

Insper

Relatório Final de Iniciação Tecnológica

Reciclagem do resíduo da fabricação de peças injetadas

Beatriz Galassi Alexandre

Orientação: Prof. Joice Miagava

São Paulo
2021

Resumo

No cenário atual, da pandemia do novo coronavírus, o Insper produziu Face Shields por meio do processo de injeção do PEAD. Esse processo de fabricação gera resíduos que poderiam formar novos produtos ao serem reprocessados. Contudo, sabe-se que ao reciclar um polímero, ele sofre alterações. Então, surgiu o interesse de estudar as mudanças que ocorrem com o polímero reprocessado sucessivamente e como as indústrias trabalham com esse material. Assim, indústrias foram entrevistadas e os resíduos da injeção reciclados, formando corpos de provas utilizados para ensaio de tração e espectroscopia no infravermelho. Foram realizados oito ciclos de reciclagem e foi possível notar uma diminuição do limite de escoamento a cada reprocessamento até o sexto. De modo complementar, foi possível observar mudanças no espectro no infravermelho das amostras obtidas dos primeiros ciclos em relação a amostra virgem. Os resultados levantaram a hipótese de que o PEAD se torna ramificado durante os primeiros ciclos de reciclagem. Contudo, a partir do sétimo ciclo, o aumento no limite de escoamento levantou a hipótese de que o polímero passa a formar uma estrutura em rede após alguns reprocessamentos. Além disso, as entrevistas com as indústrias mostraram que elas podem usufruir de estudos sobre a reciclagem de polímeros para terem um melhor aproveitamento do material em seus processos.

Palavras-chave: PEAD. Reciclagem de polímeros. Resíduo do processo de injeção.

Abstract

In the current scenario, of the new coronavirus pandemic, Insper produced Face Shields through injection molding of HDPE. In this process, part of the polymer becomes the sprues, that could be recycled and injected again to become new products. However, it is known that recycling a polymer changes its properties. Therefore, the interest arose to study the changes that occur with the successively reprocessed HDPE and how the industries work with this material. Thus, industries were interviewed, and injection wastes were reprocessed, producing tensile test specimens which were also used for infrared spectroscopy. Eight recycling cycles have been done and it was possible to observe a decrease in the yield strength at each reprocess cycle until the sixth. Also, changes in the infrared spectrum were observed in the reprocessed samples compared to virgin polymer sample. These results raised the hypothesis that the HDPE becomes branched when reprocessed. From the seventh cycle, an increase in the yield strength led to a hypothesis that, after a few reprocess cycles, crosslinks are formed. In addition, interviews with the industries have showed that they could benefit from polymer recycling studies to have a better use of the material in their process.

Keywords: HDPE. Polymer Recycling. Injection molding waste.

Sumário

1	Introdução.....	5
2	Revisão bibliográfica	7
2.1	Classes e estruturas de polímeros	7
2.2	Polietileno de alta e baixa densidade	8
2.3	Discussão das propriedades.....	9
2.4	Processo de injeção.....	11
2.5	Degradação durante processamento	13
3	Objetivos.....	15
4	Procedimentos.....	15
4.1	Metodologia de entrevistas	15
4.2	Parâmetros de injeção e metodologia de reciclagem.....	16
4.3	Caracterização.....	18
4.3.1	Índice de fluidez	18
4.3.2	FTIR	18
4.3.3	Tração	18
5	Resultados e discussão.....	19
5.1	Indústria	19
5.2	Resultados experimentais.....	23
5.2.1	Resultados do Índice de Fluidez.....	23
5.2.2	FTIR	25
5.2.3	Resultados de tração	26
6	Conclusões	28
7	Bibliografia	29

1 Introdução

Com a pandemia do novo coronavírus surgiu o aumento demasiado da demanda de *Face Shields*: protetores faciais para os profissionais da saúde. A *Face Shield* é composta por duas partes, a tiara e o visor (Figura 1. Face Shield. Fonte: [2]Figura 1). A produção da primeira parte é por meio do processo de injeção de polímeros e, com a infraestrutura do Insper, foi possível a produção desses protetores para o Projeto Gamma [1] que tem como objetivo doar as *Face Shields* para hospitais.



Figura 1. Face Shield. Fonte: [2]

Ao realizar a injeção de uma peça, há a formação de material de apoio – denominado *apara* ou *galho* – que deve ser removido ao final do processo, representando 8,67% de uma tiara. Considerando que seriam produzidas no Insper mais de 70 000 tiaras, seriam, portanto, gerados 130 kg de resíduo que seria suficiente para produzir mais 9 100 tiaras. Em algumas indústrias, para que esse material não seja desperdiçado, ele é reciclado a fim de ser usado para a produção de novos produtos.

Além do cenário das *Face Shields*, o polímero é uma classe de material em crescente demanda em diversos setores como construção, embalagens, automotivos e eletrônicos, o que acaba gerando uma grande quantidade de resíduos também. Como o material polimérico demanda longos tempos para sua degradação na natureza, é de extrema importância a existência de estudos que indiquem a melhor forma de lidar com esses resíduos e que empresas tenham direto acesso a essas informações.

Atualmente, já existem 4 maneiras de reciclar um polímero: reutilização direta; reciclagem química; reciclagem de material; e reciclagem em planta [3].

A reutilização direta é o reuso de um componente para a mesma aplicação original, como é o caso das sacolas plásticas. Dessa forma, esse método não exige um reprocessamento de material. A única condição é que o componente esteja limpo para sua possível reutilização.

A reciclagem química consiste na degradação do polímero por meio da porólise ou solvólise para que ocorra a despolimerização. Os produtos desse processo são utilizados para produzir óleos, gases combustíveis e químicos simples. Não é um processo comum no Brasil, porém muito difundido em outros lugares como Japão e Europa [4].

A reciclagem de material envolve a coleta de diversos resíduos de diferentes fabricantes, depois a separação por tipo de plástico, fragmentação, lavagem, secagem, extrusão e granulação do material. Contudo, esse método de reciclagem não garante uma homogeneidade do material reciclado e causa uma mudança nas propriedades do material [5]. Além disso, se o material estiver misturado a um aditivo ou pigmentado, não é possível fazer a separação entre eles e perde-se a qualidade final do produto.

Por fim, há a reciclagem em planta que é a reinserção dos resíduos da fabricação de uma peça no mesmo processo. Esses resíduos podem ser galhos de injeção, rebarbas de estampagem, peças não aprovadas que são moídas e misturadas a material virgem para a fabricação do novo produto. A vantagem desse processo é que o material a ser reciclado tem a mesma composição que o material virgem. Contudo, sabe-se que o polímero tem suas propriedades alteradas quando reprocessado [5]. Assim, mesmo que a origem do material seja exatamente a mesma, é necessário misturar o material a ser reciclado com o virgem para manter uma boa qualidade do produto.

Embora já seja praticada, nota-se em conversas informais com a população e as indústrias, que a reciclagem e essas alterações de propriedades não são completamente compreendidas. Existem trabalhos acadêmicos e científicos [6,7], mas nota-se que faltam algumas informações por parte da indústria transformadora de plásticos e da população de modo geral.

