



Desenvolvimento de Compósitos de Polipropileno e Pó de Vidro para a Indústria Automobilística

Denis Ribeiro Dias

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D. Sc.

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc.

Agosto de 2014

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E PÓ DE VIDRO PARA A INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Denis Ribeiro Dias

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Christine Rabello Nascimento, D.Sc. (COPPE/UFRJ)

Lys Sirelli, D.Sc. (IMA/UFRJ)

Maria Elizabeth F. Garcia, D.Sc. (COPPE/UFRJ)

Orientado por:

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc. (IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2014

Dias, Denis Ribeiro.

Desenvolvimento de Compósitos de Polipropileno e Pó de Vidro para a Indústria Automobilística / Denis Ribeiro Dias. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xiv, 94 p.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Maria José O. C. Guimarães e Ana Lúcia Nazareth da Silva.

1. Polipropileno 2. Compósito 3. Pó de vidro 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Maria José O. C. Guimarães e Ana Lúcia Nazareth da Silva. I. Desenvolvimento de Compósitos de Polipropileno e Pó de Vidro para a Indústria Automobilística.

Aos meus amados pais e irmão,
Às minhas tias e à Lidiane Cruz,
dedico este trabalho, pois parte dele (a grande parte) é de vocês.

“Não entre em pânico.”

(Douglas Adams, em O Guia do Mochileiro das Galáxias)

*“São as nossas escolhas, Harry, que revelam o que realmente somos, muito mais do
que as nossas qualidades”*

(J.K.Rowling, em Harry Potter e a Câmara Secreta)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Eduardo e Darlin e meu irmão Eder pelo amor, dedicação e incentivo ao longo de todos esses anos.

Às minhas tias Arlene e Darlene por todo suporte nas maiores dificuldades.

Minhas queridas orientadoras Ana Lúcia e Maria José pelos ensinamentos, apoio e eficiência. Obrigado por terem me dado a oportunidade de realizar este trabalho.

À professora Mônica Calixto de Andrade, do IPRJ/UERJ, por ter tornado possível a realização deste trabalho, pelo fornecimento de material e pelos ensaios de MALLS e DSC.

Agradeço a todos os colaboradores do IMA, em particular ao Júlio César, à Amanda Melo, à Thamires, ao Bruno e Felipe pelos ensaios e ensinamentos.

Aos amigos da EQ e de fora dela. Felizmente são muitos e não caberiam nesta página.

Ao CNPq/PIBIC-UFRJ pelo apoio financeiro.

E por fim, mas não menos importante, agradeço à minha namorada Lidiane Cruz pela paciência e amor durante todos esses anos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E PÓ DE VIDRO PARA A INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

Denis Ribeiro Dias

Agosto, 2014

Orientadores: Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof.^a Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais importantes dentre as poliolefinas em razão de suas boas propriedades intrínsecas e, na indústria automotiva, encontra aplicação na confecção de diversos itens, como por exemplo, caixa do cinto de segurança; para-choques; porta luvas, dentre vários outros. A incorporação de cargas ao PP tem sido alvo de estudos de pesquisa para a produção de materiais com propriedades diferenciadas. A melhora das propriedades dos produtos finais é função de diversos fatores, dentre eles o tipo de carga; o tamanho de partícula e o grau de dispersão destas partículas na matriz do polímero.

No presente estudo foi avaliado, a partir de um planejamento experimental, o efeito da incorporação de resíduo industrial, constituído essencialmente por pó de vidro, visando aplicações na indústria automotiva. O trabalho é complementado com a avaliação do efeito da adição de polipropileno reciclado (PPrec) nas propriedades finais dos compósitos com o intuito de reaproveitar resíduos tanto industriais (pó de vidro) quanto urbanos (PP reciclado oriundo de embalagens plásticas). Além disso, é apresentada também uma comparação com o compósito produzido nas mesmas condições, mas com o carbonato de cálcio (CaCO_3), que é uma carga tradicionalmente utilizada na indústria automotiva. Por fim, será apresentado o efeito de um agente compatibilizante (Polipropileno maleatado – PPMA) na interação entre a carga e a matriz polimérica e como essa interação afeta as propriedades de interesse. As análises realizadas mostraram que compósitos à base de PP e pó de vidro apresentam propriedades similares aos compósitos convencionais à base de PP/ CaCO_3 e que a incorporação de PPMA tende a aumentar a propriedade de tenacidade dos compósitos PPv/PPrec/Pó de vidro. Sendo assim, a partir deste trabalho, foi possível obter materiais com boas propriedades mecânicas e de escoamento, além de representar produtos mais sustentáveis.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

DEVELOPMENT OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH GLASS POWDER FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY

Denis Ribeiro Dias

August, 2014

Supervisors: Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Prof.^a Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Polypropylene (PP) is one of the most important polymers among the polyolefin polymers because of its good intrinsic properties and, in the automotive industry, finds application in the manufacture of various items such as box seat belts, bumpers, glove boxes, and many others. The addition of mineral fillers in the PP matrix has been the subject of research studies for the production of materials with different properties. The improvement of the properties of the final product depends on various factors, including the type of filler, the particle size, and the degree of dispersion of these particles in the polymer matrix.

In the present study, it was evaluated from an experimental design, the effect of incorporation of industrial waste consisting essentially of glass powder, targeting applications in the automotive industry. The work was complemented by the evaluation of the effects of the addition of recycled polypropylene (PPrec) on the final properties of the composites with the goal of reusing both industrial (glass powder) and urban (PP come from recycled plastic packaging) waste. Moreover, it was also presented a comparison between the glass powder composites and composites produced under the same conditions but with calcium carbonate (CaCO₃), which is a filler traditionally used in the automotive industry. Finally, the effect of a coupling agent (PPMA - Maleated Polypropylene) in the interaction between the charge and the polymer matrix is presented, and how this interaction affects the properties of interesting. The analysis has shown that composites based on PP and glass powder has similar properties in relation to conventional feature-based PP/CaCO₃ composites and the incorporation of PPMA tends to increase the toughness of the PPv / PRec / Glass powder composite. Therefore, from this work, it was possible to obtain materials with good mechanical and flow properties, in addition to representing more sustainable products.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1 INTRODUÇÃO	1
I.2 OBJETIVOS.....	4
I.2.1 Objetivos Gerais.....	4
I.2.2 Objetivos Específicos:	4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 POLÍMEROS	5
II.1.1 Polímeros Termoplásticos	9
II.1.1.1 Termoplásticos amorfos	9
II.1.1.2 Termoplásticos semicristalinos	10
II.2 COMPÓSITOS.....	10
II.3 POLIPROPILENO	13
II.3.1 Aplicações do Polipropileno.....	14
II.3.2 Características morfológicas do Polipropileno	16
II.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES	17
II.4.1 Polipropileno Maleatado (PPMA)	18
II.5 MECANISMOS DE REFORÇO.....	19
II.5.1 Uso do vidro como agente de reforço	20
II.6 DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	21
II.6.1 Plásticos.....	22
II.6.2 O vidro	25
CAPÍTULO III – ASPECTOS MERCADOLÓGICOS.....	26
III.1 POLÍMEROS E COMPÓSITOS	26
III.1.1 Aspectos Mercadológicos na Europa.....	26
III.1.2 Aspectos Mercadológicos no Brasil	29
III.1.3 Aspectos Mercadológicos no mundo	30
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E METODOLOGIA.....	33
IV.1 MATERIAIS.....	33
IV.2 METODOLOGIA	35
IV.2.1 Planejamento Fatorial – Etapa 1.....	36
IV.2.2 Incorporação de Polipropileno Reciclado – Etapa 2.....	42

IV.2.3 Comparação dos Compósitos de Pó de Vidro com CaCO ₃ – Etapa 3.....	45
IV.2.4 Estudo da Influência de Agente Compatibilizante com Pó de Vidro – Etapa 4.....	45
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
V.1 PLANEJAMENTO FATORIAL - ETAPA 1	47
V.1.1 Avaliação baseada nos cálculos da Equação do Efeito	48
V.1.2 Avaliação baseada em gráficos 3D	49
V.2 INCORPORAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO - ETAPA 2.....	55
V.2.1 Ensaios de resistência à tração e impacto.....	55
V.2.2 Ensaios de índice de Fluidez (MFI)	56
V.2.3 Ensaios de Micro dureza	56
V.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
V.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	61
V.3 COMPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PÓ DE VIDRO COM CaCO ₃ – ETAPA 3.	63
V.3.1 Ensaios de resistência à tração e impacto.....	63
V.3.2 Ensaios de índice de fluidez (MFI)	64
V.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	65
V.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NOS COMPÓSITOS COM PÓ DE VIDRO - ETAPA 4	67
V.4.1 Ensaios de resistência à tração e impacto.....	67
V.4.2 Ensaios de índice de fluidez (MFI)	68
V.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	69
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	71
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
Apêndice A1 – Gráficos dos Ensaios de Tração	79
Apêndice A2 – Tabela de Resultados de Tração das Etapas 2, 3 e 4.	88
Apêndice A3 – Tabela de Resultados de Impacto e Fluidez das Etapas 2, 3 e 4.....	89
Apêndice A4 – Gráficos de Análise Termogravimétrica (TGA)	90
Apêndice A5 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 Estrutura química do propeno, ou propileno.	2
Figura II.1: Esquema de uma reação de polimerização.	6
Figura II.2: Representação do conceito de taticidade em polímeros (HARPER, 2004).	7
Figura II.3: Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (CALLISTER, 2012)	12
Figura II.4: (A) Carro Chrysler PT Cruiser e (B) motor.	15
Figura II.5: (A) Carro Jaguar e (B) peças modulares	15
Figura II.6: Módulo de Polipropileno reforçado.	16
Figura II.7: Esquema do Polipropileno Maleatado.	19
Figura II.8: Fluxograma da reciclagem mecânica (ABIPLAST, 2011)	24
Figura III.1: Demanda de plásticos por segmento na Europa em 2012. (adaptado de PLASTICS, 2013)	27
Figura III.2: Distribuição da aplicação do plástico nas partes de um automóvel. (adaptado de PLASTICS, 2013).....	28
Figura III.3: Tipos de plásticos utilizados no setor automotivo. (adaptado de PLASTICS, 2013)	28
Figura III.4: Quantidade de patentes depositadas em função dos anos. (Elaboração própria a partir de dados da Derwent Innovations Index SM)	31
Figura III.5: Quantidade de artigos publicados em função dos anos. (Elaboração própria a partir de dados da Web of Science).....	32
Figura IV.1: Esquema da estrutura do PPMA	34
Figura IV.2: Fotografia das resinas utilizadas neste trabalho: (a) Polipropileno; (b) Polipropileno reciclado; (c) Polipropileno Maleatado; (d) Pó de Vidro; (e) CaCO ₃	35
Figura IV.3: Esquema de divisão do projeto.	36
Figura IV.4: Extrusora TeckTril – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ	39
Figura IV.5: Injetora Arburg – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ	39
Figura IV.6: Ensaio de tração - IMA/UFRJ	40
Figura IV.7: Equipamento de ensaio de impacto – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ	40
Figura IV.8: Equipamento de fluidez – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ	41
Figura IV.9: Equipamento de ensaios térmicos utilizados neste trabalho. (a) Equipamento de TGA modelo Q500; (b) Equipamento de DSC, modelo Q1000.	42
Figura IV.10: Pellets dos compósitos contendo PP reciclado.	44
Figura V.1: Módulo elástico em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.	50
Figura V.2: Resistência ao impacto em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.	51
Figura V.3: MFI em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.	52
Figura V.4: Grau de cristalinidade em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.	53
Figura V.5 Comparação entre PP virgem e compósito (Exp1).....	54
Figura V.6: Micro dureza das amostras da etapa 2.	57
Figura V.7: Módulo Elástico das amostras da Etapa 2.....	57

