgem, incide na tendência de aumentar o alongamento. Ou seja, a adição de material reciclado torna a composição mais dúctil.

Tabela 13 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-V e PEAD-R

| Formulação | Limite de Resistência Tração (LRT) (MPa) | Limite de escoamento (LE) (MPa) | Alongamento (ELu) (%) |
|--------------------------|---|--|------------------------------|
| 100% Virgem | 19,34 bc | 13,80 bc | 46,52 d |
| 75% Virgem/25% Reciclado | 17,98 cd | 13,45 ab | 63,99 a |
| 50% Virgem/50% Reciclado | 17,09 ab | 13,17 ab | 58,37 ab |
| 25% Virgem/75% Reciclado | 19,00 cd | 13,96 ab | 49,68 bc |
| 100% Reciclado | 21,37 bc | 14,59 b | 47,02 cd |

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,5$).

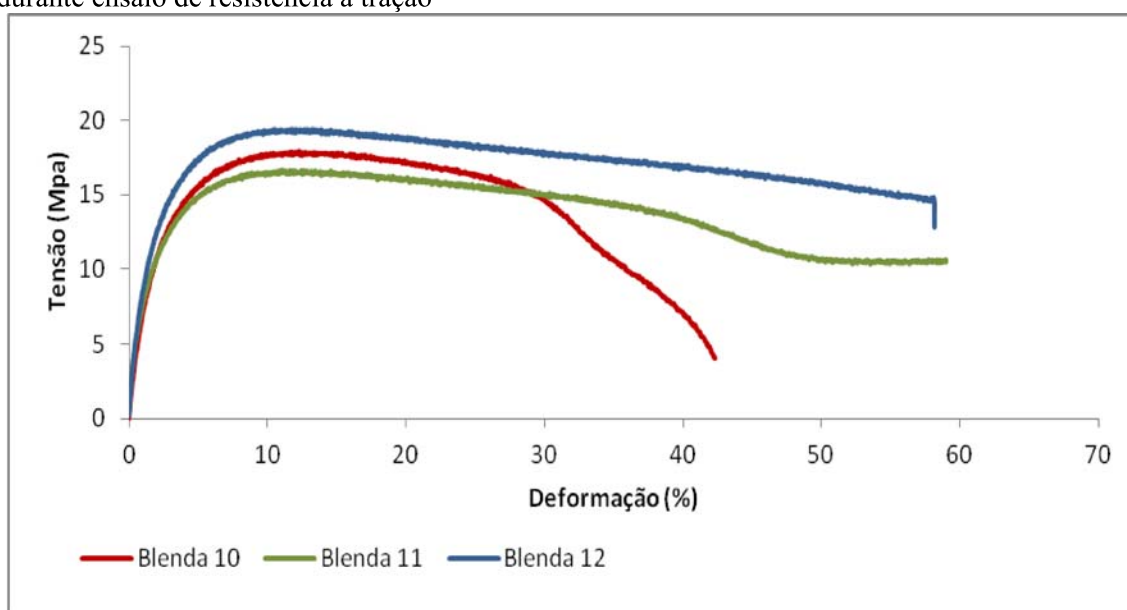
Comportamento este também é justificado por Cruz et al (2007), que conclui que a incorporação de material reciclado ao material virgem PEAD, promove uma redução na massa molar das blendas em questão e um aumento na distribuição desta massa molar, apresentando-se assim, menor acúmulo de tensões e é mais facilmente deformado.

Cruz et al. (2008) realizaram uma avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado, onde os resultados encontrados também detectaram que a adição de material reciclado à matriz virgem fornece uma tendência de modificar algumas propriedades dos materiais puros.

6.1.4 Ensaio Mecânico de Resistência a Tração das blendas formadas por PEAD-Verde com adição de PEAD-Reciclado

A Figura 36 apresenta o gráfico tensão versus deformação de blendas formadas por PEAD-Ve com adição de diferentes teores de PEAD-R (25%, 50% e 75%). É possível notar a presença de distintos percentuais de alongamento na ruptura e elevada tensão máxima bem distinta para as respectivas variações dos teores de PEAD-Reciclado, principalmente na composição (50%PEAD-Verde/50%PEAD-Reciclado).

Figura 35 – Comportamento dos corpos de prova de PEAD-V adicionados diferentes teores de PEAD-R durante ensaio de resistência à tração



Fonte: próprio autor

A Tabela 14 traz os valores médios dos seguintes parâmetros: limite de resistência à tração na ruptura (LR), limite de resistência à tração no escoamento (LE) e Alongamento (ELu) dos corpos de prova PEAD-Verde adicionados diferentes teores de PEAD-Reciclado (25%, 50% e 75%).

Tabela 14 – Resultados do ensaio de tração em blendas de PEAD-Ve PEAD-R

| Formulação | Limite de Resistência Tração (LRT) (MPa) | Limite de escoamento (LE) (MPa) | Alongamento (ELu) (%) |
|----------------------------|---|--|--------------------------------------|
| 100% “Verde” | 15,46 ab | 12,96 c | 45,99 d |
| 75% "Verde"/25% Reciclado | 16,78 bc | 13,23 bc | 54,94 ab |
| 50% "Verde /50% Reciclado | 18,02 cd | 13,05 bc | 52,49 ab |
| 25% "Verde" /75% Reciclado | 18,18 cd | 13,03 bc | 51,00 ab |
| 100% Reciclado | 21,37 bc | 14,59 b | 47,02 cd |

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,5$).

Analisando os resultados observa-se que houve um aumento do limite de resistência e limite de escoamento e redução de alongamento na ruptura em relação ao PEAD-Ve puro. Considerando a análise de variância, o PEAD-Ve com elevado teor de PEAD-R apresentou valores próximos aos valores encontrados nas outras composições.

Takatori et al(2014) avaliaram as dependências das propriedades dos materiais em vários tipos de peso molecular médio de um polietileno de alta densidade reciclado que foi obtido a partir de tampas de garrafas PET, e concluíram que estas propriedades do material HDPE/PEAD-R são semelhantes aos do HDPE/PEAD-V, com o peso molecular médio idêntico.

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração realizados foram submetidos à análise ANOVA e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro. Com base nos resultados apontados, observa-se a Tabela 15 que mostra um resumo de todos os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração.