Diante desse cenário e com o intuito de dar uma finalidade ao resíduo oriundo das tiaras de *face shields* que foram fabricadas no Insper, surgiu esse

estudo a fim de entender melhor as alterações que ocorrem com o polímero ao ser reciclado. Com as informações experimentais e contato direto com indústrias, espera-se compreender a atual situação e contribuir para a otimização do processo de reciclagem de polímeros.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Classes e estruturas de polímeros

Um polímero é um conjunto de meros ligados covalentemente formando os polímeros plásticos ou elastômeros. O estudo feito foca na primeira categoria, que é subdivida em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos amolecem ao serem aquecidos e endurecem ao serem resfriados, enquanto os termofixos são permanentemente duros e não amolecem ao serem aquecidos.

Os polímeros termoplásticos possuem diferentes graus de cristalinidade, ou seja, podem apresentar maior ou menor empacotamento e organização das cadeias moleculares, o que afeta diretamente as propriedades do material. Um polímero nunca é 100% cristalino, ele pode ter uma cristalinidade de até 95% da sua microestrutura e a outra parte é desorganizada, a qual é conhecida como região amorfa. O grau de cristalinidade de um polímero está relacionado tanto com a taxa de resfriamento durante o processamento, quanto com a configuração das suas cadeias.

A configuração das cadeias é dada pelos grupos funcionais presentes e pelo modo que esses grupos estão ligados uns aos outros. Os polímeros podem ter estruturas lineares, ramificadas, com ligações cruzadas ou em rede. As estruturas lineares são aquelas em que os meros são unidos uns aos outros covalentemente formando cadeias longas (Figura 2a), com ligações de Van der Waals entre as cadeias. Já os polímeros ramificados são aqueles em que há cadeias laterais ligadas covalentemente à sua cadeia principal (Figura 2b). As cadeias poliméricas com ligações cruzadas são cadeias lineares que se unem por meio de ligações covalentes (Figura 2c). Por fim, os polímeros em rede são monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas que formam redes tridimensionais (Figura 2d).

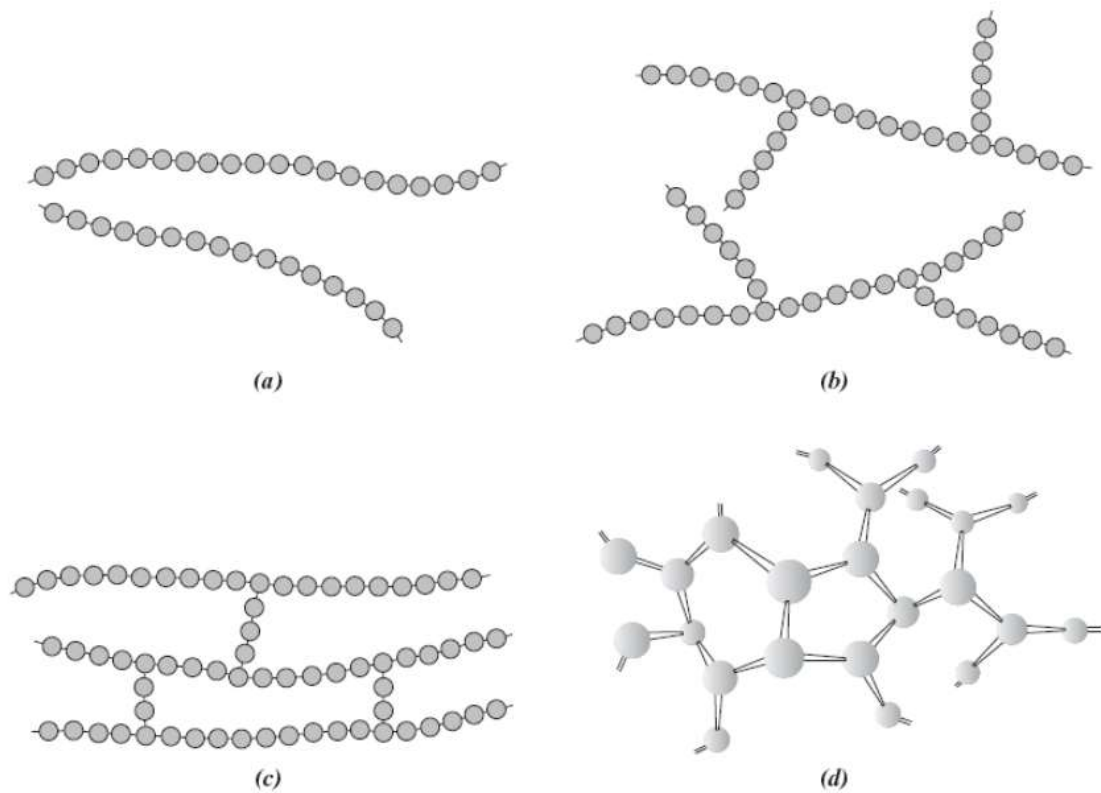


Figura 2. Representações esquemáticas das estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Cada esfera representa um mero. Fonte: Adaptado de [8]

2.2 Polietileno de alta e baixa densidade

O polietileno é um polímero termoplástico que pode apresentar diferentes estruturas moleculares. Dentre as diferentes estruturas, são destacados nesse trabalho os polietilenos de alta (PEAD), Figura 3, e de baixa densidade (PEBD), Figura 4. Como figuras mostram, a diferença entre eles é que o PEAD possui cadeias lineares e o PEBD possui ramificações.

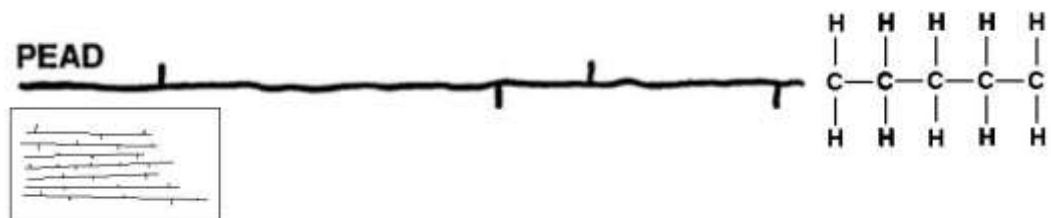


Figura 3. Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Fonte: [9]



Figura 4. Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). Fonte: [9]

Essa diferença nos tipos de cadeias influencia diretamente nas propriedades desses materiais, já que o PEAD é composto, principalmente, por cadeias lineares, assim a sua cristalização é facilitada, permitindo a formação de mais regiões cristalinas. Logo, quanto mais cristalino o polímero é, mais cadeias por volume se tem, assim tendo uma maior densidade. As diferenças causadas pelos diferentes tipos de cadeia podem ser observadas pelos gráficos gerados pelo programa Granta Edupack nas seções abaixo.