Figura V.8 Superfície dos corpos de prova submetidos ao ensaio de microdureza instrumentada (a) Amostra 3 (PP virgem 70% + PP reciclado 30%) ; (b) Amostra 4 (PPv 85% + PPrec 10% + Pó de vidro 5%) e (c) Amostra 5 (PPv 65% + PPrec 30% + Pó de vidro 5%) .	58
Figura V.9: Micrografias MEV das partículas de pó de vidro. (a) 50x; (b)200x.	59
Figura V.10: Distribuição do Tamanho de Partícula do Pó de Vidro.	59
Figura V.11: Micrografias da amostra 4 (85%PP virgem+10% PP reciclado + 5% Pó de vidro) (a)500x e (b)1000x.	60
Figura V.12: Micrografias da amostra 5 (65%PP virgem+30% PP reciclado + 5% Pó de vidro) (a)500x e (b)1000x.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1	Evolução histórica do Uso de Materiais.	1
Tabela II.1:	Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros.	6
Tabela II.2:	Critérios de Classificação de Polímeros.	8
Tabela II.3:	Propriedades de diversos tipos de polipropileno.....	13
Tabela IV.1:	Especificações do PP H605.....	33
Tabela IV.2:	Características típicas do Mícron 1/9CD.	34
Tabela IV.3:	Variáveis e níveis estabelecidos no planejamento 2 ^a	37
Tabela IV.4:	Matriz Planejamento.....	37
Tabela IV.5:	Parâmetros e Valores estabelecidos na segunda etapa.....	43
Tabela IV.6:	Composições dos compósitos PP virgem/ PP pós-consumo / Pó de vidro.....	43
Tabela IV.7:	Composições dos compósitos PP virgem / PP reciclado / CaCO ₃	45
Tabela IV.8:	Composição do <i>masterbatch</i>	46
Tabela IV.9:	Composição dos compósitos PP virgem / PP reciclado / PPMA / Pó de vidro.	46
Tabela V.1:	Resultados das variáveis de resposta em relação ao experimento.	47
Tabela V.2:	Propriedades mecânicas e de escoamento do PPvirgem.	54
Tabela V.3:	Propriedades de resistência à tração e impacto das amostras da Etapa 2.	55
Tabela V.4:	Valores de MFI das amostras da Etapa 2.....	56
Tabela V.5:	Valores de tamanho de partícula da carga pó de vidro.....	60
Tabela V.6:	Resultado de TGA das amostras da Etapa 2.....	61
Tabela V.7:	Resultados de DSC das amostras da Etapa 2.....	62
Tabela V.8:	Propriedades de resistência à tração e impacto das amostras da Etapa 3.	63
Tabela V.9:	Valores de MFI das amostras da Etapa 3.	64
Tabela V.10:	Resultados de TGA das amostras da Etapa 3.	65
Tabela V.11:	Resultados de DSC das amostras da Etapa 3.....	66
Tabela V.12	Propriedades de Tração e Resistência ao impacto das amostras produzidas na Etapa 4.....	67
Tabela V.13:	Valores de MFI das amostras da Etapa 4.....	68
Tabela V.14:	Resultados de TGA das amostras da Etapa 4.	69
Tabela V.15:	Resultados de DSC das amostras da Etapa 4.....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
Al	Alumínio
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Boro
BMW	Empresa fabricante de automóveis
BRASKEM	Empresa petroquímica brasileira
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DFE	<i>Design for the environment</i>
DII	<i>Derwent Innovations Index</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno-Dieno
EPR-g-MA	Borracha etileno-propileno graftizada com anidrido maleico
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
iPP	Polipropileno Isotático
IPRJ/UERJ	Instituto Politécnico da Universidade Estadual do Rio de
MA	Anidrido maleico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Índice de Fluidez
Mg	Magnésio
MMA	Metacrilato de Metila
MTon	Mega Tonelada
Mw	Massa molar Média
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Poliétileno
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PPMA	Polipropileno Maleatado
POM	Poliacetil
PP	Polipropileno

PP-g-AA	Polipropileno graftizado com ácido acrílico
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinila
SEBS-g-MA	Estireno-etileno-butileno-estireno graftizado com anidrido maleico
Si	Silício
sPP	Polipropileno Sindiotático
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm	Temperatura de Fusão Cristalina
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros naturais, derivados de plantas e animais, têm sido usados há muitos séculos; dentre estes materiais incluem-se a madeira, borracha, algodão, lã etc. Outros polímeros naturais são essenciais para os processos biológicos e fisiológicos tanto nas plantas quanto nos animais, onde se pode destacar as proteínas, enzimas, amido e celulose. Graças a ferramentas modernas de investigação científica, é possível a determinação das estruturas moleculares desse grupo de materiais e o desenvolvimento de diversos polímeros sintéticos, produzidos a partir de moléculas orgânicas pequenas (CALLISTER, 2012).

Os polímeros sintéticos podem se apresentar no cotidiano da sociedade de diferentes formas e em uma gama enorme de aplicações, como por exemplo, artigos de escritório/escolares, brinquedos, calçados, construção civil, indústria elétrica e eletrônica, indústria aeroespacial, indústria alimentícia e médica (cápsulas como polissacarídeos microbianos para vacinas, nanoesferas de alginato utilizadas como suporte para medicamentos no combate ao câncer, microcápsulas para transplantes de órgãos e tecidos, processos de separação com membranas – diálise com rim artificial), indústria madeireira, indústria metalúrgica, indústria têxtil, plasticultura, setor de embalagens, de tintas e vernizes, e claro, indústria automotiva, dentre outros. De fato, devido a essa gama enorme de propriedades desejáveis que se verifica na aplicação desses materiais em diversos setores, pode-se dizer que o desenvolvimento de materiais poliméricos é essencial para o desenvolvimento científico e tecnológico da atual civilização, conforme pode ser observado pela Tabela I.1 abaixo. (ANTUNES, 2007)

Tabela I.1 Evolução histórica do Uso de Materiais.

Período	Materiais
Idade da Pedra	Madeira, Pedra lascada, Pedra polida
Idade dos Metais	Cobre, estanho, bronze, ferro, cerâmica
Idade Antiga	Vidro
Idade Média	Ligas metálicas
Idade Moderna	Concreto
Idade Contemporânea	Polímeros

Fonte: ANTUNES, 2007.

O propeno, ou propileno (Figura I.1) é a matéria prima de produção do polipropileno (PP) e é um dos mais importantes intermediários químicos, sendo utilizado na produção de diversos produtos químicos e plásticos. O propileno é produzido em centrais petroquímicas de 1ª geração, que por sua vez, tem como insumos produtos oriundo do processamento de combustíveis fósseis, tais como: petróleo, gás natural e carvão. Foi o primeiro petroquímico usado em escala industrial e é comercializado com diferentes graus de pureza. O *Refinery Grade*, comercializado da forma como é produzido na refinaria, apresenta de 50 a 70% de pureza. O *Chemical Grade* tem entre 90 e 96% de pureza. O *Polymer Grade*, propeno com o grau necessário para utilização na produção de polipropileno, tem no mínimo 99,5% de pureza (INTRATEC, 2013). Torna-se necessário, eventualmente, a implantação de processos adicionais de purificação do propeno após sua produção para permitir sua polimerização.

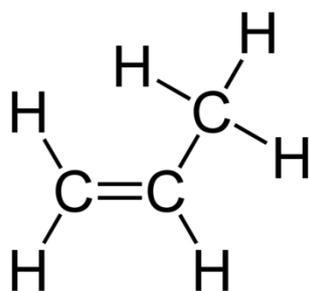


Figura I.1 Estrutura química do propeno, ou propileno.

O polipropileno é formado pela reação de polimerização do propileno e é um dos polímeros mais importantes dentre as poliolefinas, em razão de suas boas propriedades intrínsecas, alta temperatura de fusão, baixa densidade e capacidade de ser produzido com diferentes microestruturas e morfologias.

Na indústria automobilística, o PP encontra aplicação na confecção dos seguintes itens: bandeja traseira (sobre o porta-malas); caixa da bateria; caixa de calefação; caixa de ferramentas; caixa do cinto de segurança; caixa do retrovisor interno; caixa elétrica central; calotas; carpetes; cobertura da bateria (proteção da parte superior, prevenção contra curto-circuito); cobertura do volante; cobertura dos amortecedores; conduto de aspiração de ar; condutos de ar; console; para-choques; porta luvas, dentre vários outros usos (FERNANDES *et al*, 2007) e (HEMAIS, 2003).

Para atender as principais exigências técnicas solicitadas pelas montadoras de automóveis, os compostos de PP devem apresentar um balanço adequado entre rigidez e tenacidade, com boas propriedades de resistência térmica, além de menos insumos importados, atingindo, assim, preços mais competitivos (SANTOS *et al*, 2013) e (FERRO, 2003).

A indústria automobilística teve um importante papel durante o século XX, sendo responsável por grande parte da geração de emprego e renda desta época. Entretanto, do ponto de vista ambiental, o automóvel passou de “solução tecnológica arrojada”, ágil, prático e elegante, para um deteriorador da qualidade ambiental das cidades e, contrário às correntes ecológicas que surgiram a partir da década de 70. A fim de alterar esta taxa, a indústria automobilística começou a implementar uma produção mais limpa em seus processos, reduzindo, gerenciando e reciclando os seus resíduos (MEDINA E GOMES, 2002). Diante deste cenário, a indústria automobilística tem tido muito interesse em utilizar materiais pós consumo, de forma a trazer benefícios, tais como, redução de custos, aumento da competitividade, além de auxiliar na preservação ambiental (FERNANDES *et al*, 2007).

Um importante fornecedor de materiais para a indústria automobilística é o setor industrial responsável pela fabricação de vidros laminados e temperados para serem empregados nos vidros das janelas de veículos (vidros laminados nos parabrisas e temperados em todas as outras janelas). Contudo, nos processos de têmpera ou laminação, é gerado um resíduo industrial constituído basicamente por pó de vidro, que é levado para despejo em aterros, sem uma utilização específica para este material (VALERA *et al*, 2000). Além da origem do pó de vidro a partir dos processos de laminação e têmpera (MEDINA E GOMES, 2002), existem também os vidros retirados das janelas dos automóveis. Estas peças, quando não podem ser reaproveitadas, são descartadas, gerando passivo ambiental. Nestes casos, tais peças podem ser recolhidas e reaproveitadas, sofrendo processos de separação (presença de película protetora polimérica) e moagem. O pó de vidro, assim produzido, pode ser incorporado em materiais poliméricos, levando à obtenção de compósitos com propriedades diferenciadas.

A incorporação de cargas minerais ao PP tem sido alvo de estudos de pesquisa para a produção de materiais com propriedades diferenciadas. A melhora das

propriedades dos produtos finais é função do tipo de carga; do tamanho de partícula da carga mineral que está sendo utilizada e do grau de dispersão destas partículas na matriz do polímero. Dentre as cargas minerais comerciais, o talco e carbonato de cálcio têm sido as mais usadas (RABELLO 2011) e (DE OLIVEIRA 2006). Neste contexto, o presente trabalho visa o estudo de compósitos à base de PP e pó de vidro, com características diferenciadas em relação aos compósitos convencionais e mais sustentáveis.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivos Gerais

Este projeto apresenta um estudo da adição do pó de vidro em matriz de PP para obter propriedades de reforço e comparar com as propriedades alcançadas com compósitos convencionais. A motivação é obter propriedades diferenciadas nos compósitos de polipropileno ao mesmo tempo em que se reaproveita um passivo ambiental (no caso, pó de vidro). O trabalho é complementado com a avaliação do efeito da adição de polipropileno reciclado nas propriedades finais dos compósitos com o intuito de reaproveitar resíduos tanto industriais (pó de vidro) quanto urbanos (PP reciclado oriundo de embalagens). Além disso, será apresentado o efeito de um agente compatibilizante (Polipropileno maleatado – PPMA) na interação entre a carga e a matriz polimérica e como essa interação afeta as propriedades de interesse.