Tabela 15 – Resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração

| Fatores | Variáveis | | | | | |
|--------------------------|-----------|-----|----------|-----|---------|----|
| | LRT (MPa) | | LE (MPa) | | ELu (%) | |
| 100% PEAD-V | 19,34 | bc | 13,80 | bc | 46,52 | d |
| 100% PEAD-Ve | 15,46 | ab | 12,96 | c | 45,99 | d |
| 100% PEAD-R | 21,37 | bc | 14,59 | b | 47,02 | cd |
| 75% PEAD-V + 25% PEAD-Ve | 19,13 | abc | 13,80 | abc | 45,63 | d |
| 50% PEAD-V + 50% PEAD-Ve | 19,79 | abc | 13,98 | abc | 54,01 | d |
| 25% PEAD-V + 75% PEAD-Ve | 20,63 | ab | 14,48 | ab | 60,55 | cd |
| 75% PEAD-V + 25% PEAD-R | 17,98 | cd | 13,45 | ab | 63,99 | a |
| 50% PEAD-V + 50% PEAD-R | 17,09 | ab | 13,17 | ab | 58,37 | ab |
| 25% PEAD-V + 75% PEAD-R | 19,00 | cd | 13,96 | ab | 49,68 | bc |
| 75% PEAD-Ve + 25% PEAD-R | 16,78 | bc | 13,23 | bc | 54,94 | ab |
| 50% PEAD-Ve + 50% PEAD-R | 18,02 | cd | 13,05 | bc | 52,49 | ab |
| 25% PEAD-Ve + 75% PEAD-R | 18,18 | cd | 13,03 | bc | 51,00 | ab |

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,5$).
Fonte: o autor

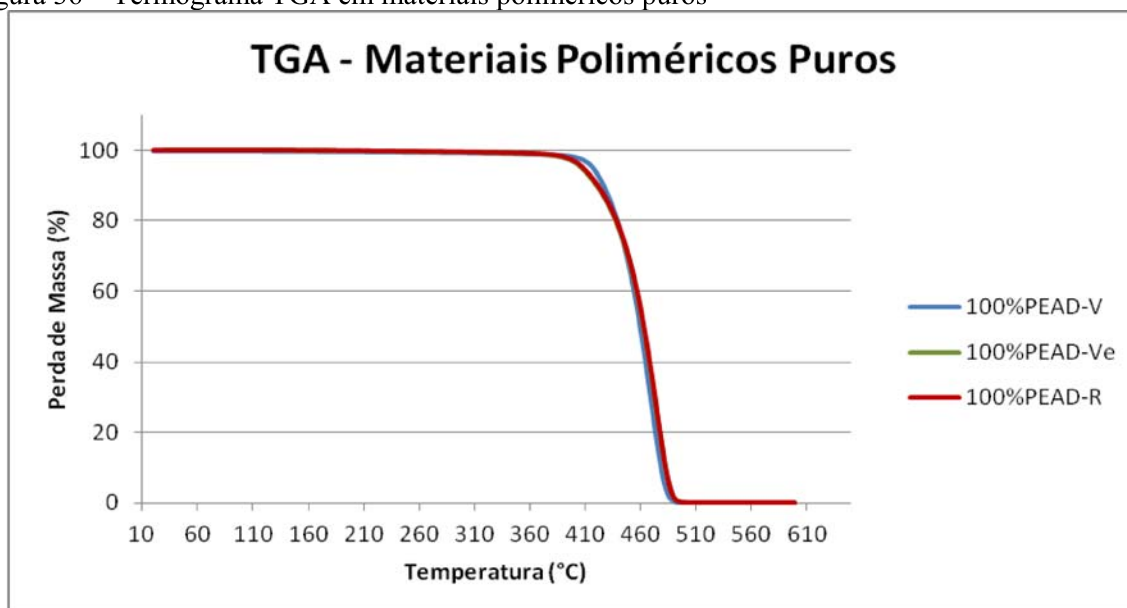
De maneira geral, os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração mostram valores muito próximos entre as diversas condições em estudo. Esses resultados são muito importantes, pois demonstram a viabilidade a utilização do PEAD-Ve e PEAD-R. No entanto, as pequenas variações observadas, especialmente nos valores do alongamento, não podem ser desprezadas, uma vez que provocarão ajustes no projeto dos componentes.

6.2 Ensaio térmico - TGA

6.2.1 Ensaio Térmico TGA nos materiais poliméricos puros

A Figura 37 apresenta a análise termogravimétrica dos polímeros puros, sendo estes: 100% PEAD-V, 100% PEAD-R e 100% PEAD-Ve. É possível notar uma pequena diferença na temperatura de decomposição, assim, o material puro 100% PEAD-V obteve uma razoável indicação de estabilidade térmica frente aos outros materiais analisados.

Figura 36 – Termograma TGA em materiais poliméricos puros

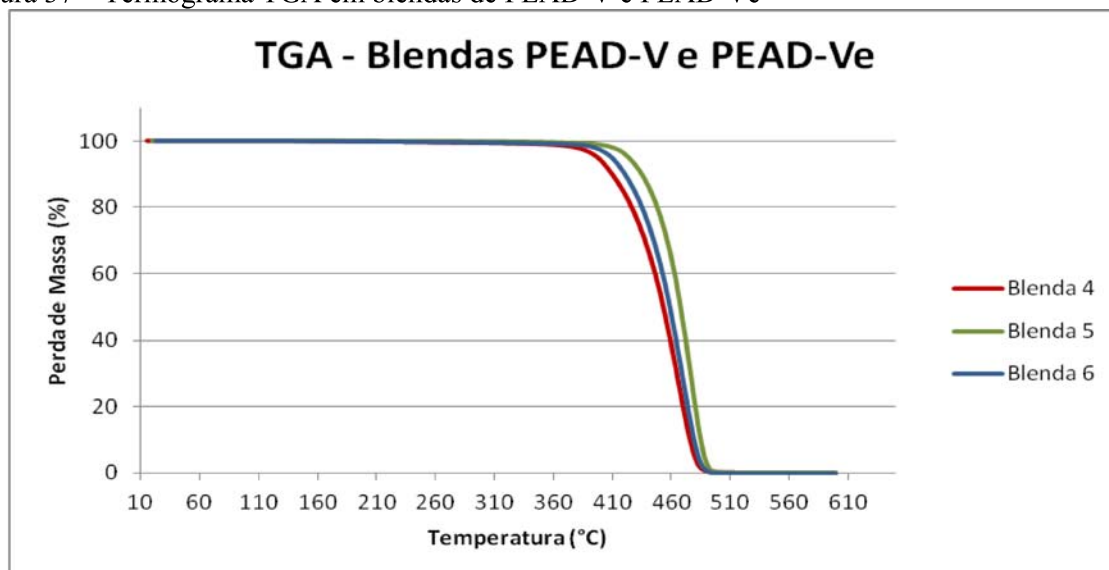


Fonte: o autor

6.2.2 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve

A Figura 38 traz a análise termogravimétrica das blendas formadas por PEAD-V com adição de diferentes teores de PEAD-Ve (25%, 50% e 75%). Pode-se notar que a composição 50% PEAD-V e 50% PEAD-Ve apresentou a melhor condição de estabilidade térmica das misturas.