2.3 Discussão das propriedades

Antes de analisar os dados experimentais, foi feito um estudo sobre as propriedades do PEAD e do PEBD por meio do programa Granta Edupack, onde foi possível comparar as propriedades mecânicas e a pressão de injeção desses dois polímeros (Tabela 1).

As propriedades mecânicas de interesse neste estudo são: módulo de Young; limite de escoamento; e alongamento. É importante definir que o módulo de Young é a relação entre tensão e deformação do material no regime elástico. Já, o limite de escoamento, é a tensão em que o material deixa de se deformar elasticamente e começa a se deformar plasticamente. Por fim, o alongamento indica quanto que o material consegue se deformar plasticamente até o rompimento.

Tabela 1. Propriedades mecânicas e Pressão de moldagem do PEAD e PEBD

Propriedade	PEAD	PEBD
Densidade (g/cm ³)	0,952 – 0,965	0,917 - 0,932
Módulo de Young (GPa)	1,07 – 1,09	0,172 – 0,238
Limite de Escoamento (MPa)	26 - 31	8,96 -14,5
Alongamento (% deformação)	1120 - 1290	100 - 650
Pressão de injeção (MPa)	82,5 - 103	34,4 - 103

Fonte: Granta EduPack, 2021.

Ao comparar o PEAD (PE-HD – general purpose, molding & extrusion) e o PEBD (PE-LD – molding & extrusion) pela Tabela 1, é possível notar que o PEAD possui maiores valores em relação ao PEBD nas quatro propriedades em questão. Essas diferenças estão relacionadas às quantidades de regiões amorfas e cristalinas que cada material possui, conforme explicado a seguir.

Na Figura 5, é possível notar a região amorfa e cristalina de um polímero, a desorganizada e a organizada, respectivamente. Como foi mencionado na seção 2.1, a cristalinidade de um material indica quão maior é o seu empacotamento de cadeias e, quanto maior o empacotamento, mais difícil é desenrolar as cadeias.

É importante notar que a facilidade de desenrolar as cadeias está diretamente correlacionada com as propriedades mecânicas de um polímero, pois a deformação, tanto elástica, quanto plástica, de um polímero é consequência do desenrolar das cadeias poliméricas.

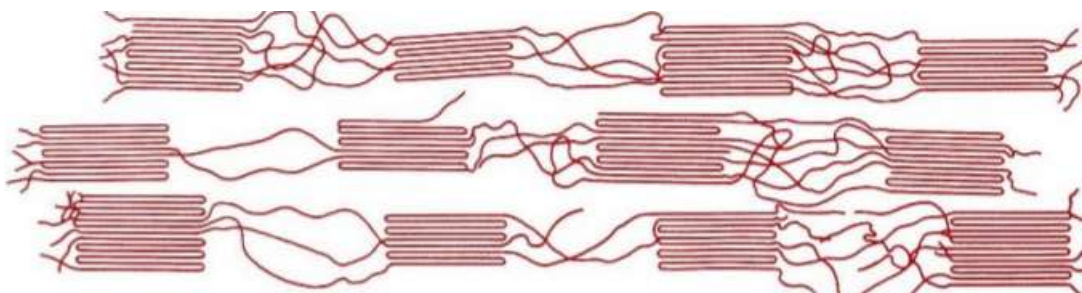


Figura 5. Região Amorfa e Cristalina de um polímero. Fonte Adaptado de [8]

Sabendo que o PEAD possui maior cristalinidade que o PEBD, é possível entender a diferença entre eles nas propriedades mecânicas. O módulo de Young do PEBD é menor por ele ter mais regiões amorfas que o PEAD, que é a região responsável pela deformação elástica de um polímero.

O limite de escoamento do PEAD também é superior ao do PEBD, ou seja, a tensão necessária para iniciar a deformação plástica do PEAD é maior e isso ocorre porque o PEAD possui mais regiões cristalinas, como mencionado anteriormente.

O desenrolar das cadeias também influencia o alongamento de modo que, ao ter mais regiões cristalinas, há mais regiões organizadas, gerando uma melhor compactação das cadeias, ou seja, há mais cadeias por volume. Assim, há mais cadeias para desenrolar para um mesmo volume na região cristalina do que na região amorfa, permitindo um maior alongamento do PEAD em relação ao PEBD.

Além das propriedades mecânicas, esse estudo tem interesse em avaliar as alterações nos parâmetros de processamento, como a temperatura e pressão de injeção. Essa última propriedade se refere a pressão necessária para preencher ao molde de injeção.

Ao analisar a pressão de injeção na Tabela 1 nota-se que o PEBD requer menor pressão que o PEAD, em média. Isso ocorre devido a diferença de viscosidade entre os polímeros. A viscosidade é a resistência do polímero fundido ao seu fluxo, ou seja, ao ser mais viscoso, mais difícil é escorrer o material, sendo esse o caso do PEAD em relação ao PEBD.

A diferença de viscosidade entre os dois polímeros em questão também está relacionada ao tipo de cadeia. Ao ter mais ramificações na cadeia polimérica, maior o volume livre, que é o volume não ocupado pelas cadeias, o que diminui as interações entre elas, reduzindo a viscosidade.

2.4 Processo de injeção

O processo de fabricação da *Face Shield* ocorre por meio do uso da injetora, um equipamento que pode ser dividido em duas unidades: de injeção e de fechamento (Figura 6). A unidade de injeção é composta pelo motor, pelo funil de abastecimento, pelo cilindro de aquecimento, pela rosca e o bico de injeção.

Já a unidade de fechamento é composta pela placa fixa e móvel, pelo molde, pelo sistema de extração e pelo cilindro de fechamento.

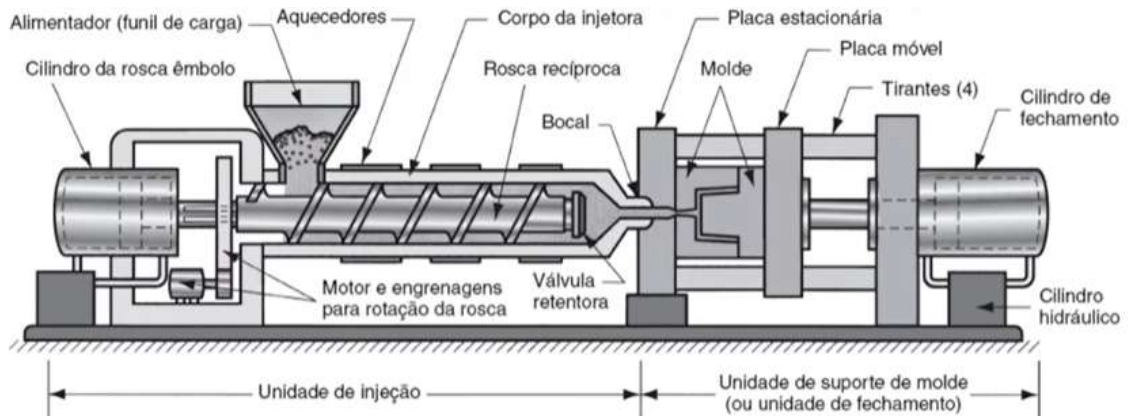


Figura 6. Unidade de injeção e fechamento da injetora. Fonte: Adaptado de [10].