I.2.2 Objetivos Específicos:

- Preparar os compósitos de PP com pó de vidro de acordo com um planejamento experimental;
- Preparar compósitos de PP com Pó de vidro e PP reciclado nas condições definidas no planejamento experimental;
- Comparar as propriedades de compósitos PP/Pó de vidro com compósitos tradicionais à base de PP/CaCO₃;
- Avaliar o efeito da incorporação de agente compatibilizante, PPMA, nas propriedades finais dos compósitos PP/Pó de vidro.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 POLÍMEROS

Em 1909, Baekelend sintetizou em laboratório o primeiro polímero petroquímico obtido a partir de fenol e formaldeído, mas somente após a Segunda Guerra Mundial é que ocorreu o desenvolvimento intensivo da indústria de polímeros, que viria a se tornar o maior setor da indústria petroquímica, absorvendo 90% das matérias-primas petroquímicas (ANTUNES, 2007).

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, gerais, e elas são chamadas então de macromoléculas, que podem ser tanto naturais quanto sintetizadas.

Os polímeros e as macromoléculas possuem conceitos muito semelhantes, pois ambos são moléculas grandes, de elevada massa molar. Segundo MANO E MENDES (1999), polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Possuem ligações químicas covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por n ou DP (*“degree of polymerization”*). Dessa forma, todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros.

Os monômeros são moléculas suscetíveis de reagir para formar polímeros. A composição centesimal do polímero pode ser quase a mesma dos monômeros, ou um pouco diferente, dependendo do tipo de reação que promoveu a interligação dos meros para formar a cadeia polimérica. A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização (Figura II.1). Quando o polímero possui apenas um tipo de mero em sua composição, este é denominado homopolímero. Caso apresente mais de um tipo de mero em sua cadeia, passa a ser chamado de copolímero (MANO E MENDES, 1999).

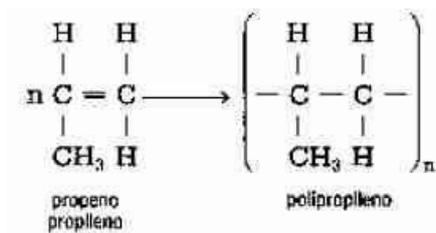


Figura II.1: Esquema de uma reação de polimerização.

Os copolímeros, por sua vez podem ser aleatórios (ou randômicos), quando não seguem qualquer sequenciação, ou alternados, quando há perfeita regularidade de sequenciação, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se sequências de unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. No caso particular desses blocos existirem como ramificações poliméricas, partindo do esqueleto principal da macromolécula, o copolímero é dito grafitizado ou enxertado. A Tabela II.1 abaixo descreve essa classificação.

Tabela II.1: Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros.

Monômero	Polímero		Representação
A	Homopolímero	A-A-A-A-A-A-A....
B	Homopolímero	B-B-B-B-B-B-B.....
A+B	Copolímero	AlternadoA-B-A-B-A-B-A-B-A.....
		Em BlocoA-A-A-A-B-B-B-B-B-B.....
		Graftizado ou enxertado	$ \begin{array}{c} \text{B-B-B-B-B} \\ \\ \text{A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A} \\ \\ \text{B-B-B-B-B} \end{array} $
		Aleatório	...A-B-A-A-B-B-B-B-A-A...

Fonte: (MANO E MENDES, 1999)

Outra classificação importante é o conceito de taticidade (Figura II.2), criada por Natta em 1954 para significar o grau de ordem configuracional em uma cadeia polimérica com regularidade constitucional e centros quirais. Durante a polimerização podem surgir três casos: ou todos os átomos de carbono assimétricos gerados têm a mesma configuração, seja D ou L, e, neste caso o polímero é chamado isotático; ou têm

alternância de configuração, e o polímero é designado sindiotático; ou não tem qualquer ordem, dispondo-se as configurações ao acaso, tratando-se então de um polímero atático ou heterotático (MANO E MENDES, 1999).

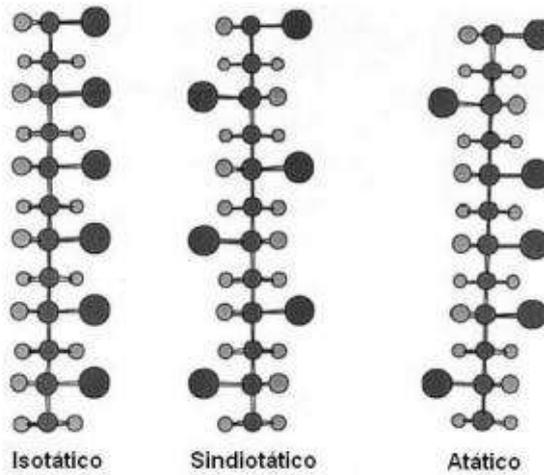


Figura II.2: Representação do conceito de taticidade em polímeros (HARPER, 2004).

Considerando-se um polímero qualquer, é possível classificá-lo de diversas maneiras, conforme o critério escolhido. Na Tabela II.2 estão alguns critérios e suas respectivas classes.

Tabela II.2: Critérios de Classificação de Polímeros.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético
Número de Tipos de monômeros na cadeia principal	<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 • Etc
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Sequência cabeça-cauda • Sequência cabeça-cauda, cauda-cabeça
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

Fonte: (MANO E MENDES, 1999)

II.1.1 Polímeros Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos (“*thermoplastic polymers*”) são materiais que se fundem com aquecimento e solidificam-se por resfriamento, em um processo reversível. Trata-se de polímeros lineares ou ramificados, que se mantêm unidos por forças intermoleculares. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados (MANO E MENDES, 1999).

Termoplásticos consistem em longas moléculas de comprimento da ordem de 20 a 30nm (DAVIS, 1982 *apud* OTA, 2004) e fluem facilmente sob tensão sem elevadas temperaturas, permitindo assim ser fabricado na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriado à temperatura ambiente. Alguns exemplos de polímeros termoplásticos são o polietileno, nylon (poliamida), poliestireno e claro, o polipropileno utilizado neste projeto.

II.1.1.1 Termoplásticos amorfos

Os termoplásticos que possuem cadeias moleculares fortemente ramificadas e cadeias secundárias longas não podem apresentar, devido à sua estrutura irregular, um estado de empacotamento denso. Estas cadeias moleculares são como novelos de lã ou tufo de algodão entrelaçados entre si. O material apresenta-se, portanto, sem estrutura, sendo, por isso, denominado termoplástico amorfo (MICHAELI, 1992).

Outro fator importante na determinação da cristalinidade dos polímeros é a presença de grupos laterais volumosos, como é o caso do PS e PVC, onde os grupos laterais geram um impedimento estérico, que dificulta a compactação e ordenação das cadeias.

Como os termoplásticos amorfos são transparentes em estado incolor, estes materiais também são denominados de vidros sintéticos ou orgânicos (MICHAELI, 1992). PC, PMMA, PS e o PVC são exemplos de termoplásticos amorfos.

II.1.1.2 Termoplásticos semicristalinos

Se as macromoléculas possuírem apenas poucas ramificações e, por isso, pequenas e poucas cadeias secundárias, então existem regiões ordenadas nas cadeias de moléculas individuais, que são, por isso, densamente compactadas. As áreas da molécula com estado de organização elevado podem ser denominadas de regiões cristalinas ou de cristalização. Apesar disso, devido às longas cadeias moleculares que também se entrelaçam na polimerização, não há uma cristalização completa (MICHAELI, 1992). Apenas algumas partes da molécula conseguem, portanto, se manter organizadas, enquanto outras partes estão longe uma das outras e denominadas regiões amorfas, conforme supracitado. São chamados de termoplásticos semicristalinos os termoplásticos onde são encontradas, juntas, tanto regiões cristalinas como amorfas (MICHAELI, 1992). O polipropileno (PP), polietileno (PE), poliacetal (POM) e poliamida (PA) são exemplos de termoplásticos semi-cristalinos.

II.2 COMPÓSITOS

Em diversas aplicações os polímeros vêm sendo empregados crescentemente em substituição a materiais tradicionais como metais e cerâmicas, seja como homopolímeros; formulados com aditivos; na forma de “blendas” e compósitos poliméricos; ou simplesmente empregados devido as suas propriedades diferenciadas, como a leveza, baixo custo de transformação, resistência à corrosão, ótimo isolamento térmico e elétrico e facilidade de conformação em formas complexas. Além disso, é importante notar que o processamento de materiais compósitos poliméricos não necessita de altas pressões e temperaturas o que é um grande atrativo do ponto de vista econômico (OTA, 2004).

Em geral, as propriedades mecânicas dos polímeros não são adequadas para várias aplicações por possuírem resistência inferior se comparadas com as de metais e cerâmicos. Contudo, existe uma tendência de crescimento da indústria de termoplásticos, devido a questões ecológicas aliada com um grande potencial desses materiais, sendo empregados como blendas ou matriz de compósitos usando o processo

de reforço (OTA, 2004). Um exemplo desse potencial são os polímeros de alta performance, conhecidos como plásticos de engenharia (ABS, PA, PTFE etc), que oferecem excelentes propriedades mecânicas.

Os sistemas compostos formados pela combinação de dois materiais poliméricos (blendas) ou um material polimérico e uma carga (compósitos) são materiais de grande interesse tecnológico, devido ao binômio custo-benefício. Nos dois casos o material é constituído de uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa, cujas propriedades dependem de uma boa interação entre essas fases. Em muitos casos são utilizados agentes químicos para melhorar a adesão interfacial e alcançar uma compatibilização tecnológica com ganho de propriedades. Materiais de alto impacto são comercialmente produzidos combinando-se um material termoplástico como fase matricial e um elastômero como fase dispersa. Exemplos de compósitos são o uso de PP com fibra de vidro ou natural. Mais recentemente os nanocompósitos vêm ganhando importância por suas características únicas e melhores propriedades, quando comparados aos compósitos convencionais (ANTUNES, 2007).

Um compósito é um material formado por dois (ou mais) materiais individuais, cuja meta de projeto consiste em se atingir uma combinação de propriedades que não é exibida por qualquer um dos materiais isoladamente e, também, incorporar as melhores características de cada componente. Quando o compósito é formado por apenas duas fases uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada com frequência de fase dispersa, de forma que as propriedades finais dos compósitos são uma função de diversos fatores, principalmente das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas e da forma, tamanho e distribuição da fase dispersa, por exemplo (CALLISTER, 2012).

Segundo CALLISTER (2012), os compósitos podem ser classificados como reforçados com partículas; reforçados com fibras e compósitos estruturais (ver Figura II.3). Neste estudo, os compósitos reforçados com partículas são o foco do trabalho, podendo ser subdivididos em compósitos com partículas grandes e reforçados por dispersão.