Figura 37 – Termograma TGA em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve

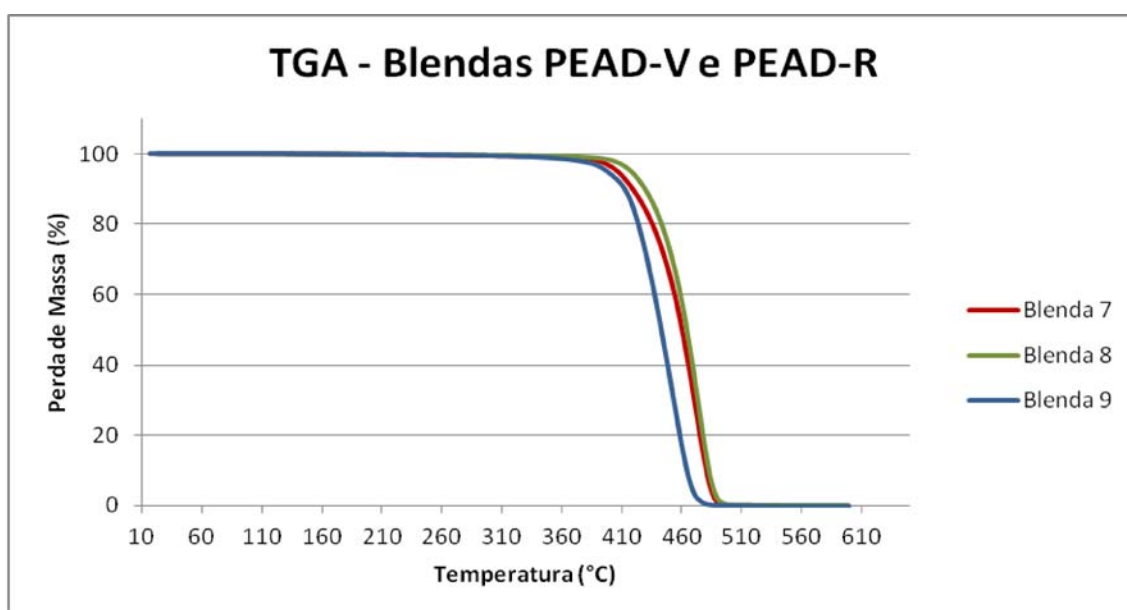


Fonte: o autor

6.2.3 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-R

A Figura 33 traz a análise termogravimétrica das blendas poliméricas formadas por PEAD-V com adição de diferentes teores de PEAD-R (25%, 50% e 75%). É possível notar que a mistura composta por 25%PEAD-V/75%PEAD-R apresenta a mais baixa estabilidade térmica do ensaio.

Figura 38 – Termograma TGA em blendas de PEAD-V e PEAD-R

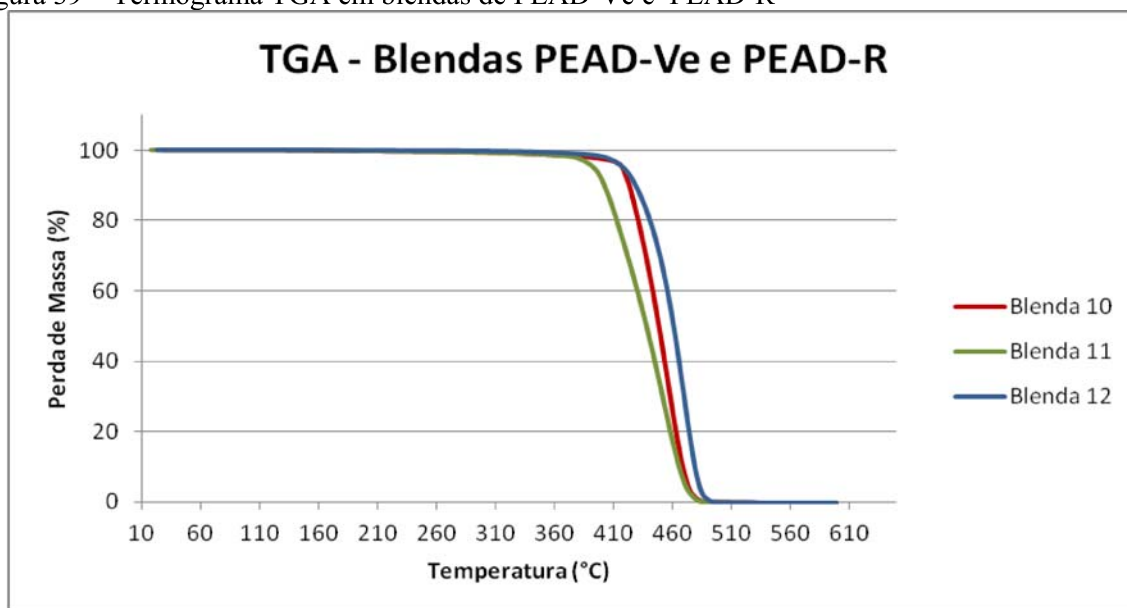


Fonte: o autor

6.2.4 Ensaio Térmico TGA em blendas formadas por PEAD-Ve com adição de PEAD-R

A Figura 40 mostra o termograma das blendas formadas por PEAD-Ve com adição de diferentes teores de PEAD-R (25%, 50% e 75%). Neste ensaio, contrariamente ao que se pugnava, as misturas compostas de 50%PEAD-Ve/50%PEAD-R foi a que demonstrou a menor estabilidade térmica comparada às outras composições.