A rosca é dividida em três zonas diferentes (Figura 7), a zona de alimentação que realiza a movimentação e aquecimento gradual dos pellets vindos do funil. Em seguida há a zona de compressão, onde ocorre o cisalhamento e plastificação do material. Por fim, tem a zona de dosagem que homogeneiza o material para a injeção no molde. Temperaturas ou taxas de cisalhamento demasiados nessas zonas podem resultar em degradação do polímero ou defeitos na peça, como rebarbas devido à fluidez demasiada.

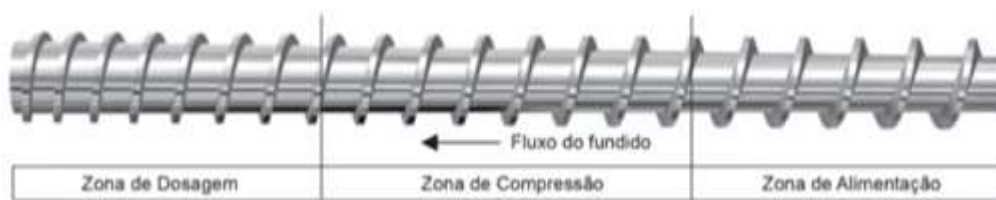


Figura 7. Zonas da rosca de injeção. Fonte: Adaptado de [11].

O molde é uma peça única que depende do produto, ou seja, é preciso fabricar um novo molde a cada novo produto. Ele é uma parte muito importante da injetora, pois é a partir dele que o polímero tomará a forma final. O polímero plastificado, ao ser injetado no molde pela rosca, preenche todo espaço livre,

depois resfria até o endurecimento da peça e, por fim, a peça é extraída do molde.

2.5 Degradação durante processamento

A degradação de polímeros é caracterizada por um conjunto de reações que envolvem quebra de ligações covalentes da cadeia principal e formação de outras. Conseqüentemente, ocorre mudança da estrutura química e normalmente redução da massa molar. Essas alterações químicas implicam em alterações das propriedades físico-químicas dos polímeros [12].

Os principais tipos de degradação são despolimerização, térmica e ataque a grupos laterais, sendo causadas por diversos fatores como calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico etc. Todos esses fatores implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas [13].

No processamento por injeção, assim como em outros processos de extrusão e fiação, além da temperatura o polímero é submetido ao cisalhamento, sendo assim a degradação será do tipo termomecânica. Nesse caso, como parte da energia necessária para o rompimento das ligações químicas é fornecida na forma de calor e o esforço do cisalhamento também contribui para a ruptura de ligações químicas, a quebra de ligações químicas é mais favorecida [13].

Durante o processo de degradação, a presença ou não de oxigênio é muito importante para determinar o tipo de reações químicas que ocorrerá depois da formação dos radicais livres, devido à quebra da ligação C-C na cadeia principal, e para determinar se haverá ou não variação da massa molar [13].

Na extrusão do polietileno, por exemplo, observa-se que, na presença de oxigênio, o radical livre formado pela quebra da cadeia reage com o oxigênio formando um aldeído e um grupo vinil terminal, Figura 8 [12].

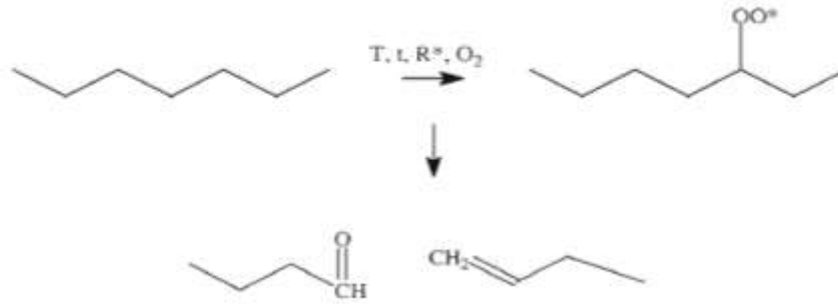


Figura 8. Reação de degradação na presença de oxigênio. Fonte: Adaptado de [12].

Na ausência de oxigênio, o cisalhamento causa a ruptura da cadeia, formando duas pontas radicais. Estas pontas podem ser recombinadas de duas formas, retornando a cadeia original ou reagindo com grupos vinila terminais, Figura 9. Esta reação causa a ramificação da cadeia, e com isso ocorre o aumentando da massa molar. Esse tipo de reação pode ser verificado no reprocessamento do PEAD através do aumento da viscosidade. A continuidade do reprocessamento do PEAD tende a torná-lo um PEBD devido as ramificações que ocorrem durante o processo de degradação termomecânica na ausência de oxigênio [12].

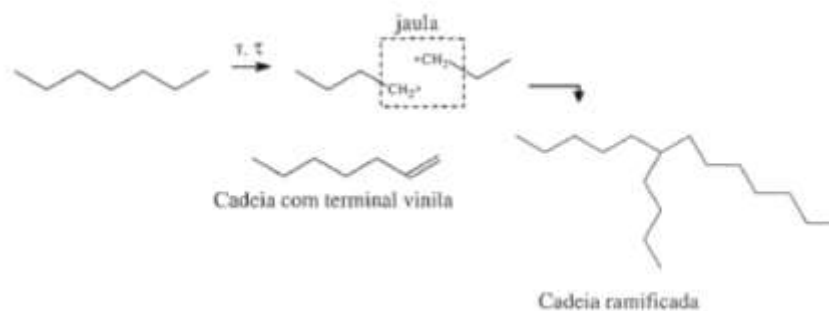


Figura 9. Reação de degradação na ausência de oxigênio. Fonte: Adaptado de [12].

Como mencionado anteriormente, o PEAD sofre a degradação termomecânica durante a injeção afetando a sua estrutura química, que conseqüentemente afetará as suas propriedades, como a viscosidade. Ao degradar, o polímero sofre com a quebra das ligações da cadeia principal e pode formar novas ligações, se reticulando. Desse modo, alguns autores afirmam que o PEAD forma

ramificações durante o reprocessamento, as quais aumentariam o volume livre da cadeia polimérica e, portanto, diminuindo a viscosidade [14].

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar as mudanças sofridas pelo PEAD devido ao seu reprocessamento e contribuir para o conhecimento não só acadêmico, mas também para as indústrias. Para que esse objetivo seja atingido, é preciso alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Compreender as alterações sofridas pelo material com o avanço do número de ciclos de processamento;
- Definir o estado da arte da reciclagem de polímeros, tanto com dados da literatura, quanto com informações provindas das indústrias;
- Divulgar resultados e dados coletados para diferentes públicos de interesse.