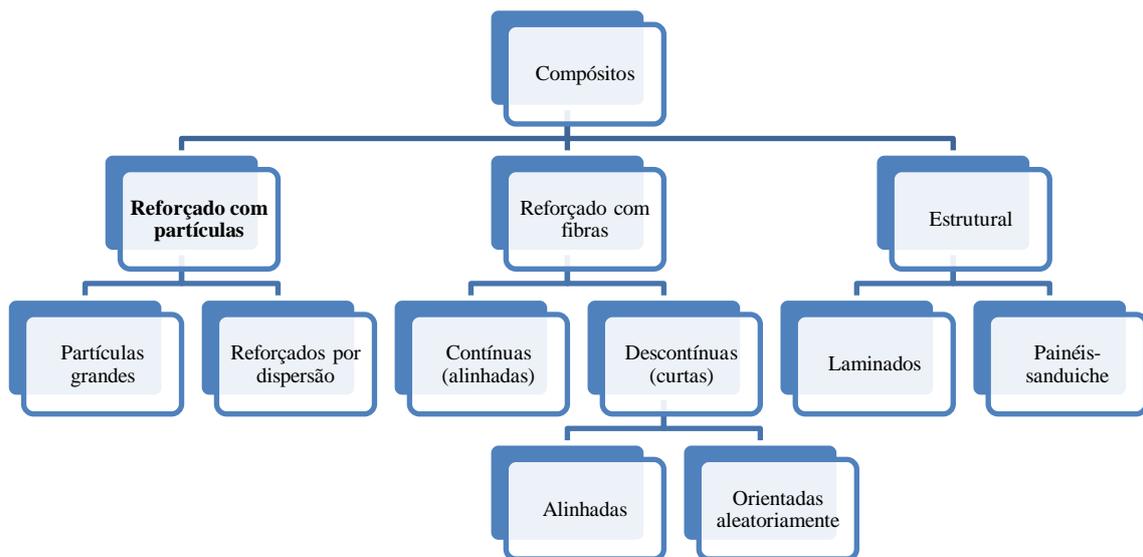


Figura II.3: Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (CALLISTER, 2012)

Os compósitos reforçados por dispersão se diferem dos reforçados com partículas grandes pelo mecanismo de reforço, uma vez que na dispersão as interações partícula-matriz são tratadas em nível atômico ou molecular, com partículas com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μ m. Neste caso, enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas impedem ou dificultam o movimento das discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de tal maneira que propriedades como o limite de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza, são melhoradas (CALLISTER, 2012).

Nos compósitos com partículas grandes as cargas modificam ou melhoram as propriedades do material além de substituir uma parte do volume do polímero com materiais eventualmente mais baratos (a carga). Para a maioria destes compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz, e o mecanismo se baseia no fato de que as partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Dessa forma, parte da tensão aplicada no material é transferida à partícula, que suportam uma fração da carga.

II.3 POLIPROPILENO

O polipropileno é um termoplástico semicristalino e deve ser visto como um conjunto de três tipos: homopolímero, copolímero alternado e o copolímero estatístico (ou randômico). Cada um desses tem aplicações específicas. A Tabela II.3 mostra uma breve descrição dos diferentes tipos de polipropileno (PEREIRA, 2009).

Tabela II.3: Propriedades de diversos tipos de polipropileno.

Família de Produtos	Propriedades Básicas			Aplicação/Tipo
	Rigidez	Resistência a choque/baixa temperatura	Transparência	
Homopolímero	+++	+	++	fibras
Copolímero Estatístico	+	++	+++	embalagens
Copolímero Alternado	++	+++	+	automóveis

Fonte: MONTENEGRO, 2006.

Os três polímeros - homopolímero, copolímero alternado e o copolímero estatístico - podem ser modificados e adaptados às utilizações específicas através das técnicas de formulação ou compostagem (MONTENEGRO, 2006).

Homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Os homopolímeros apresentam alta isotaticidade, e, por conseguinte elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor (PEREIRA, 2009).

Copolímeros Randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. As moléculas de eteno são inseridas aleatoriamente, o que reduz a cristalinidade do material. Por este motivo, os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente do que os homopolímeros (PEREIRA, 2009).

Copolímeros Heterofásicos (muitas vezes também chamados de Copolímeros de Impacto ou de Bloco) são produzidos em dois reatores em série, onde no primeiro se

polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar, então, estas duas fases os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas. A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final, mais do que do método de processamento aplicado. A Tabela II.3 mostra uma breve descrição dos diferentes tipos de polipropileno (PEREIRA, 2009).

O polipropileno é um dos materiais que tem apresentado maior crescimento nos últimos anos, com aplicações em diversos segmentos do mercado. Em nível comercial, são produzidos o polipropileno isotático (homopolímero), copolímeros de propileno-etileno e ligas poliolefínicas (Processo Catalloy).

II.3.1 Aplicações do Polipropileno

O Polipropileno (PP) e seus compósitos possuem diversas aplicações no setor doméstico, indústria de embalagens e peças automotivas, incluindo painel de instrumentos, para-choque e frisos de portas, por exemplo (PÉREZ *et al*, 2003) & (ZHANG *et al*, 2004).

Seus compósitos carregados com fibra de vidro são muito usados para peças nas quais a resistência mecânica, como a resistência à tração e a resistência ao impacto, são muito importantes. Alguns exemplos destes tipos de aplicação são os casos das ventoinhas dos radiadores do sistema de arrefecimento de veículos. As ventoinhas são usadas neste tipo de sistema para auxiliar o radiador, que é um trocador de calor, no resfriamento do líquido usado, para evitar o fenômeno de superaquecimento do motor. Outras aplicações são os pára-choques dos veículos e os defletores, que também fazem parte do sistema de arrefecimento e são fabricados de compósitos de polipropileno com 30% de fibras de vidro (OTA, 2004).

O carro Chrysler PT Cruiser (Figura II.4) utiliza polipropileno reforçado com fibras de vidro longas para painéis de sonorização do ruído, colocados sobre a cabeça do

motor. Estes componentes devem ser flexíveis e resistir ao impacto de pedras e outros objetos.



Figura II.4: (A) Carro Chrysler PT Cruiser e (B) motor.

O Jaguar XL (Figura II.5) utiliza polipropileno reforçado com fibras de vidro longas, em vez de aço ou alumínio nos componentes estruturais dos módulos das portas; e no reforço da grelha, onde são fixadas as partes funcionais, tais como faróis, radiador. Estes componentes facilitam o uso da tecnologia modular, ao permitir a integração de vários componentes, além das vantagens em termos de custo de produção.



Figura II.5: (A) Carro Jaguar e (B) peças modulares

O Fiat Stilo utiliza polipropileno reforçado com fibras de vidro no módulo frontal (Figura II.6) com 19 componentes, tais como: radiador, sistema de ar-condicionado, faróis, sistema de refrigeração do óleo, ventoinhas, entre outros. O módulo é mais leve, mais compacto e apresenta maior eficiência nas trocas de calor.



Figura II.6: Módulo de Polipropileno reforçado.

II.3.2 Características morfológicas do Polipropileno

As propriedades do polipropileno variam com a sua morfologia cristalina desenvolvida durante a sua moldagem. Diversas questões são definidas na síntese da resina, como a morfologia, peso molecular, distribuição de massa molar e regularidade da cadeia, contudo, um processo de recristalização acima de 80°C é capaz de influenciar diversas propriedades, como a resistência ao impacto, módulo elástico e densidade, por exemplo (OTA, 2004). Assim, o PP pode se apresentar de diferentes formas, mas do ponto de vista de aplicação industrial, sua forma isotática (iPP) é mais interessante do que a forma sindiotática (sPP), devido ao baixo custo, a alta temperatura de distorção térmica e alta rigidez, embora possua baixa tenacidade (STRICKER *et al*, 1997 *apud* OTA, 2004).

Segundo TANCREZ *et al* (1994) *apud* OTA (2004), são inúmeras as características que fazem do PP um material muito utilizado na indústria, como por exemplo a facilidade de produção; inércia química, sendo possível sua aplicação em ambientes corrosivos; e boas características mecânicas, devido, em grande parte, à sua natureza semicristalina. Assim, apesar do polipropileno não ser um polímero de alto desempenho, sua versatilidade de projeto a nível molecular faz dele um polímero amplamente reconhecido como um bom material (HAMADA *et al*, 2000).

II.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES

A compatibilidade entre um material de reforço e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades finais dos compósitos, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fase dispersa.

Quando há incompatibilidade, a interface torna-se a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface. Muitos trabalhos sugerem adicionar agentes compatibilizantes. Além da incorporação do agente compatibilizante, um processo de mistura adequado também deve ser conduzido. (ARAÚJO, 2009).

Alguns autores utilizam diferentes tipos de compatibilizantes de acordo com a matriz polimérica, e dentre os principais compatibilizantes destacam-se o anidrido maleico graftizado (MA) em diferentes polímeros.

Dentre alguns usos do MA pode-se citar o trabalho de PASBAKSH (2009) em que o autor utilizou um monômero de borracha de etileno-propileno-dieno graftizada com o anidrido maleico (EPDM-g-MA) para preparação de nanocompósitos reforçados com nanotubos de haloisita; O polipropileno maleatado (PPMA) foi utilizado por CHRISSOPOULOU (2011) em seus estudos de nanocompósitos reforçados com silicatos; CHOW (2005) utilizou como matriz uma blenda de polipropileno/poliamida 6 reforçada com uma organoargila compatibilizada com borracha etileno-propileno graftizada com anidrido maleico (EPR-g-MA) e por fim, FARAHANI (2008) investigou as propriedades de nanocompósitos de poliamida 66 usando como agentes compatibilizantes o estireno-etileno-butileno-estireno também graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA).

Outros compatibilizantes podem ser citados, como o polipropileno graftizado com ácido acrílico (PP-g-AA), utilizado por CHINELLATO (2010) em nanocompósitos de polipropileno/organoargilas e o metacrilato de metila (MMA) utilizado por KESKKULA (1987) com matriz de polímeros estirênicos.

II.4.1 Polipropileno Maleatado (PPMA)

O PPMA é um dos agentes compatibilizantes mais utilizados. Este material apresenta na sua estrutura um grupamento polar que poderá favorecer o desenvolvimento de interações físicas entre a matriz termoplástica e a carga (SILVA, 2004).

Poliolefinas maleatadas são usadas para modificar quimicamente a matriz. Tal modificação da matriz desenvolve a interação entre os grupos anidridos dos agentes de acoplamento maleatados e os grupamentos polares da carga.

Com o objetivo de produzir peças para engenharia, um estudo amplo sobre o efeito de diferentes agentes compatibilizantes tais como silanos (ELVY *et al* 1995), polipropileno graftizado com anidrido maleico (KEENER *et al* 2004), isocianetos (KARMARKAR *et al* 2007), dentre outros, foram relatados na literatura.

Com relação às características do PPMA, as propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas pela sua massa molar média (M_w) e pelo seu grau de graftização (%). O PPMA com baixa massa molar média não se difunde suficientemente e não interage muito bem com a matriz de polipropileno, enquanto que o PPMA com M_w excessivamente alto pode não permitir que o agente de acoplamento resida na interface entre PPMA e a matriz de PP (HEE-SOO KIM *et al.*, 2007).

Um baixo grau de graftização do PPMA não oferece interação suficiente por ligação de hidrogênio entre o grupo anidrido do PPMA e o reforço natural; enquanto o alto grau de graftização do PPMA pode reter o agente de acoplamento muito perto da superfície hidrofílica e não permitir suficiente interação com a fase matriz contínua (HEE-SOO KIM *et al.*, 2007).

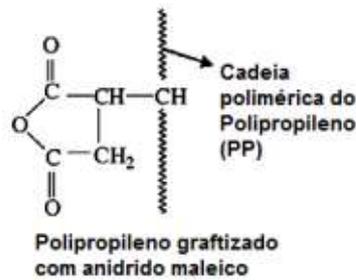


Figura II.7: Esquema do Polipropileno Maleatado.