Figura 39 – Termograma TGA em blendas de PEAD-Ve e PEAD-R



Fonte: o autor

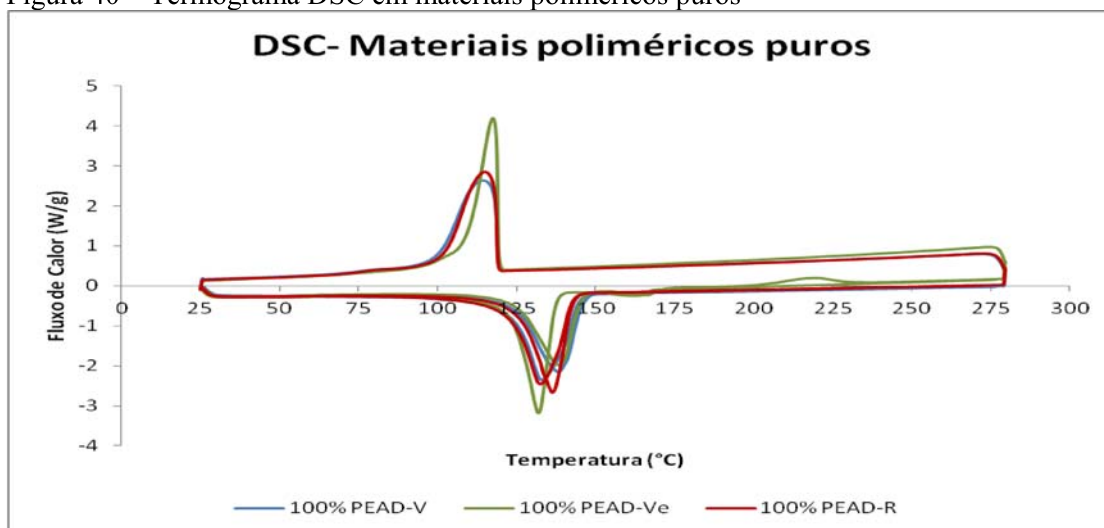
Finalmente, todas as análises térmicas apresentaram apenas um estágio de decomposição, como também, nenhuma análise apontou para resíduo de massa, justificando, que as diferenças de composições não foram significativas para o comportamento de estabilidade térmica, associadas à decomposição dos componentes.

6.3 Ensaio térmico - DSC

6.3.1 Ensaio Térmico DSC nos Materiais Poliméricos Puros

A Figura 41 exibe o gráfico do ensaio DSC em materiais poliméricos puros, e através da interpretação do mesmo, é possível detectar que o material PEAD-Ve apresentou seus picos exotérmico e endotérmico com elevados índices de fluxo de calor tanto na fase fusão da fase cristalina quanto na recristalização no resfriamento comparado aos outros materiais poliméricos virgens (PEAD-V). Pressupõe-se que esta situação seja justificada pelo alto nível de pureza do material PEAD-Ve, garantindo suas boas propriedades durante o processamento.

Figura 40 – Termograma DSC em materiais poliméricos puros

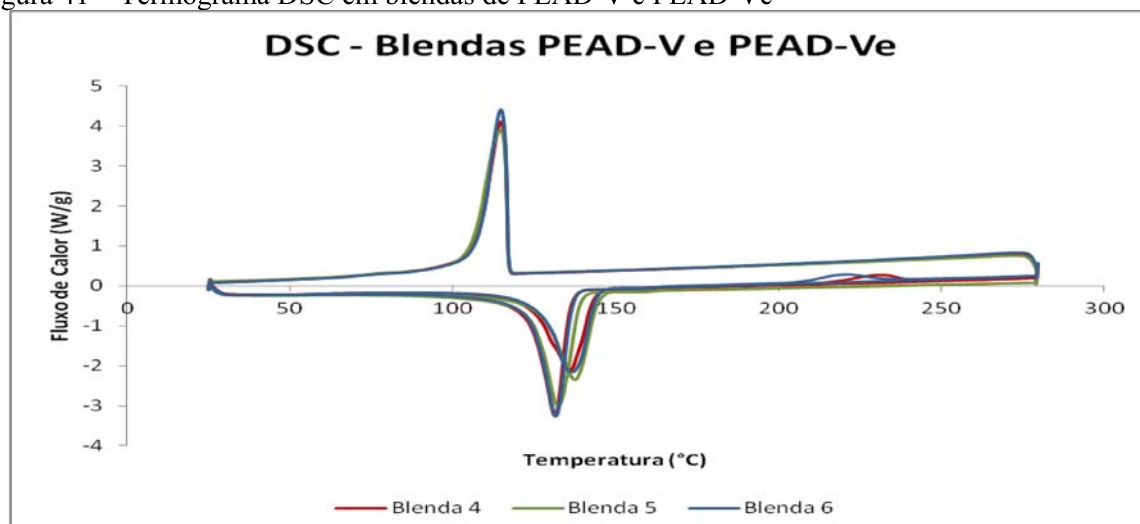


Fonte: o autor

6.3.2 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve

A Figura 42 apresenta o gráfico do ensaio DSC em blendas poliméricas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-Ve em diferentes porcentagens (25%, 50% e 75%). Na respectiva análise, detectou-se que o material composto por 25%PEAD-V/75%PEAD-Ve foi o que apresentou seus picos endotérmicos e exotérmicos com mais fluxo de calor envolvido, reafirmando-se que o alto nível de pureza do material PEAD-Ve, favorece suas boas propriedades durante o processamento.