4 Procedimentos

4.1 Metodologia de entrevistas

Como o projeto visa estudar o comportamento dos polímeros ao serem reciclados de modo a contribuir com as indústrias transformadoras de plástico, uma das frentes de trabalho foi entrevistar empresas desse ramo. Foram entrevistadas indústrias que fabricam produtos, por meio de injeção e extrusão, e empresas recicladoras de polímeros para que fosse possível entender quais informações já se conhece sobre o polímero reciclado e quais seriam interessantes de serem obtidas.

De modo a padronizar as entrevistas e garantir que diferentes âmbitos da questão fossem abordados, a seguinte lista de perguntas foi definida:

- Qual produto é feito pela empresa?
- Para que usam o material reciclado? Qual o produto feito?
- Qual a porcentagem de material reciclado é usada na mistura?
- Por que usam essa porcentagem? Tem algum estudo?
- Quantas vezes o material pode ser reciclado para fazer um mesmo produto? Existe controle por quantos ciclos aquele material passou?

- Existe algum “ponto” em que o material não pode ser mais utilizado? Qual o problema associado nesse ponto?
- Quais testes são realizados para saber sobre a qualidade do material?
- O que fazem quando material reciclado não pode ser mais usado? Como é o descarte do material?

4.2 Parâmetros de injeção e metodologia de reciclagem

Para o processo de injeção, foi utilizada a injetora “Arburg Allrounder 320C – Golden Edition” que possui uma força de fechamento de 500 kN e a distância entre as barras de 320 x 320 mm. Como matéria prima de estudo, foi utilizado o PEAD HA7260 da fabricante Braskem que apresenta as propriedades descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Propriedades PEAD HA7260.

Característica	Método	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16Kg) (g/ 10 min)	D 1238	20
Densidade (g/cm ³)	D 792	0,955
Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	D 638	26
Módulo de Flexão Secante a 1% (MPa)	D 790	1250
Dureza Shore D	D 2240	63
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	D 256	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa (°C)	D 648	67
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N (°C)	D 1525	122

Fonte: Adaptado de [15]

Antes de iniciar o processo de injeção, foi necessário ajustar alguns parâmetros de injeção de acordo com as características da matéria prima estudada, a fim de se manter um padrão de dimensionamento das peças. Esses parâmetros estão descritos na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. *Parâmetros de injeção*

Parâmetros	Valor
Temperatura do bico (°C)	230
Volume dosificado (cm ³)	33,2
Vazão de injeção (cm ³ /s)	10
Pressão de injeção (bar)	900
Vazão de recalque (cm ³ /s)	10
Pressão de recalque (bar)	400
Força de fechamento do molde (kN)	300

Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que para fazer a transição do material plastificado dentro do canhão, é necessário que tenha uma variação crescente de temperatura entre as zonas de aquecimento até chegar na temperatura do bico. Neste caso, a variação é de 15 °C para cada zona.

Para iniciar o processo de injeção, é realizada uma etapa de limpeza no canhão, que se denomina purga, onde é extrudado uma quantidade de material, que arrasta possíveis vestígios de outros materiais e/ou materiais decompostos. Após a limpeza, inicia-se a injeção.

Durante cada ciclo de injeção, que dura em torno de 49 s, o polímero injetado permanece dentro do molde, estando esse a 15 °C, por 30 s para resfriar e ser extraído sem causar defeitos ao corpo de prova. Para realização dos ensaios de tração foram selecionados corpos de prova a partir da décima injeção, pois estes apresentam uma menor variação dimensional aumentando a confiabilidade nos resultados dos ensaios.

Os corpos de prova descartados e as aparas são moídos e injetados em novos ciclos de injeção. O ciclo zero foi de material virgem vindo do fornecedor, o ciclo um foi de material processado uma vez, o ciclo 2 foi de material processado duas vezes e assim por diante, até o momento foram realizados cinco ciclos de reciclagem.

4.3 Caracterização

4.3.1 Índice de fluidez

O índice de fluidez é um ensaio que mede a facilidade de o polímero fundido escoar. O ensaio foi realizado com corpos de prova do Ciclo 0, Ciclo 3 e Ciclo 6 no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) por meio do método de teste padrão para taxas de fluxo de fusão de termoplásticos por plastômetro de extrusão. Para a realização do ensaio, foram utilizados os seguintes equipamentos: Termohigrômetro (PBTH20), Balança Analítica Eletrônica (PBBL006) e o Plastômetro (PBPLT001).

4.3.2 FTIR

As análises por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o equipamento Nicolet iS5 da Thermo Scientific no modo reflexão total atenuada (ATR), utilizando cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa de número de ondas de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Esta técnica baseia-se na análise da radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação interage com a amostra. Como as ligações químicas dos grupos orgânicos vibram em uma determinada frequência, ao incidir o feixe com uma faixa de comprimento de onda, ocorre a absorção de determinados números de ondas devido aos grupos funcionais presentes. Portanto, essas análises foram feitas visando caracterizar possíveis alterações dos grupos funcionais causadas pelo reprocessamento do PEAD.

4.3.3 Tração

O ensaio de tração é um procedimento que o corpo de prova é esticado até a sua ruptura para medir as tensões necessárias para gerar deformações no material e definir propriedades mecânicas como: limite de escoamento, módulo de Young; e ductilidade.

Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D638-14 na máquina universal de ensaios Tinius Olsen H50KL. E, de modo a obter valores precisos de módulo de Young, foi utilizado um extensômetro até a deformação

de 0,8%. Após a retirada do extensômetro, a deformação do corpo de prova foi determinada de acordo com o valor de deslocamento da máquina.

5 Resultados e discussão

5.1 Indústria

Como foi mencionado anteriormente, há um interesse em entender melhor o comportamento dos polímeros ao serem reciclados para contribuir com as indústrias que fazem uso desse material. Para que esse trabalho não traga informações que as indústrias já possuem, foi realizado entrevistas e vistas com as indústrias para que fosse possível ter um conhecimento sobre o que já é praticado e conhecido por elas. As indústrias entrevistadas foram: Component; Nova Mark; J.J. Plast; e Procolor.

Component

A empresa Component foi fundada em 1960 fabricando isqueiros de bolso e de mesa. Com o início da nacionalização da indústria eletroeletrônica, no final da década 60, a empresa focou sua produção em peças compostas por metal e plástico destinadas a essa área. Atualmente, a Component fabrica peças automotivas, como principal produto, por meio de injeção de polietileno e polipropileno. Essa empresa possui duas instalações industriais uma em Diadema (SP) de 7000 m² com 42 injetoras de 60 toneladas à 1100 toneladas de pressão de fechamento. A outra instalação fica em Joinville (SC).

A produção de uma peça na Component se inicia por meio da separação do material a ser utilizado ao longo do dia. Esse material é inspecionado para tomar conhecimento das suas condições como, por exemplo, sobre seu teor de umidade. Em seguida, o material vai para a máquina para ser injetado e, ao sair, o produto já passa por uma avaliação visual para saber se está aprovado. Caso não esteja aprovado, ele é descartado.