Enfim, segundo DOS SANTOS (2011), o uso de poliolefinas funcionalizadas, como o PPMA, tem sido extensivamente pesquisado para melhorar a adesão interfacial do PP com vidro e fibras de carbono e para uso em misturas imiscíveis de polipropileno-amida e polipropileno-poliéster, além de ter aplicação como auxiliar para o processamento de plásticos degradáveis (DOS SANTOS, 2011).

II.5 MECANISMOS DE REFORÇO

As propriedades de interesse para a indústria automotiva podem ser ajustadas com estudos na melhoria da matriz polimérica, da carga, da interface polímero-carga entre outros (LOPES E SOUZA, 1999). A interface é referida como a ligação entre a superfície da carga e a matriz, e uma vez que a matriz recebe o reforço, ocorre um contato íntimo entre eles que pode ou não haver adesão. Para uma mesma combinação de materiais, diferentes mecanismos de adesão podem ocorrer, como por exemplo, a adesão mecânica, química, eletrostática e por interdifusão (MATHEUS E RAWLINGS, 1994). O grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula.

O comportamento tensão-deformação de muitos polímeros reforçados pode ser alterado por promotores de adesão e agentes de acoplamento interfaciais (como o anidrido maleico, por exemplo) que alteram a adesão e a natureza da interface matriz-carga (LOPES E SOUZA, 1999).

II.5.1 Uso do vidro como agente de reforço

O uso do vidro em matriz de polipropileno tem sido muito estudado e utilizado na sua forma de fibras de vidro em materiais em que as propriedades mecânicas são muito importantes, como a resistência a tração e ao impacto.

Existem muitos grupos de vidros, por exemplo, a sílica, o oxinitrito e o fosfato, porém a sílica é a mais importante para uso em compósitos (MATTEWS E RAWLINGS, 1994). As fibras de vidro curtas do tipo E (E-glass), obtidas a partir de uma mistura de óxidos de Si, Al, B, Ca e Mg, são normalmente usadas como reforço para termoplásticos devido ao seu baixo custo, comparados com a aramida e o carbono (WAMBUA *et al*, 2003) e resultam na melhoria das propriedades de resistência ao impacto e rigidez (LARENA *et al*, 1992).

O vidro é um ótimo agente de reforço porque tem alta resistência à tração (acima de 3,6GN/m) e um alto módulo de Young (94GN/m²), além de ser um produto inerte, não inflamável, não sendo afetado por agentes biológicos e com boa resistência aos ataques de solventes e produtos químicos.

Com os compósitos de vidro com matriz de termoplásticos, a interação interfacial é, em muitos casos, muito fraca. Em particular com polímeros poliolefínicos como o polipropileno, existe uma baixa ou nenhuma reação química entre o vidro e a matriz. O interesse do polipropileno nas aplicações como matriz em compósitos vem crescendo e a adesão deste polímero apolar para a superfície do vidro, também apolar é um importante desafio (THOMASON E SCHOOLENBERG, 1994).

Além do uso da fibra de vidro existem também aplicações de micro esferas de vidro, contudo, o uso de pó de vidro residual ainda é uma carga pouco explorada como reforço.

II.6 DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Diversos programas de desenvolvimento de inovações tecnológicas sustentáveis e programas de administração ecologicamente responsáveis vêm se tornando mais comuns impulsionadas pelo crescimento da conscientização ecológica e a legislação ambiental cada vez mais rígida. O acúmulo do lixo plástico causado pelo aumento do consumo per capita de resinas termoplásticas vem demandando enormes esforços em pesquisa e desenvolvimento para substituição dos termoplásticos com potencialidade para substituição dos termoplásticos tradicionais (ANTUNES, 2007).

Para aperfeiçoar um processo produtivo, torna-se necessário diagnosticar o fluxograma do processo e levantar os *inputs* (água, energia, matéria-prima etc) e os *outputs* (produtos, resíduos, efluentes, emissões atmosféricas etc). Em geral, os *inputs* são recursos naturais que, frequentemente, conduzem a impactos ambientais como, por exemplo, destruição de ecossistemas, poluição atmosférica etc. Os *outputs* são passivos ambientais gerados pela atividade, material residual (sólido, líquido ou gasoso) que, caso não sejam submetidos a uma gestão ambiental adequada, podem gerar impactos ambientais permanentes (REIS, 2012).

Um processo produtivo sustentável possui um fluxo circular, onde os *outputs* são reintegrados ao processo, o que reduz os impactos e os custos, na geração dos *inputs* e na destinação e tratamento dos *outputs*. A reciclagem é um exemplo deste tipo de estratégia produtiva sustentável. A reciclagem trata-se, portanto, de uma tentativa de reaproveitar o material, os recursos naturais e a entropia gastos na produção de resíduo sólido, reintroduzindo-o em um novo processo produtivo e, assim, transformando o *output* de um processo no *input* do mesmo ou de outro processo (REIS, 2012).

A indústria automobilística visa tornar o automóvel um produto sustentável e eficiente, não apenas no ponto de vista ecológico, mas também do financeiro para o consumidor. Para isso, desde a década de 90 novos modelos já vem incorporando materiais e processos de menor impacto ambiental. Como não existe uma solução universal para um problema da complexidade de um automóvel, todas as etapas da produção precisam ser monitoradas, da fabricação dos materiais constituintes à montagem final (MEDINA E GOMES, 2002).

Dessa forma, a indústria automotiva vem trabalhando dentro do que se chama DFE – *Design for the Enviroment* – ou projetando para o meio ambiente, fazendo com que variáveis ambientais sejam introduzidas em todas as estratégias produtivas da fábrica, tal como no projeto do produto (automóveis e autopeças), do processo (fabricação de peças e montagens) e das tecnologias a eles associadas (tratamento de materiais, pintura etc). Surgem neste cenário, desta forma, o conceito de projeto sustentável chamado de *Ecodesign* (projetar para reciclar) de ecoeficiência e da análise do ciclo de vida do produto (MEDINA E GOMES, 2002).

Paralelamente torna-se importante ressaltar que foi aprovada a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto em 2010. Assim, os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza devem promover o aproveitamento de resíduos sólidos, direcionando-os para a sua cadeia produtiva, reduzir a geração de resíduos e estimular o desenvolvimento de produtos derivados de materiais reciclados. Com isso, a indústria automobilística, como todas as empresas, deverá se adequar às exigências legais presentes na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei 12.305 (BRASIL, 2010), sobre a responsabilidade desde a aquisição da matéria prima até o descarte dos componentes dos automóveis, como exemplo os para-choques.

Enfim, a reciclagem é essencial não só para atender a PNRS, mas também na geração de empregos, aumento da vida útil de aterros e recuperação de recursos naturais utilizados durante o ciclo de vida dos artefatos plásticos no automóvel.

II.6.1 Plásticos

Na indústria automobilística, o principal método de reprocessamento dos plásticos passa pela desmontagem e separação das peças e pela trituração do material separado. Tecnicamente todos os plásticos utilizados em automóveis são recicláveis, mas exigem uma marcação específica dada sua grande diversidade, em um automóvel podem-se encontrar em média 40 tipos de plásticos diferentes, cada um com variações na sua composição, aditivos e corantes, e em quantidades tão pequenas que a sua separação para reciclagem não é viável (MEDINA E GOMES, 2002).

As diversas famílias de plásticos existentes muitas vezes não são compatíveis entre si. Assim, há misturas que podem resultar em materiais sem as especificações técnicas necessárias para a reciclagem, o que afeta a reciclabilidade da peça e do automóvel como um todo (MEDINA E GOMES, 2002).

Existe então uma resistência muito grande para a reciclagem do plástico, da indústria automotiva e até da indústria de plásticos. Os argumentos são vários, dentre eles, que o plástico virgem utiliza uma matéria-prima (petróleo) relativamente barata. Além disto, é um material cujo processamento utiliza pouca energia e baixas pressões. O reprocessamento do material pós-consumo necessita de triagem, lavagem e da sua conversão aos monômeros, para que novamente fossem tornados em polímeros, e todos esses processos, quando comparados ao custo da geração de plástico virgem, são substanciais (BAIRD E CANN, 2011).

Porém, todos esses argumentos sobre a desvantagem da reciclagem dos plásticos estão apoiados em pilares econômicos e são comumente rebatidos com argumentos socioambientais. O mais defendido é o fato de que todos os processos de reciclagem de plásticos evitam a sua disposição em aterros sanitários, minimizando o problema da falta de espaço, principalmente nas grandes cidades, com reflexos positivos sobre os aspectos ambientais da cadeia. Outro muito difamado é que voltar para o ciclo produtivo, este material gera economia de recursos naturais, de energia elétrica e de água consumidos na produção de matérias-primas virgens. É ressaltado de que práticas de reciclagem energética ou química apenas deverão ser adotadas após esgotadas todas as possibilidades de reciclagem mecânica (ABIPLAST, 2011). A Figura II.8 demonstra um fluxograma do gerenciamento de resíduo ideal com enfoque na reciclagem do plástico.

Segundo indicadores da ABIPLAST (2012) os índices de material pós-consumo estão avançando no país, sendo a reciclagem mecânica apresentando um avanço de 12% de 2011 para 2012. Contudo, o material mais reciclado é o PET, seguido pelos produtos à base do polietileno da indústria de embalagens.



Figura II.8: Fluxograma da reciclagem mecânica (ABIPLAST, 2011)

Dessa forma, segundo SANTOS (2011), é comum na indústria de fabricação de para-choques, a utilização de até 10% m de material pós-consumo misturado ao virgem, mantendo as propriedades desejadas para o produto final, como por exemplo, estabilidade dimensional, resistência à compressão, flexão e impacto.

Em seu estudo, SANTOS (2011) verificou que as misturas de PPvirgem/PPpós-consumo/EPDM nas composições até 60% m de PPpós-consumo em relação ao PPvirgem, quando produzidas nas condições de processamento estudadas naquele trabalho, podem ser utilizadas para a fabricação de pára-choques, substituindo o PPvirgem. Em outras palavras, essas misturas de PPvirgem/PPpós-consumo/EPDM apresentam propriedades mecânicas e reológicas similares ou superiores às do PPvirgem, mostrando o potencial de incorporação de materiais reciclados à matriz de polímeros virgem.

II.6.2 O vidro

O vidro das embalagens é um material totalmente reciclável, por isso quando se fala em reciclagem, principalmente na indústria vidreira, o assunto sempre teve um grande destaque, e ganhou forças nos últimos anos com os grandes investimentos feitos para promover e estimular o retorno da embalagem de vidro descartável como matéria-prima. O vidro pode ser reciclado várias vezes, pois é feito de minerais como areia, barrilha, calcário e feldspato. Ao se agregar o caco de vidro na etapa de fusão de vidro, diminui-se a retirada de matéria-prima da natureza (PRS, 2014).

Entende-se como reciclagem de vidro o processo industrial de derretimento de resíduos de vidro para a fabricação de novos produtos, na maior parte das vezes, embalagens. Vidros reciclados são misturados com matéria prima nova e em média as garrafas de vidro são compostas em cerca de 60% de vidro reciclado. Dependendo da cor, esse percentual ainda pode chegar a 90%. Dessa forma, resíduos de vidro são uma importante fonte de matéria prima para a fabricação de novas embalagens de vidro (PRS, 2014).