Figura 41 – Termograma DSC em blendas de PEAD-V e PEAD-Ve

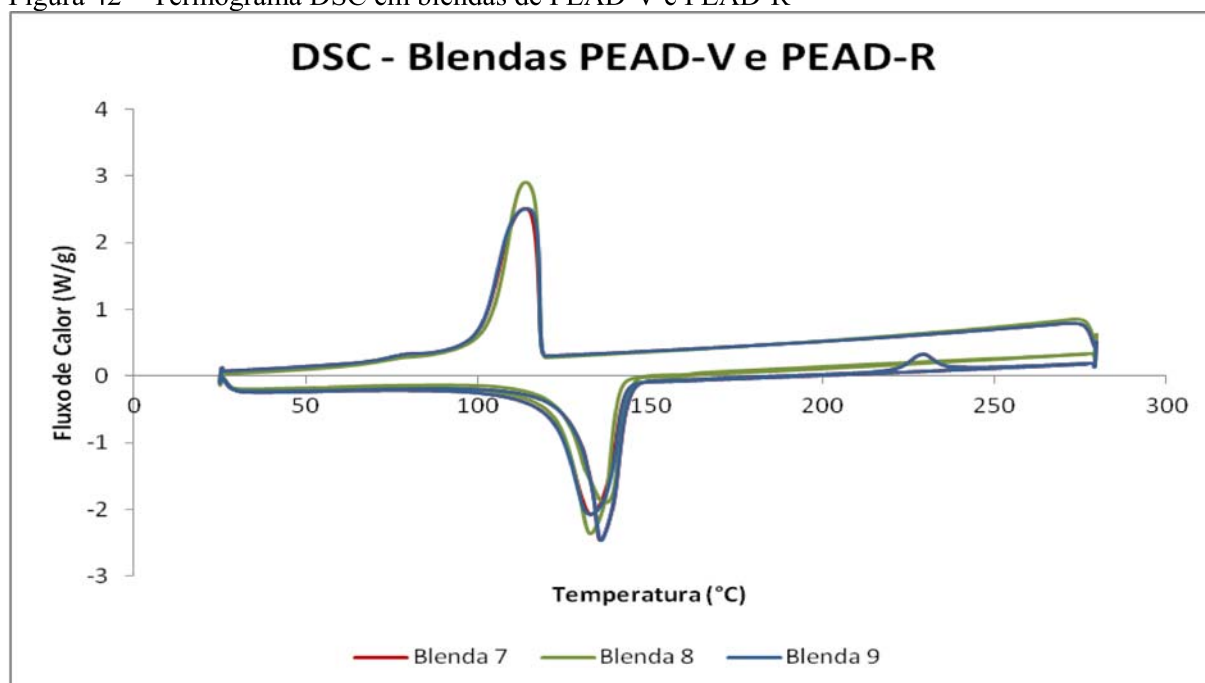


Fonte: o autor

6.3.3 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-R

A Figura 43 apresenta o gráfico do ensaio DSC em blendas poliméricas formadas por PEAD-V com adição de PEAD-R em diferentes porcentagens (25%, 50% e 75%). Detectou-se que o material composto por 50%PEAD-V/50%PEAD-R foi o que apresentou os picos endotérmicos e exotérmicos com mais fluxo de calor envolvido, como também maior área, informação que justifica a adição de material reciclado influência na menor estabilidade térmica dos ciclos de fusão e recristalização durante o resfriamento.

Figura 42 – Termograma DSC em blendas de PEAD-V e PEAD-R



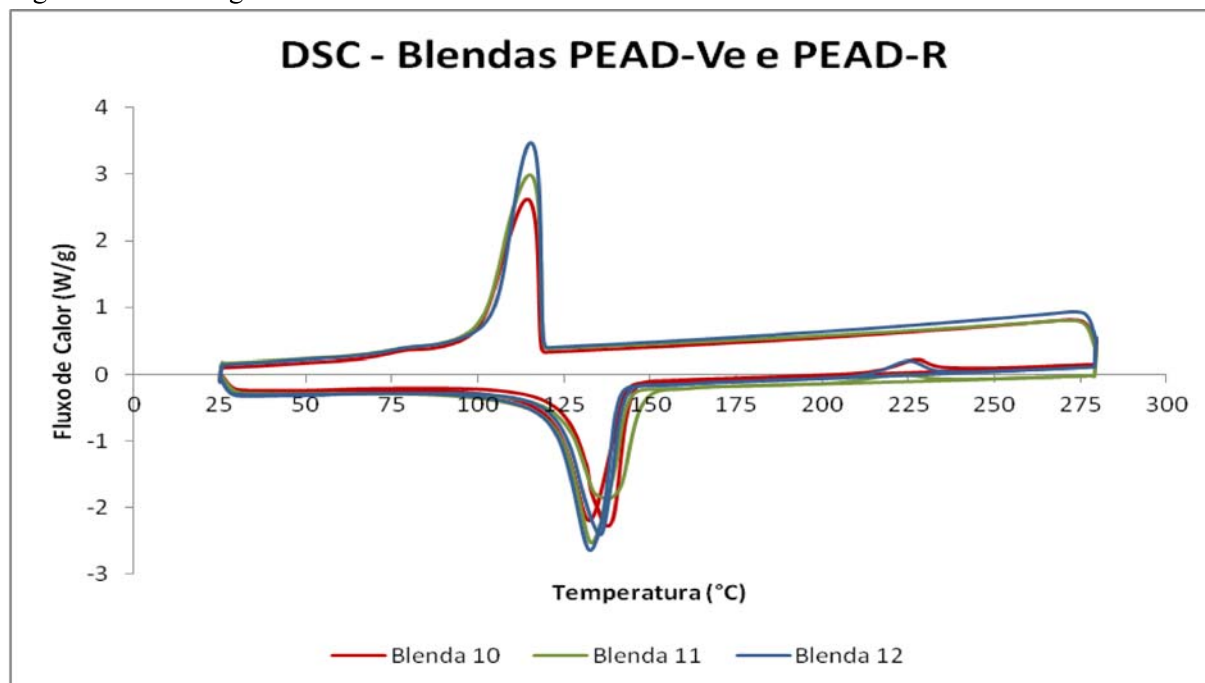
Fonte: o autor

6.3.4 Ensaio Térmico DSC em blendas formadas por PEAD-Ve com adição de PEAD-R

A Figura 44 exibe o gráfico do ensaio DSC em blendas poliméricas formadas por PEAD-Ve com adição de PEAD-R em diferentes porcentagens (25%, 50% e 75%). Percebeu-se que o material composto por 50%PEAD-V/50%PEAD-R foi o que apresentou os picos endotérmicos e exotérmicos com mais fluxo de calor envolvido, como também maior área

reafirmando-se que a adição de material reciclado influencia na menor estabilidade térmica dos ciclos de fusão e recristalização durante o resfriamento.

Figura 43 – Termograma DSC em blendas de PEAD-Ve e PEAD-R

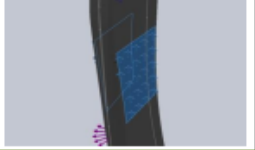
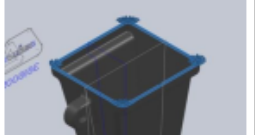


Fonte: o autor

6.4 Simulação Computacional de peças poliméricas da indústria

A simulação computacional empregada foi a análise estática, aplicada em peça polimérica, muito difundida na indústria de máquinas e implementos agrícolas. A análise estática realizada iniciou-se a partir da importação de peça modelada em software 3D SolidWorks. Em seguida, foi definido o tipo e modelo de comportamento do material. Neste caso, o material envolvido é o PEAD com modelo de simulação isotrópica linear elástica (adaptada para peças plásticas). As cargas foram aplicadas nas faces críticas envolvidas, a partir de pontos fixos que estão montados/presos na máquina semeadora-adubadora. A malha empregada para simulação foi a malha sólida de qualidade alta. A Figura 45 aponta os pontos de fixação da peça.