As peças saem da injeção com aparas que podem ser removidas a mão ou com tesouras, depende do acabamento necessário. Essas aparas e peças descartadas são moídas para serem utilizadas novamente. Foi reportado que utilizam até 10% de material reciclado no processo, mas não foi realizado um

estudo por parte da Component para determinar esse valor. Segundo a empresa, esse valor foi recomendado pelo fornecedor do polímero.

Para aferir qualidade do lote, uma peça de cada lote vai para o laboratório para mais testes, como o teste de chama. Além de ensaios destrutivos, a peça também passa por uma análise tridimensional controlada por CNC.

Nova Mark

A Nova Mark é uma empresa que produz e comercializa embalagens e bobinas de plástico desde 1992. Ela se encontra em Caieiras (SP) e possui dois galpões, um para armazenamento de matéria prima e produtos e outro com as máquinas e escritório.

A fabricação de seus produtos é feita por meio do processo de extrusão dos materiais polipropileno (PP) e polietileno (PE). O material é colocado no funil e em seguida fundido pela rosca para ser extrudado. Então, são formadas bobinas de tamanhos pequeno a grande, dependendo da solicitação do cliente. Em seguida, a bobina pode ser rebobinada e/ou passar pela impressão.

No final, a embalagem vai para o laboratório para ser checada, caso não estejam de acordo com as especificações do cliente, a embalagem vai para reciclagem.

A Nova Mark recicla aparas e embalagens recusadas, mas utilizam apenas PE reciclado nas suas embalagens sem conseguir ter um registro de quantas vezes o material já foi reprocessado e, por isso, é usado apenas 10%, ou menos, desse material em cada lote.

J.J Plast

A J.J Plast é uma empresa familiar de reciclagem de plásticos há 15 anos, localizada em um galpão de 1200 m² no mesmo condomínio empresarial que a Nova Mark em Caieiras (SP). Eles reciclam embalagens de polietileno e polipropileno a fim de formar novos granulados, os quais são vendidos às empresas transformadoras de plástico – um dos seus fornecedores e clientes é a Nova Mark.

O processo na empresa começa pela realização do teste de chama do material que chega para se certificar que é de fato PE ou PP. Este material está na forma de embalagens de comida, presentes e outras embalagens reprovadas.

Em seguida, o material é separado por fornecedor. Isso é feito para que cada lote de material moído tenha um pouco de material de cada fornecedor. Isso é feito para garantir que os “pellets” gerados dos diferentes lotes tenham cores e composição similares.

No moinho, o material é triturado para que ele fique em tiras, como a Figura 10 mostra. Depois, esse material é inserido no aglutinador, o qual é composto por um mecanismo de rotação de uma hélice na parte inferior que gera um atrito do material com as paredes. O calor gerado pelo atrito aglutina as tiras formando um material granulado (Figura 10).

Após o aglutinador, o material passa por um processo de extrusão em que o material é aquecido até que fique na textura de mel, passa por matrizes e é inserido na água para ser resfriado (Figura 10). Por fim, o material é cortado, filtrado para que os pellets tenham um certo padrão de tamanho, e embalado para ser enviado para os clientes que realizam processo de injeção para produção de peças rígidas, como vasos e rodas de cadeiras de escritório, e que produzem sacos e sacolas.



Figura 10. Processo de reciclagem na empresa J.J Plast. (a) Material pós-aglutinador. (b) Aglutinador. (c) Material pós-aglutinador. (d) Material sendo extrudado. (e) Filtragem dos Pellets. (f) Pellets ao final da reciclagem. Fonte: Autoria própria.

Procolor

A Procolor começou suas atividades no ano de 1986 em um pequeno sobrado no bairro de Santo Amaro em São Paulo –SP comprando e revendendo materiais fracionados da empresa Tingiplast. No ano de 1993, iniciou-se o processo de produção de masterbatches (concentrado de cores) e uma comercialização pequena. Com o tempo houve um aumento de pedidos, que exigiu a expansão dos negócios, em 1998, vendia-se 500 Kg/mês e atualmente 1500 ton/mês com o projeto de montar uma unidade destinada a reciclagem de diversos termoplásticos. Além de marterbatches, a Procolor fabrica também aditivos e Dry Blend que futuramente serão misturados com pellets para fabricar um produto com cor por meio de injeção ou extrusão.

No processo de fabricação dos masterbatches há a utilização de material reciclado, vindo de aparas do próprio processo. Mas antes de misturar o material reciclado com o virgem há uma separação das aparas e elas são utilizadas na composição do produto que está sendo fabricado no momento, podendo ser utilizado até 100% desse tipo de material caso o material seja do mesmo processo, a Procolor sempre visa minimizar o desperdício e a perda de material. Quando o material reciclado a ser usado não é da mesma produção há uma análise do material assim como é feito do material virgem para garantir que o material não afetará o produto, alguns dos testes são: cor (tom, subtom, metameria), fluidez, densidade, degradação de cor, resistência ou solidez a luz e entre outros.

Todo o material processado na Procolor é rastreável pela ordem de fabricação ficha de processo, permitindo assim um controle sobre quantas vezes o material já foi processado. Com isso, a empresa utiliza no máximo um material que já foi processado no máximo uma ou duas vezes, mesmo um material podendo ser reciclado e processado até 4 ou 5 vezes, com adição de aditivos como os antioxidantes primários e secundários para a proteção do polímero.

5.2 Resultados experimentais

5.2.1 Resultados do Índice de Fluidez

Como foi mencionado na seção 4.3.1, foi realizado o ensaio de Índice de Fluidez com os corpos de prova de três ciclos deferentes, o ciclo virgem, o ciclo de material reprocessado três vezes e o ciclo de material reprocessado seis vezes, os resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado do Índice de Fluidez

Ciclo	Corpo de prova	Índice de Fluidez
Ciclo 0	1	18,48
	2	19,06
	3	19,06
	4	18,38
	5	18,84
	Média	18.8 ± 0,4
	Ciclo 3	1
2		19,01
3		19,23
4		18,93
5		18,98
Média		19 ± 0,2
Ciclo 6		1
	2	19,30
	3	19,44
	4	19,18
	5	19,36
	Média	19,3 ± 0,1

Fonte: Autoria IPT.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram um leve aumento no índice de fluidez conforme o PEAD é reciclado, ou seja, ele se torna menos viscoso – o que iria de acordo com a teoria de que o PEAD vai se transformando em PEBD conforme é reprocessado.

5.2.2 FTIR

Foram realizadas oito reciclagens com as aparas do processo de injeção. Com os corpos de prova de material virgem até corpos de prova com o material reciclado por cinco vezes foi realizada a espectroscopia no infravermelho com um corpo de prova de cada ciclo (Figura 11).