Outro uso de resíduos de vidro está no reaproveitamento do resíduo dos processos de têmpera ou laminação para peças da indústria automotiva (janelas, por exemplo). Este material é constituído basicamente por pó de vidro, que é levado para despejo em aterros, sem uma utilização específica para este material (VALERA *et al*, 2000). Além da origem do pó de vidro a partir dos processos de laminação e têmpera (Medina e Gomes 2002), existem também os vidros retirados das janelas dos automóveis. Estas peças, quando não podem ser reaproveitadas, são descartadas, gerando passivo ambiental. Nestes casos, tais peças podem ser recolhidas e reaproveitadas, sofrendo processos de separação (presença de película protetora polimérica) e moagem. Mesmo nos processos de reciclagem é comum haver pó de vidro residual entre os cacos utilizados, o que torna difícil a reciclagem dessas finas partículas e pode acarretar problemas de corrosão nos fornos. Dessa forma, este projeto oferece uma aplicação para este material. O pó de vidro pode então ser incorporado em materiais poliméricos, levando à obtenção de compósitos com propriedades diferenciadas.

CAPÍTULO III – ASPECTOS MERCADOLÓGICOS

III.1 POLÍMEROS E COMPÓSITOS

Com relação à oferta e demanda de olefinas leves, é interessante notar que a demanda por produtos petroquímicos possui uma estreita relação com o grau de aquecimento da economia, que pode ser medido através de parâmetros como o crescimento do produto interno bruto (PIB). Com o aquecimento da economia tanto nacional quanto mundialmente no período de 2004 a 2008, a demanda por estes produtos sofreu um acentuado aumento, que permitiu o incremento de margens, com a elevação do fator de utilização das plantas e a absorção do excesso de capacidade instalada, o que caracteriza período de alta no ciclo da petroquímica (SEIDL e BORSCHIVER, 2012).

Entretanto, com a crise financeira internacional, em 2008, houve a coincidência de dois fatores negativos para a indústria: A grande adição de capacidade e a retração da demanda, o que contribuiu para o período de baixa do ciclo petroquímico. Deste modo, depende-se da recuperação econômica mundial e da eficácia dos programas governamentais de estímulo à economia para que possa ter um balanço menos estreito de oferta *versus* demanda (SEIDL e BORSCHIVER, 2012).

III.1.1 Aspectos Mercadológicos na Europa

O mercado dos plásticos na indústria automotiva é de fundamental importância, tendo sido introduzido em automóveis na década de 1950 e hoje em dia ele corresponde ao segundo material mais comumente utilizado na fabricação de veículos. Um carro moderno médio de 1.500 kg contém entre 12 e 15% de material plástico distribuídos entre mais de 2 mil partes de diferentes formas e tamanhos. Sob o capô de determinados carros, por exemplo, pode-se encontrar o coletor de admissão de ar feito de plástico

reforçado com fibras de vidro, permitindo o fluxo de ar otimizado, liberdade de design e reduções gerais de preço e custo (PLASTICS, 2013).

A demanda por plásticos na Europa em 2012 foi de 45,9MTon, distribuídos nos segmentos conforme a Figura III.1, onde pode-se notar uma parcela significativa na indústria automotiva correspondente a aproximadamente 3,8MTon destinados à esse segmento.

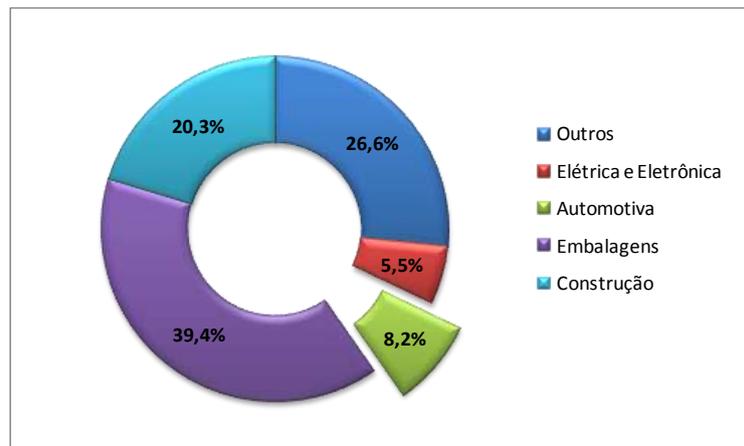


Figura III.1: Demanda de plásticos por segmento na Europa em 2012. (adaptado de PLASTICS, 2013)

Apesar do grande volume de compósitos produzidos pela construção civil, a participação do setor no faturamento da indústria de compósitos é proporcionalmente pequena. Esse fato decorre do baixo valor agregado dos compósitos utilizados na construção civil, especialmente quando comparados a aplicações mais nobres e especializadas como no setor automotivo (SOUZA, 2010).

Dos 3,8MTon presentes na indústria automotiva na Europa em 2012, pode-se observar na Figura III.2 que mais da metade da sua aplicação (52,5%) é no interior do veículo, na forma de painéis, estofados, porta-luvas etc; uma porcentagem menor (21%) se encontra no exterior na forma de para-choques, frisos etc; sob o capô temos 14,5% e na parte elétrica 12%. (PLASTICS, 2013).

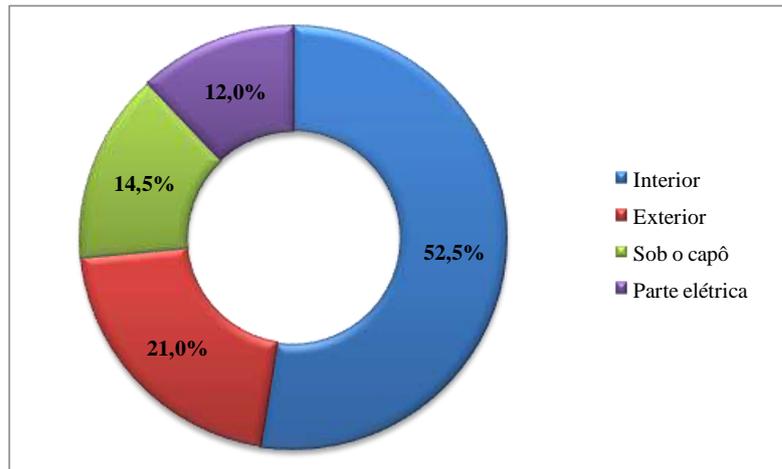


Figura III.2: Distribuição da aplicação do plástico nas partes de um automóvel. (adaptado de PLASTICS, 2013)

Com relação aos tipos de plásticos utilizados no setor automotivo destaca-se na Figura III.3 o Polipropileno com 28,6% seguido pelo PUR com 17,4% utilizado principalmente como espuma nos estofados, entre outros. A razão dessa ampla utilização do Polipropileno, como já mencionado, deve-se às suas boas propriedades intrínsecas, já que compósitos de PP apresentam um balanço adequado entre rigidez e tenacidade, necessário para atender as principais exigências técnicas solicitadas pelas montadoras de automóveis.

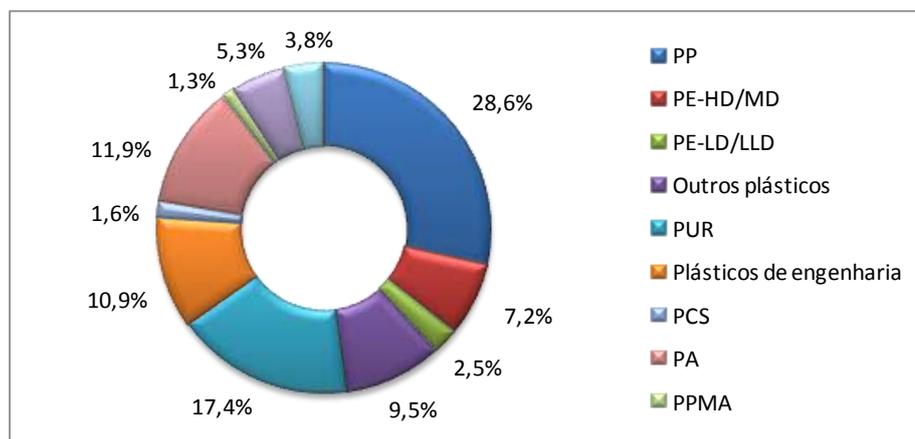


Figura III.3: Tipos de plásticos utilizados no setor automotivo. (adaptado de PLASTICS, 2013)

III.1.2 Aspectos Mercadológicos no Brasil

Com relação ao mercado interno de PP para a indústria automotiva, o ano de 2013 foi um divisor de águas na indústria automotiva nacional, devido ao início da participação do Brasil como sede de montadoras de veículos globais Premium, contrariando a tendência atual de mercado para carros econômicos. Em meio a anúncios em setembro/outubro de 2013 de novas fábricas para modelos de luxo da Audi, Mercedes Benz e BMW, com a especulação de uma construção de um utilitário vip pela Land Rover, o mercado de compósitos de engenharia tende a se aquecer, uma vez que carros de luxo estão intimamente relacionados à necessidade de aplicações de plásticos (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2013).

Segundo projeção da consultoria Roland Berger, a capacidade instalada do setor automotivo vai passar das atuais 4,5 milhões de unidades para 6,8 milhões em 2017, com vendas internas de autos e comerciais leves passando de 3,6/3,8 milhões de unidades para 4,4/5,8 milhões em 2017 (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2013).

Segundo dados da consultoria Maxiquim, compostos de PP respondem por 40% do mercado interno de plásticos de engenharia, umbilicalmente ligados a autopeças e situado em torno de 450.000 toneladas em 2012 e deverão responder pelo volume de 580.000 toneladas em 4 anos e, compostos de PP tendem a evoluir à média de 7,3% anuais (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2013).

Os compostos de PP no mercado nacional são liderados por LyondellBasell, Produmaster, Borealis e Styron, totalizando capacidade de 180.000 t/a (inclusos 10% de importações) e as autopeças abocanham 74%. Para o futuro próximo, a Produmaster aposta em componentes de PP com fibra de vidro para substituir o uso da poliamida em peças como para-lama injetado; a Styron por sua vez salienta a melhora na resistência a ranhuras obtida em Inspire, uma série de compósitos de PP que terá materiais de baixa fluidez para baixar o peso em aplicações como para-choques, sendo alguns desses materiais utilizando fibras longas de vidro. A Nova Trigo, atuante na aditivação de PP e PA está expandindo sua unidade de 1.500t/mês em São Paulo e aposta em fibras

importadas de baixo índice de oxidação e cargas como as do tipo híbrido para redução do peso específico de determinadas peças (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2013).

Enfim, todos os investimentos das empresas desse setor corroboram a ideia de que o mercado de automóveis no Brasil irá sofrer uma expansão devido a abertura do nicho de veículos de luxo no país, já citado anteriormente, e assim, a indústria de polímeros deve acompanhar esse desenvolvimento.

III.1.3 Aspectos Mercadológicos no mundo

Para melhor compreensão sobre as tecnologias desenvolvidas no mundo no setor de compósitos de PP e vidro na indústria automotiva foi feita uma busca na base de dados da *Derwent Innovations IndexSM* para acompanhar o que há de mais atual em relação à depósitos de patentes.

A *Derwent Innovations Index* (DII), disponível via Portal de Periódicos CAPES, contempla depósitos de patentes datados a partir de 1963 até os dias de hoje, e indexa documentos de patentes depositados, publicados e eventualmente concedidos em mais de 40 países.

A estratégia adotada foi a busca das patentes publicadas nos 10 últimos anos contendo as palavras-chave “*polypropylene*”, “*composites*”, “*glass*”, “*automotive*” e sinónimas totalizando 284 patentes mostradas na Figura III.4 a seguir.