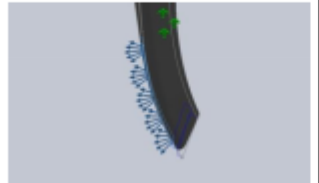
Figura 44 – Pontos de fixação na simulação computacional

| Nome do acessório de fixação | Imagem de acessório de fixação | Detalhes de acessório de fixação |
|------------------------------|---|--|
| Fixo-2 |  | Entidades: 2 face(s) Tipo: Geometria fixa |
| Fixo-3 |  | Entidades: 1 face(s) Tipo: Geometria fixa |

Fonte: próprio autor

Já na Figura 46 é possível observar a aplicação da carga simulada, de acordo com as cargas requeridas do equipamento.

Figura 45 – Pontos de aplicação de carga na simulação computacional

| Nome da carga | Carregar imagem | Detalhes de carga |
|---------------|---|--|
| Força-2 |  | Entidades: 1 face(s) Tipo: Aplicar força normal Valor: -30 N |

Fonte: próprio autor

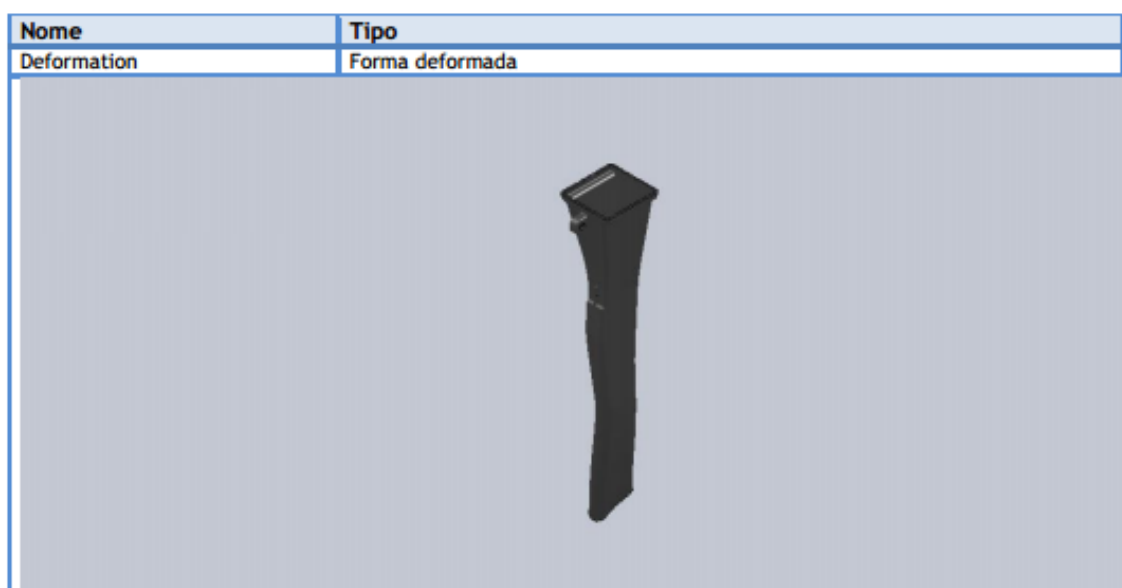
Os resultados obtidos estão destacados na Figura 47, apresentando o limite inferior ao limite máximo desejado para a peça componente.

Figura 46 – Resultado obtido na simulação computacional

| Resultados Comparativos | | | |
|--------------------------|-----------|-------------------------|----------|
| Ensaio de Tração | | Simulação Computacional | |
| Valor Mínimo | 12,96 MPa | Valor Encontrado | 0,67 Mpa |
| Fatores | LE (MPa) | Tensão de von Mises | |
| 100% PEAD-V | 13,80 | | |
| 100% PEAD-Ve | 12,96 | | |
| 100% PEAD-R | 14,59 | | |
| 75% PEAD-V + 25% PEAD-Ve | 13,80 | | |
| 50% PEAD-V + 50% PEAD-Ve | 13,98 | | |
| 25% PEAD-V + 75% PEAD-Ve | 14,48 | | |
| 75% PEAD-V + 25% PEAD-R | 13,45 | | |
| 50% PEAD-V + 50% PEAD-R | 13,17 | | |
| 25% PEAD-V + 75% PEAD-R | 13,96 | | |
| 75% PEAD-Ve + 25% PEAD-R | 13,23 | | |
| 50% PEAD-Ve + 50% PEAD-R | 13,05 | | |
| 25% PEAD-Ve + 75% PEAD-R | 13,03 | | |

Na Figura 48 apresenta-se a peça componente e sua respectiva deformação, detectando-se que a mesma não sofreu nenhuma deformação limitando ao projeto do produto.

Figura 47 – Deformação resultante na simulação computacional



Fonte: próprio autor

A simulação computacional mostrou que para esse estudo de caso, a peça apresenta maiores requisitos de resistência na parte de menor diâmetro, apresentada na simulação em cor vermelha. Desse modo, considerando os requisitos gerados pela simulação e o resultado dos ensaios mecânicos realizados, podemos concluir que essa peça poderia ser fabricada com qualquer uma das blendas consideradas nesse trabalho.

6.5 Análise dimensional das peças fabricadas

A análise dimensional realizada nas peças fabricadas mostrou variações dentro dos limites normais para o processo de injeção em peças de PEAD. Esses resultados mostram que as diversas blendas em estudo são viáveis em relação às dimensões dos produtos obtidos. A Tabela 16 mostra os resultados das medições de algumas dimensões das peças fabricadas. As mesmas conclusões podem ser tiradas em relação à verificação da rugosidade (R_a), ou seja, as variações ficam dentro da margem normal para o processo. A Tabela 17 mostra os resultados das medições de rugosidade (R_a) das peças fabricadas.

A análise visual das peças fabricadas não mostraram diferenças visíveis de tonalidade e textura decorrente da mistura de diferentes materiais, inclusive reciclados. Essas variações de tonalidade não detectadas são justificadas pelo emprego de pigmentos para a fabricação dos componentes.