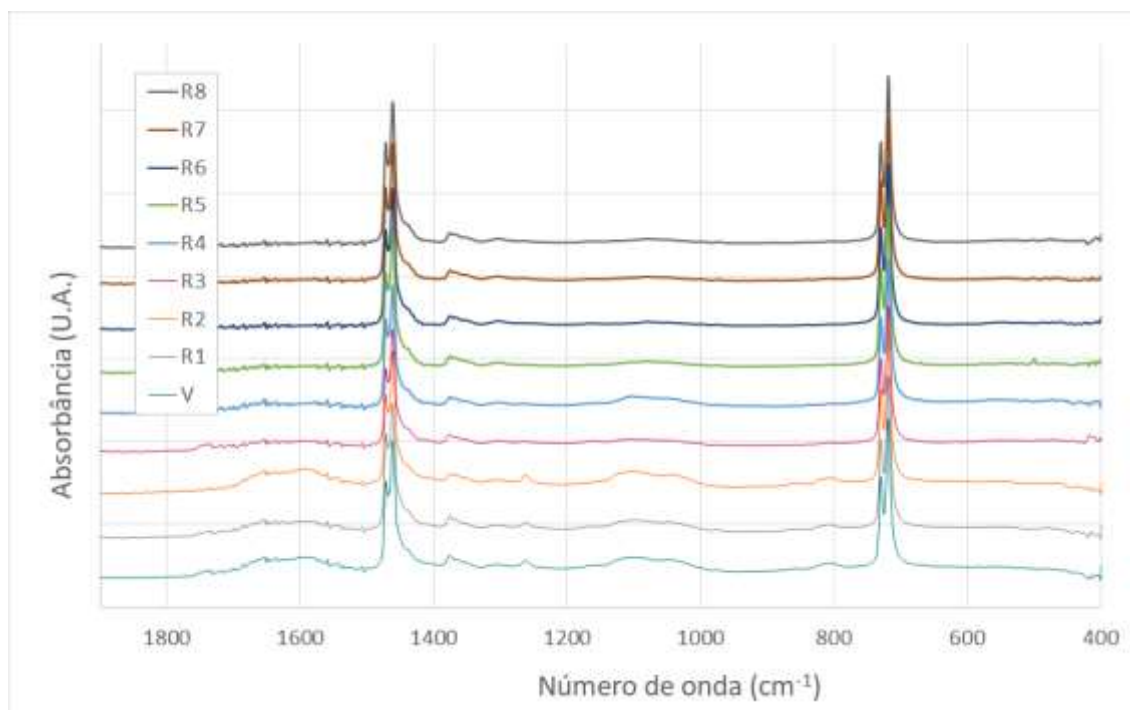


Figura 11. Resultado de FTIR de amostras obtidas com material reciclado (R1, R2, R3, R4, R5, R6 e R7) e virgem (V).

Observando os resultados do FTIR nota-se que certas bandas desapareceram ao longo dos ciclos de reciclagem.

A banda em 1250 cm^{-1} é referente a uma ligação de carbono e oxigênio, a qual provavelmente está correlacionada aos terminadores de cadeia. Assim, faz sentido que essa banda diminua conforme o PEAD seja reprocessado se estiver ocorrendo algum tipo de recombinação de pontas de cadeias.

A segunda banda, 1100 cm^{-1} , também é uma ligação de carbono e oxigênio que aparenta estar sofrendo modificações entre os ciclos 3 e 8, como o PEAD é composto apenas por carbonos e hidrogênios essa banda, provavelmente, é

referente a algum aditivo presente no polímero que está diminuindo a sua concentração conforme é reciclado.

Por fim, ao analisar a banda de 1600 cm^{-1} , que é uma ligação C=O, nota-se que a banda é mais larga que as demais não se configurando como uma banda do polímero. Além de a banda ser de uma ligação entre carbono e oxigênio, o que também não configura como um PEAD. Então, essa banda é referente a um aditivo presente no polímero, assim como a banda de 1100 cm^{-1} .

Além das bandas que desaparecem, é possível observar os picos constantes em 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 717 cm^{-1} , mas essas bandas estão presentes em todos os polietilenos independente dele ser de alta ou baixa densidade.

5.2.3 Resultados de tração

Além do FTIR, foi realizado o ensaio de tração com corpos de prova de material virgem e de cada ciclo de reciclagem. Para comparação, na figura 12, são apresentados os resultados de um corpo de prova de cada ciclo para que fosse possível analisar as mudanças do material virgem até o seu oitavo ciclo de reprocessamento.

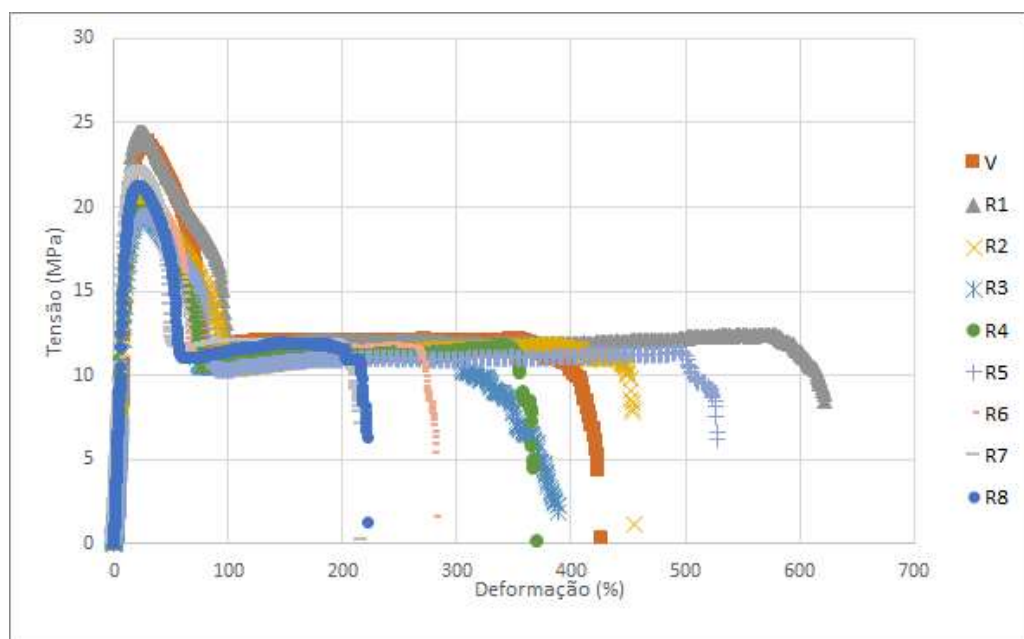


Figura 12. Resultados do ensaio de tração de amostras obtidas de material reciclado (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8) e virgem (V).

Pela Figura 12, a primeira coisa a se notar é a queda do limite de escoamento conforme o material é mais reprocessado até o sexto ciclo, seguida pelo aumento do limite de escoamento aos corpos de prova dos ciclos seguintes. Ao plotar a média dos valores de limite de escoamento obtida pelo ensaio de 10 corpos de prova para cada lote, essa evolução fica mais clara (Figura 13).