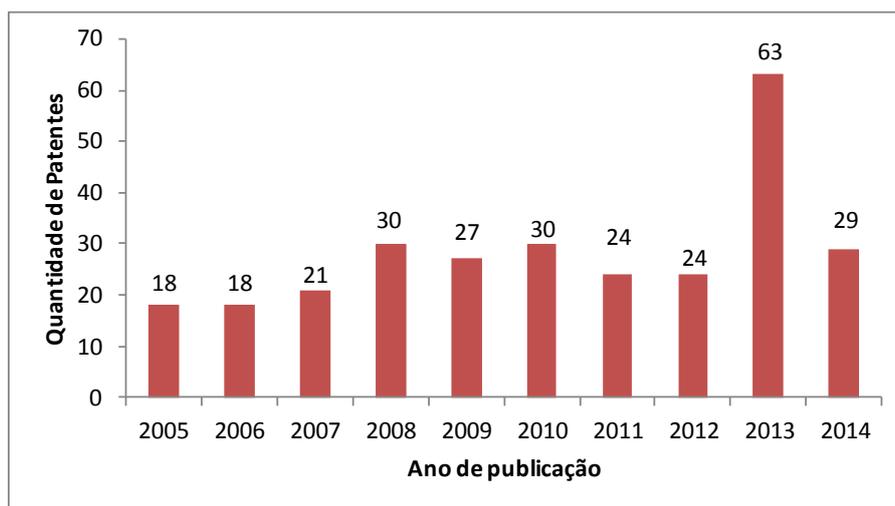


Figura III.4: Quantidade de patentes depositadas em função dos anos. (Elaboração própria a partir de dados da Derwent Innovations IndexSM)

Pode-se observar que houve um crescimento desde 2005 na quantidade de depósitos, atingindo um pico no ano de 2013 com 63 patentes. Vale ressaltar que o ano de 2014 não está completo, portanto, este valor pode sofrer alterações à medida que novos documentos forem sendo indexados à base. Além disso, merece atenção também o fato da pesquisa ser limitada a compósitos de polipropileno com vidro, o que exclui blendas, compósitos com cargas e matrizes distintas, sendo interessante observar que muitas das patentes recuperadas utilizam fibras de vidro, micro esferas de vidro e outras variações distintas do pó de vidro residual abordado neste trabalho. De fato, ao incluir na busca o termo “*glass powder*” e sinônimas, não foi recuperado nenhum documento significativo.

Dentre as patentes analisadas, pode-se observar como depositantes diversas empresas e instituições, como a coreana Hyundai e o Instituto Tecnológico de Massachusetts, além de empresas do setor petroquímico como a Basf e Dow, por exemplo.

Para a busca de principais temas de P&D foi feita também uma busca de artigos na base de dados *Web of Science*, também disponível gratuitamente via Portal de Periódicos CAPES, utilizando a mesma estratégia de busca de patentes com o intuito de localizar os estudos publicados nessa área. Obteve-se um total de 54 artigos distribuídos conforme segue na Figura III.5 a seguir.

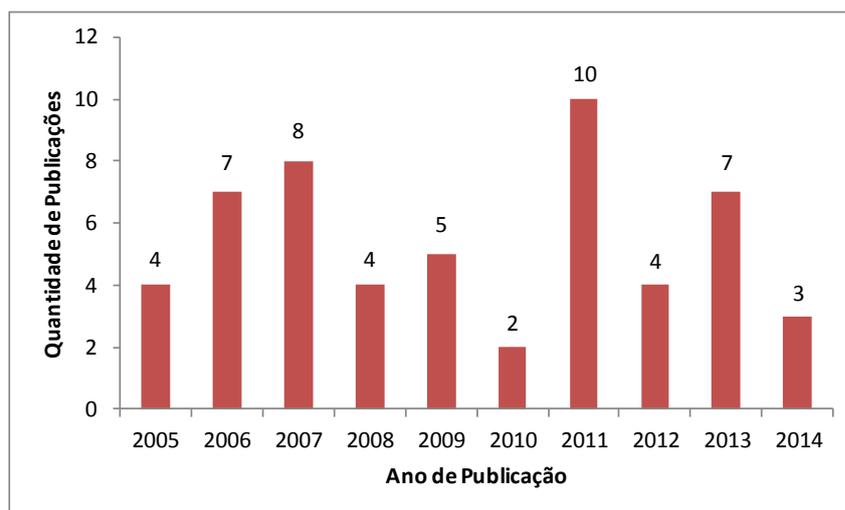


Figura III.5: Quantidade de artigos publicados em função dos anos. (Elaboração própria a partir de dados da Web of Science)

Pode-se observar que não há uma tendência clara na distribuição de publicações, com um pico em 2011 com 10 publicações sobre o tema. Vale ressaltar que o ano de 2014 não está completo, portanto, este valor pode sofrer alterações à medida que novos artigos forem sendo indexados à base.

Novamente, nesta busca estão os estudos onde o vidro é utilizado para fabricação de compósitos com polipropileno, contudo as formas mais usuais da carga, como a fibra de vidro e micro esferas são predominantes nos artigos recuperados.

No que concerne a Indústria Automotiva há diversos estudos e novidades em andamento relacionados à compósitos de PP, com o objetivo de substituir peças já existentes por produtos com melhores propriedades intrínsecas, menores custos ou maior apelo sustentável. Uma das possíveis razões pela qual o número de artigos nessa área é bem menor que a de patentes pode ser devido ao sigilo necessário para patentear uma invenção. Assim, muitos pesquisadores podem achar mais atrativo solicitar o pedido de patente do que publicar seus estudos na forma de artigo.

Enfim, com relação aos compósitos poliméricos na indústria automotiva, existem alguns fatores que mais impedem a sua expansão. Dentre eles estão a dificuldade de reciclagem do material após o fim da sua vida útil e a dificuldade em obter uma qualidade superficial Classe A, que dispensaria outros tratamentos superficiais depois da moldagem da peça.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E METODOLOGIA

IV.1 MATERIAIS

A resina utilizada para a preparação dos compósitos foi o Polipropileno H 605 cedido pela Braskem. A Tabela IV.1 mostra as especificações do PP usado neste trabalho.

Tabela IV.1: Especificações do PP H605.

Propriedades Físicas e Mecânicas	Método ASTM	Valores
Densidade, g/cm ³	D 792	0,905
MFI, g/10min (230°C, 2,16kg)	D 1238	2,1
Módulo de Flexão, à 1%, MPa	D 790	1600
Resistência à Tração no Escoamento, MPa	D 638	37
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	101
Resistência ao Impacto Izod, a 23°C	D 256	45

Dados da Braskem Petroquímica.

Segundo o fabricante, a resina utilizada no estudo é um material de baixo índice de fluidez indicada para processamento de extrusão. Apresenta ótima processabilidade e produtividade e ótimo balanço de rigidez/impacto. (BRASKEM, 2013)

O Polipropileno reciclado foi cedido pela empresa Poli Injet e é um material de origem da indústria de embalagens, tendo sido selecionado, lavado e picotado antes do processamento.

O Polipropileno Maleatado (PPMA) utilizado foi o da fornecedora Chemtura, de nome comercial Polybond 3200 cujo teor de anidrido maleico é de 1%, m/m, segundo a fornecedora.

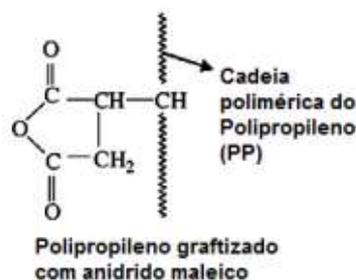


Figura IV.1: Esquema da estrutura do PPMA

O pó de vidro utilizado foi cedido pela empresa Massfix, que atua no setor de reciclagem de vidro e recicla todos os tipos de vidro, como por exemplo, cacos de vidro planos, vidros laminados e vidros de embalagens oriundos de espelhos, para-brisas, vidraçarias, vidros temperados entre outros. O pó de vidro é o resíduo do processo de reciclagem e trata-se de um material fino e de difícil manuseio, que é levado muitas vezes para despejo em aterros, sem uma utilização específica para este material.

O carbonato de cálcio utilizado foi o carbonato natural desagregado, de nome comercial “Mícron 1/9 CD” Lote 666 de Nov/13 com tamanho de partícula em torno de 1,9 µm, de acordo com informação do fornecedor Mícron-Ita.

Algumas características da carga Mícron 1/9CD estão representadas na Tabela IV.2 abaixo:

Tabela IV.2: Características típicas do Mícron 1/9CD.

Características Físicas		Características Químicas	
Tamanho mediano (mícron)	Máx. 2,0	CaCO ₃ (%)	Mín. 83
Corte Superior a 97% (mícron)	Máx. 7,5	MgCO ₃ (%)	Máx. 15
Cor	Branca	Umidade (%)	<0,3
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,9	Insolúveis em HCl (%)	<1,5
pH (1g/100g H ₂ O)	9	SiO ₂ (%) (já incluídos em insolúveis em HCl)	<0,75

Dados da Mícron-Ita.

A Figura IV.2 mostra os materiais utilizados neste projeto.

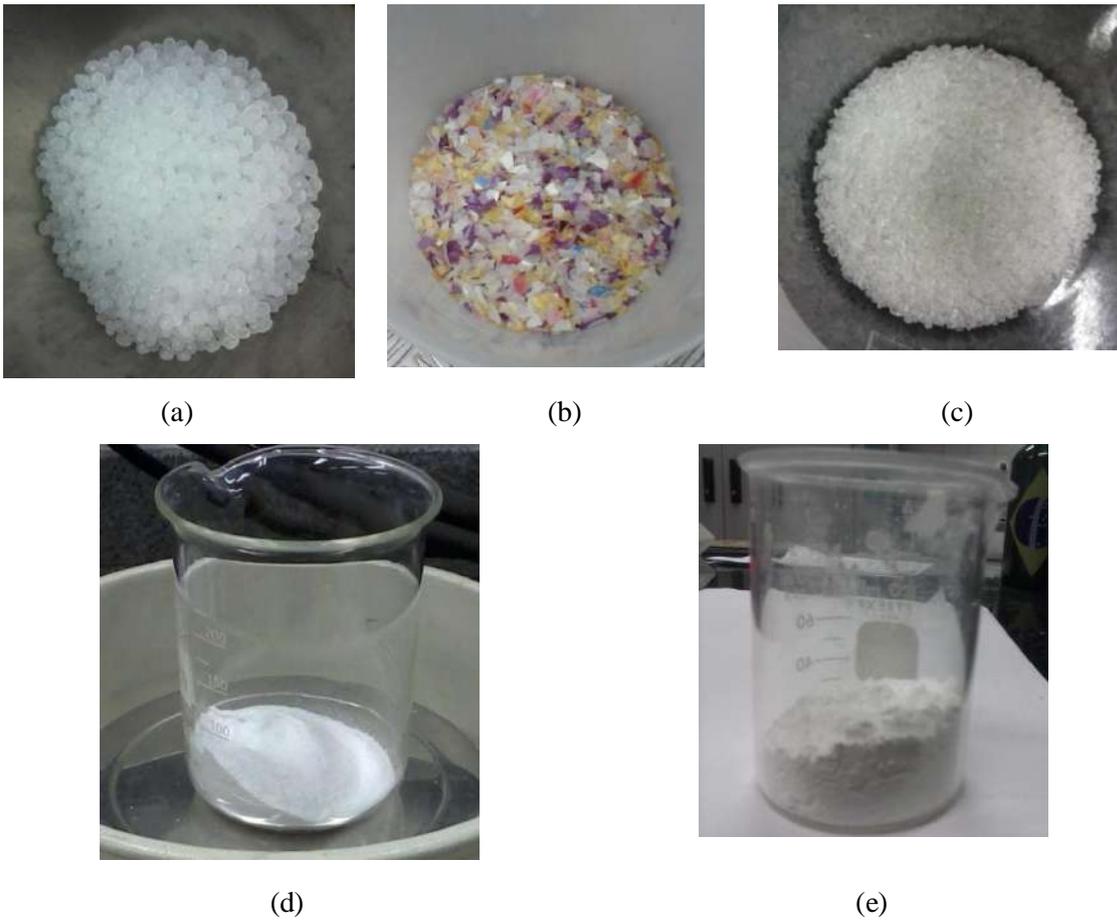


Figura IV.2: Fotografia das resinas utilizadas neste trabalho: (a) Polipropileno; (b) Polipropileno reciclado; (c) Polipropileno Maleatado; (d) Pó de Vidro; (e) CaCO_3 .