Tabela 16 – Resultados da análise dimensional

| Variáveis de controle dimensional (DIN 7168) | | | | | |
|---|--------------------|---------|---------|---------|---------------|
| Tipo | Comprimento | | | Média | Desvio Padrão |
| | 385mm($\pm 0,8$) | | | | |
| Blenda 1 | 385,010 | 385,020 | 385,010 | 385,013 | 0,004 |
| Blenda 2 | 385,040 | 385,040 | 385,030 | 385,037 | 0,004 |
| Blenda 3 | 384,980 | 384,970 | 384,980 | 384,977 | 0,004 |
| Blenda 4 | 385,010 | 385,020 | 385,025 | 385,018 | 0,006 |
| Blenda 5 | 385,020 | 385,030 | 385,010 | 385,020 | 0,007 |
| Blenda 6 | 385,010 | 385,000 | 385,010 | 385,007 | 0,004 |
| Blenda 7 | 384,940 | 384,960 | 384,950 | 384,950 | 0,007 |
| Blenda 8 | 384,930 | 384,940 | 384,950 | 384,940 | 0,007 |
| Blenda 9 | 384,970 | 384,980 | 384,960 | 384,970 | 0,007 |
| Blenda 10 | 384,990 | 384,990 | 384,980 | 384,987 | 0,004 |
| Blenda 11 | 384,890 | 384,880 | 384,885 | 384,885 | 0,003 |
| Blenda 12 | 394,980 | 394,990 | 395,000 | 394,990 | 0,007 |

| Tipo | Espessura | | | Média | Desvio Padrão |
|-----------|---------------------|-------|-------|-------|---------------|
| | *seção A (superior) | | | | |
| | 4mm($\pm 0,10$) | | | | |
| Blenda 1 | 4,020 | 4,030 | 4,035 | 4,028 | 0,006 |
| Blenda 2 | 4,030 | 4,020 | 4,020 | 4,023 | 0,004 |
| Blenda 3 | 4,010 | 4,010 | 4,020 | 4,013 | 0,004 |
| Blenda 4 | 4,040 | 4,030 | 4,030 | 4,033 | 0,004 |
| Blenda 5 | 4,030 | 4,030 | 4,020 | 4,027 | 0,004 |
| Blenda 6 | 4,010 | 4,010 | 4,020 | 4,013 | 0,004 |
| Blenda 7 | 4,010 | 4,020 | 4,025 | 4,018 | 0,006 |
| Blenda 8 | 4,020 | 4,010 | 4,020 | 4,017 | 0,004 |
| Blenda 9 | 4,040 | 4,045 | 4,030 | 4,038 | 0,006 |
| Blenda 10 | 4,030 | 4,020 | 4,040 | 4,030 | 0,007 |
| Blenda 11 | 4,020 | 4,030 | 4,040 | 4,030 | 0,007 |
| Blenda 12 | 4,060 | 4,065 | 4,070 | 4,065 | 0,003 |

| Tipo | Espessura | | | Média | Desvio Padrão |
|-----------|---------------------|-------|-------|-------|---------------|
| | *Seção B (inferior) | | | | |
| | 2mm($\pm 0,10$) | | | | |
| Blenda 1 | 2,020 | 2,020 | 2,030 | 2,023 | 0,004 |
| Blenda 2 | 2,030 | 2,020 | 2,025 | 2,025 | 0,003 |
| Blenda 3 | 2,010 | 2,010 | 2,020 | 2,013 | 0,004 |
| Blenda 4 | 2,030 | 2,035 | 2,020 | 2,028 | 0,006 |
| Blenda 5 | 2,030 | 2,030 | 2,040 | 2,033 | 0,004 |
| Blenda 6 | 2,010 | 2,015 | 2,250 | 2,092 | 0,106 |
| Blenda 7 | 2,010 | 2,020 | 2,160 | 2,063 | 0,064 |
| Blenda 8 | 2,020 | 2,010 | 2,150 | 2,060 | 0,060 |
| Blenda 9 | 2,040 | 2,030 | 2,050 | 2,040 | 0,007 |
| Blenda 10 | 2,030 | 2,040 | 2,030 | 2,033 | 0,004 |
| Blenda 11 | 2,020 | 2,015 | 2,030 | 2,022 | 0,006 |
| Blenda 12 | 2,060 | 2,050 | 2,040 | 2,050 | 0,007 |

Tabela 17 – Resultados do ensaios de rugosidade

| Rugosidade (Ra 0.8) | | | | | |
|----------------------------|---|-----------------|-----------------|--------------|----------------------|
| Tipo | Rugosidade(μm) | | | Média | Desvio Padrão |
| | Externo1 | Externo2 | Externo3 | | |
| Blenda 1 | 0,9 | 0,9 | 0,72 | 0,840 | 0,104 |
| Blenda 2 | 0,85 | 0,72 | 0,92 | 0,830 | 0,101 |
| Blenda 3 | 0,84 | 0,73 | 0,84 | 0,803 | 0,064 |

| Tipo | Rugosidade(μm) | | | Média | Desvio Padrão |
|-------------|---|-----------------|-----------------|--------------|----------------------|
| | Interno1 | Interno2 | Interno3 | | |
| Blenda 1 | 1,29 | 1,36 | 1,5 | 1,383 | 0,107 |
| Blenda 2 | 0,93 | 1,11 | 0,98 | 1,007 | 0,093 |
| Blenda 3 | 1,32 | 1,45 | 1,58 | 1,450 | 0,130 |

7. CONCLUSÕES

Com relação aos objetivos desse trabalho sobre a aplicação de plásticos sustentáveis na indústria de máquinas e implementos agrícolas, podem-se elencar as seguintes conclusões:

- ✓ Para todas as condições estudadas, os materiais mostraram-se viáveis para a produção de componentes na indústria de máquinas e implementos agrícolas;
- ✓ A substituição parcial ou total do PEAD-V pelo PEAD-Ve mostrou-se viável tecnicamente;
- ✓ A substituição parcial ou total do PEAD-V pelo PEAD-R mostrou-se viável tecnicamente dentro de algumas limitações identificadas nesse trabalho;
- ✓ A metodologia aplicada mostrou-se adequada para a avaliação das diversas blendas estudadas.

8. SUGESTÕES DE ATIVIDADES FUTURAS

- ✓ Estudar o efeito de maiores concentrações de materiais reciclados nas blendas;
- ✓ Realizar outros procedimentos para análise, tais como: espectroscopia de infravermelho;
- ✓ Realizar simulações computacionais com outras metodologias para aferir e validar o procedimento de projeto utilizando diferentes blendas;
- ✓ Aplicar a mesma metodologia adotada nesse trabalho para avaliação de outros polímeros de engenharia.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J.A. *Introdução a materiais poliméricos*. São Carlos: Engenharia de Materiais/DEMa/ UFSCar, Notas de aula, 2005.