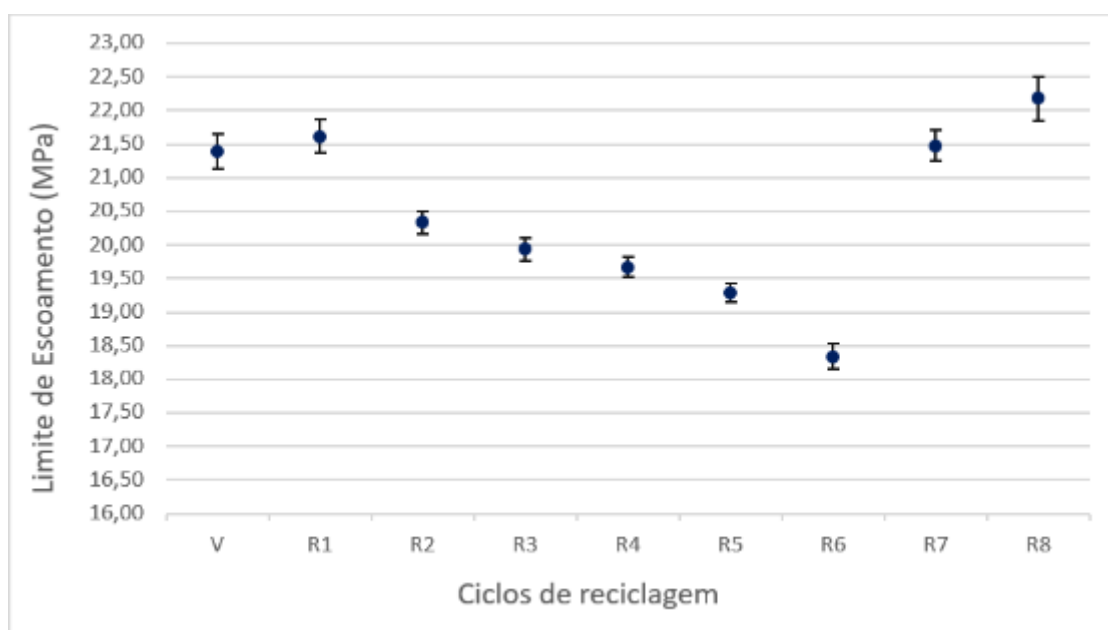


Figura 13. Evolução do limite de escoamento com reciclagem aumento dos números de ciclo de reprocessamento.

Com base nesses resultados, é possível afirmar que alguma modificação na cadeia está ocorrendo conforme o material é reprocessado. Conforme a literatura indica [12], o PEAD pode se tornar ramificado com o reprocessamento, o que estaria de acordo com essa redução no limite de escoamento observado até o sexto ciclo.

A partir do sétimo ciclo, uma possível reticulação pode estar ocorrendo, justificando o aumento no limite de escoamento. Contudo, mais estudos são necessários para avaliar essa hipótese. É importante notar que o ensaio de índice de fluidez foi realizando apenas até o sexto ciclo. A medida de índice de fluidez das amostras dos ciclos 7 e 8 poderiam auxiliar na avaliação dessa hipótese.

Ainda, essas mudanças podem corroborar com as alterações nos espectros FTIR que indicam mudanças nos terminadores de cadeia, mas as evidências trazidas por essa técnica não são claras. A realização de mais ciclos de reciclagem é necessária para deixar as alterações mais evidentes.

6 Conclusões

As entrevistas com as indústrias indicaram que não há um estudo sobre o que acontece com material reciclado e como melhor aproveitá-lo no seu processo. Assim, as empresas poderiam investir em ter maior entendimento sobre esse assunto para que otimizem a sua produção.

Diante da literatura e dos resultados experimentais obtidos pelo ensaio de índice de fluidez, tração e FTIR feitos com materiais virgem e que sofreram até oito reprocessamentos, foi possível notar uma diminuição do limite de escoamento até o sexto ciclo, o que suporta a hipótese de que, ao reciclar o PEAD várias vezes, ele se torna o PEBD, devido a mudança nas propriedades do material. A partir do sétimo ciclo, o PEAD apresentou uma mudança de comportamento com o aumento do limite de escoamento, o que leva a hipótese de o polímero estar se reticulando, formando uma estrutura em rede.

Com isso, os próximos passos são realizar mais ensaios com materiais que passaram por mais reciclagens e ver se a hipótese de o PEAD formar uma estrutura em rede está correta. Além disso, esse estudo deve ser divulgado para diferentes públicos para que todos tenham maior conhecimento sobre polímeros e reciclagem.

7 Bibliografia

- [1] Projeto Gama - Grupo de Apoio aos Médicos e Agentes da saúde. Disponível em <<https://projetogama.com.br/>> Acesso em: 05 mar. 2021.
- [2] Port. Disponível em < <https://www.portinfo.com.br/escritorio/protetor-facial-plascony-pal-01107-06805> > Acesso em: 05 mar. 2021
- [3] S. KOLTZENBURG, M. MASKOS, and O. NUYKEN, “Polymer Chemistry,” Springer, 2017.
- [4] M. A. S. SPINACE e M. A. De PAOLI, “A tecnologia da reciclagem de polímeros,” Quim. Nova, Vol. 28, No.1, 65-72, 2005.
- [5] PESSÔA, Vitor Alves de Figueiredo, “A reciclagem e reutilização de materiais poliméricos plásticos”. Disponível em: < <http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10024679.pdf> > Acesso em: Jul. [5] G. BANHEGYI, “Controlled Polymer recycling and degradation – a tutorial,” TMCE 2014 Proceedings, Budapest, 2014.
- [6] Fernanda M. B. Coutinho, Ivana L. Mello e Luiz C. de Santa Maria, “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações”, Instituto de Química, UERJ, 2003.
- [7] GARY, Bruno C., COSTA, Amanda M., BRAGIL, Alexandre F., COSTA, Wanderley., “Estudo térmico do PEAD e PEBD através de análise térmica *Differential Scanning Calorimeter (DSC)*”, Grupo Educacional Oswaldo Cruz.
- [8] CALLISTER, William D. Jr e RETHWISCH, David G. “Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais” 5ª Edição.
- [9] Tudo sobre plásticos. Disponível em: < <https://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp> > Acesso em: 05 mar. 2021
- [10] GROOVER, Mikell P. “Fundamentos da Moderna Manufatura”. Vol. 2, 5ª Edição. Grupo GEN, 2017.
- [11] SOUZA, W.B., ALEMIDA, G.S.G. “Processamento de Polímeros por Extrusão e Injeção – Conceitos, Equipamentos e Aplicações”. Editora Saraiva, 2015.
- [12] CANEVAROLO JR, Sebastião V. “Ciência dos polímeros”. Artiliber editora, São Paulo, 2002

- [13] DE PAOLI, Marco Aurelio. “degradação e estabilização de polímeros”. 2009.
- [14] DE ARAUJO, A.V.C, MARTINS, V, SCIENZA, L.C. “Propriedades Reológicas do PEAD verde submetido a múltiplos reprocessamentos” < <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/415-019.pdf> > Acesso em: 08 set. 2021.
- [15] Ficha técnica Braskem < <https://www.braskem.com/Principal/busqueda-de-productos?p=73> >.