ASHBY, Michael. *Seleção de Materiais no Projeto Mecânico*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

ASKELAND, Donald R; PHULÉ, Pradeep P. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

BELLOLI, Rodrigo. *Polietileno Verde do Etanol da Cana-de-açúcar Brasileira: Biopolímero de classe mundial*. Monografia (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BLASS, Arno. *Processamento de polímeros*. 2ª edição. São Paulo: Editora da UFSC, 1988.

CALLISTER JR, William D. *Ciência e engenharia de materiais – uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMARGO, Leonardo Figueiredo. *Estudo de compósitos formados por poliamida 6,6 virgem e reciclada com fibra de vidro: influência da incorporação de material reprocessado nas suas propriedades*. 2012. Dissertação (Mestrado Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade Tecnológica SENAI Cimatec, Salvador, 2012.

CANDIAN, Livia Matheus; DIAS, Antônio Alves. *Estudo do polietileno e alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais*. Cadernos de engenharia de estruturas, São Carlos, vol.11, nº 51, p; 1-16, 2009;

CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Ciência dos Polímeros*. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CRUZ, Sandra A; FARAH, Marcelo; BRETAS, Maria Zanin. *Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD Virgem/ PEAD Reciclado*. Polímeros: ciência e tecnologia, vol.18, n°2, p.144-151, 2008.

DEPURA, B. L. *Poliester and Polyamidas*. England: Woodhead publishing int extie, 2008.

DIAS, Reinaldo. *Gestão Ambiental: responsabilidade social e sustentabilidade*. São Paulo: Editora Atlas, 2006.

EHRIG, R. J. (editor). *Plastics recycling: products and processes*. 1ª edição. New York: Editora Hanser, 1992.

Engineered Materials Handbook Vol. 2: *Engineering Plastics Handbook*: ASM Publication, 1988, 883p.

GABOARDI, F. *Avaliação das Propriedades Mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEDB com e sem aditivos pró-oxidantes*. Itatiba, 2007. Disponível em: <<http://portalsaofrancisco.com.br/alfa/polimeros/polimeros-4.php>>. Acesso em 10 mar, 2014.

GALVÃO, Patrícia Schmid. *Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV] com elastômeros*. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GRISKEY, Richard G. *Polymer process engineering*. 2ª edição. New York: Editora Edgard Blücher, 1997.

IAPAR; SIQUEIRA, Rubens. *Milho: semeadoras-adubadoras para sistema plantio direto com qualidade*. Londrina: IAPAR, 2009.

IUPAC. *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford (1979).

LUND, Herbert F. *The McGraw-Hill recycling handbook*. 2ª edição. New York: McGraw-Hill, 2001.

MAGRINI, Alessandra; et al. *Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*. Editora E-papers, Rio de Janeiro: 2012.

MANO, Eloisa Biasotto. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. *Introdução a polímeros*. 2ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

MARINHO, J.R.D. *Macromoléculas e Polímeros*. 1ª edição. São Paulo: Editora Manole. 2005.

MASPOCH, M.L. *Characterisation of filled and recycled PA6*. Macromolecular Symposia. V.194, n.1, p.295-304, 2003.

MICHAELI, Walter. *Tecnologia dos plásticos: livro e texto e de exercícios*. 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1995.

MICHAELI, Walter; GREIF, Helmut; HAUFMANN, Hans; VOSSEBÜRGER, Josef. *Tecnologia dos plásticos*. 4ª edição. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 2010.

MORSCBACKER, Antonio. *Bio-Ethanol Based Ethylene*. Centro de Tecnologia e Inovação, Braskem S.A., Porto Alegre, 2008.

NETO, C. P. *Epoxidação de borrachas SBR, obtenção e avaliação de propriedades*; Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UFRGS, 1999.

OLIVEIRA, Antônio José Domingues. *Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Curso de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.

PAHL, Gerhard; BEITZ, Wolfgang; FELDHUSEN, Jörg; GROTE, Karl-Heinrich. *Projeto na Engenharia*. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

RYBORZ, D. H. *Kunststoffe*, 1979, p.134. Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics Handbook: ASM Publication, 1988, 883 p.

SHACKELFORD, James F. *Ciência dos materiais*. 6ª edição. São Paulo: Editora Pearson, 2008.

SHACKELFORD, James F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. 1ª edição. São Paulo: Editora Pearson, 2008.

SILVA, Ozires; FISCHETTI, Decio. *Etanol: a revolução verde e amarela*. 1ª edição. São Paulo: Editora Bizz comunicação e produções, 2008.

SILVA, P. R. A. *Semeadora-adubadora: mecanismos de corte de palha e cargas verticais aplicadas*. Botucatu. 2007. 93f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas Botucatu, 2007.

SILVEIRA, Mauro Ricardo da Silva. *Funcionalização do polietileno linear e baixa densidade para promover adesão*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SOARES, André Luiz Flores. *Estudo da Permeabilidade em Filmes de Polietileno Verde*. Monografia (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

STRONG, B. A. *Plastics Materials and Processing*. 2ª edição. New Jersey: Editora Prentice Hall, 2000.

TAKATORI, Eiichi et al. *Dependencies of material properties on averaged molecular weight of a recycled high density polyethylene*. Journal of the society of rheology, Japan: volume 42, no. 1, 39-43;

TOMASI, Leandro de Castro. *Correlação entre estrutura e propriedade do polietileno com a sinterização no processo de rotomoldagem*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

UTRACKI, L.A. *Commercial Polymer Blends*. 1ª edição, London, New York, Madras: Chapman e Hall, 1998.

ZANIN, Maria; MANCINI, Sandro Donnini. *Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia*. 1ª edição. São Carlos: Editora Universidade Federal de São Carlos, 2004.

Sites acessados:

http://www.propfis.org/index_arquivos/lectures/e1p12.pdf (acessado em 14/01/2013);

<http://www.ptli.com/testlopedia/tests/tga-e1131.asp> (acessado em 14/01/2013);

<http://www.romi.com.br/> (*acessado em 14/01/2013*);

<http://www.braskem.com.br/> (*acessado em 14/01/2013*);

<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/bibliog/blue> (acessado em 22/08/2013);

<http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> (acessado em 22/08/2013);

<http://abcdopolimero.wordpress.com/> (acessado em 2/08/2013).

<http://www.desafiodesign.com.br/novidades/42/a-braskem>

CARBONO 14. Disponível em < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono-14>>. Acesso em: 22 de Agosto de 2013.