IV.2 METODOLOGIA

Para melhor compreensão desse estudo, faz-se conveniente dividir o projeto em 4 etapas consecutivas, conforme a Figura IV.3 a seguir.

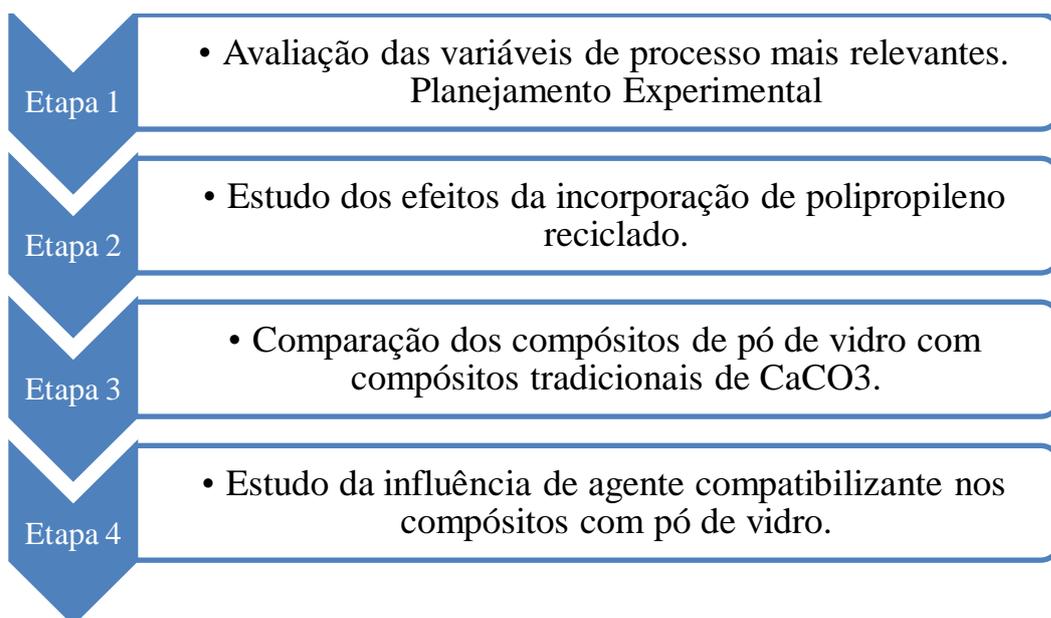


Figura IV.3: Esquema de divisão do projeto.

Na primeira etapa foi realizada a avaliação das variáveis de processo através de um planejamento experimental, a segunda etapa envolveu o estudo da incorporação de polipropileno reciclado nos compósitos, utilizando os resultados obtidos na primeira etapa. A terceira etapa baseou-se em uma comparação com os experimentos da 2ª etapa, substituindo o pó de vidro por CaCO₃, que é uma carga tradicional, muito utilizada na indústria automotiva. Por fim, realizou-se a substituição de 10% do polipropileno virgem por um agente compatibilizante na etapa 4, com o intuito de verificar efeitos de melhoria na interação entre a matriz de polipropileno com a carga mineral utilizada neste estudo.

IV.2.1 Planejamento Fatorial – Etapa 1

No presente estudo, a avaliação preliminar das propriedades dos compósitos à base de PP e pó de vidro foi baseada em um planejamento fatorial, no qual três fatores foram variados em dois níveis, sendo eles: Teor de Pó de vidro, Perfil de temperatura e velocidade de processamento da extrusora.

Para isso, adotou-se a Análise de Variâncias (ANOVA) com base em um planejamento fatorial do tipo 2ⁿ, com n = 3 fatores (variáveis de processo).

A Tabela IV.3 apresenta as variáveis de processo adotadas e seus respectivos níveis para o processamento do material.

Tabela IV.3: Variáveis e níveis estabelecidos no planejamento 2ⁿ

Variável de processo	Código	Nível baixo	Nível alto
Teor de pó de vidro	X1	2,5%, m/m	5%, m/m
Velocidade de processamento	X2	200rpm	400rpm
Perfil de Temperatura de processamento	X3	90/120/150/160/185/200/220 /230/ 240/250°C	90/120/150/160/185/200/220 /240/260/270°C

A distribuição dos experimentos e seus respectivos níveis encontram-se na Matriz Planejamento representada na Tabela IV.4:

Tabela IV.4: Matriz Planejamento

Experimento	Teor de Pó de vidro (X1)	Velocidade de Processamento (X2)	Perfil de Temperatura de Processamento (X3)
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1

+1: nível alto; -1: nível baixo

As variáveis de resposta adotadas para análise foram:

- Módulo elástico (ou módulo de Young) (Y1);
- Índice de Fluidez (Melt Flow Index – MFI em g/10min) (Y2);

- Resistência ao impacto (J/m) (Y3);
- Grau de cristalinidade (%) (Y4)

Para o tratamento estatístico dos dados foi utilizado o software *Statistica*, que analisa os dados baseado na análise de variância (ANOVA). O valor de p foi calculado com o objetivo de avaliar a relevância dos efeitos em um dado grau de significância (α), frequentemente definido como 0,05. Com o valor de p é possível avaliar quais os efeitos das variáveis de entrada nas variáveis de resposta, quão significante eles são e se existe qualquer tipo de efeito de interação entre as variáveis de entrada.

IV.2.1.1 Preparação das Amostras

Todas as resinas e cargas foram previamente separadas, pesadas e colocadas em estufa a 60°C para remoção da umidade por pelo menos 24h antes do processamento.

Os compósitos foram preparados em extrusora dupla rosca TeckTril (Figura IV.4), L/D=36 e Diâmetro de rosca de 20mm. Os extrusados obtidos, nas diferentes composições, foram peletizados em granulador e em seguida secos em estufa. A preparação das amostras para os ensaios mecânicos (tração – ASTM D638 e resistência ao impacto – ASTM D256) foi realizada em injetora Arburg, modelo 270S (Figura IV.5), usando o perfil de temperatura 210 (alimentação)/215/220/230/230(bico)°C; pressão de injeção 1000 bar; pressão de recalque 180 bar; temperatura do molde de 30°C; tempo de resfriamento 30s e dosagem 27 cm³ (para corpo de prova de tração) e 21 cm³ (para corpo de prova de impacto).



Figura IV.4: Extrusora TeckTril – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ



Figura IV.5: Injetora Arburg – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ

IV.2.1.2 Caracterização dos Compósitos PP/Pó de Vidro

Análises Mecânicas

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram do Tipo I, os ensaios realizados com um equipamento EMIC (Figura IV.6), em temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D638. Com relação ao ensaio de impacto, para a confecção do entalhe com 2,54 mm de profundidade e ângulo de 45° exigidos pela norma utilizou-se um

entalhador manual da marca CEAST mod. Notchvas. Os corpos de prova foram ensaiados em um pendulo instrumentado, em configuração Charpy, da marca CEAST, mod. Resil Impactor pertencente ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/UFRJ. A resistência ao impacto (Figura IV.7) dos compósitos foi determinada seguindo a norma ASTM D-256. Foram utilizados 5 corpos de prova para os cálculos de média e desvio padrão.



Figura IV.6: Ensaio de tração - IMA/UFRJ



Figura IV.7: Equipamento de ensaio de impacto – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ

Análise de fluidez

As amostras foram analisadas através da técnica de MFI com o objetivo de avaliar o comportamento de fluidez dos materiais. As análises de MFI dos compósitos PP/pó de vidro foram realizadas em equipamento LMI – 4003 DYNISCO (Figura IV.8), segundo a norma ASTM D1238. Foram realizadas 5 medições para o cálculo da média e desvio padrão.



Figura IV.8: Equipamento de fluidez – Laboratório de Tecnologia IMA/UFRJ

Análise Térmica

O grau de cristalinidade (χ_c) foi determinado no primeiro aquecimento utilizando análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – equipamento STA 6000, da Perkim Elmer). As amostras de 25 a 30mg foram aquecidas de 30 até 300°C, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂. Para o cálculo do grau de cristalinidade das amostras foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde ΔH_f é a variação de entalpia endotérmica da amostra e $\Delta H_{100\%}$ é o valor teórico de entalpia endotérmica para um PP 100% cristalino de 209 J/g (SILVA *et al*, 2001). Os valores de ΔH foram determinados a partir das curvas obtidas nas análises de DSC, realizadas na universidade IPRJ/UERJ.

Para a primeira etapa do trabalho foi utilizado o equipamento de DSC, modelo STA 6000, da Perkim Elmer (IPRJ/UERJ). Para as análises das etapas subsequentes utilizou-se o equipamento de DSC, modelo Q1000, da TA Instruments (IMA/UFRJ). As condições de análise foram as mesmas para os dois equipamentos.

Para os cálculos da perda de massa, temperatura máxima de degradação e incorporação de carga (pó de vidro e CaCO_3) foi utilizado o equipamento de TGA, modelo Q500 da TA Instruments mostrado na Figura IV.9 (a).



(a)



(b)

Figura IV.9: Equipamento de ensaios térmicos utilizados neste trabalho. (a) Equipamento de TGA modelo Q500; (b) Equipamento de DSC, modelo Q1000.

IV.2.2 Incorporação de Polipropileno Reciclado – Etapa 2

A partir dos resultados obtidos na 1ª etapa do estudo, na 2ª etapa foi avaliada a incorporação de PP reciclado, proveniente do setor de embalagens, substituindo parte do PP virgem. Sendo assim, materiais com apelo de maior sustentabilidade foram produzidos com foco na indústria automotiva – PP virgem/PP reciclado/pó de vidro.

A Tabela IV.5 apresenta os parâmetros de processo adotados e definidos a partir da 1ª etapa do estudo.

Tabela IV.5: Parâmetros e Valores estabelecidos na segunda etapa

Parâmetros de processo	Valor
Teor de Pó de Vidro	5%, m/m
Velocidade de processamento	400 rpm
Perfil de temperatura de processamento	90/120/150/160/185/200/220/240/260/270°C

A distribuição dos experimentos e os valores das variáveis de processo definidas na 2ª etapa do estudo são apresentados na Tabela IV.6.

Tabela IV.6: Composições dos compósitos PP virgem/ PP pós-consumo / Pó de vidro.

Amostra	PP virgem (% , m/m)	PP reciclado (% , m/m)	Pó de vidro (% , m/m)
1	100	0	0
2	90	10	0
3	70	30	0
4	85	10	5
5	65	30	5

A preparação dos novos compósitos (Figura IV.10), bem como a confecção dos corpos de prova para as análises foram realizadas nas mesmas condições usadas na 1ª etapa do trabalho.



Figura IV.10: Pellets dos compósitos contendo PP reciclado.

Para esta 2^a etapa do trabalho, além das análises de tração, impacto e MFI, nas mesmas condições usadas anteriormente, também foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaio de microindentação instrumentada em equipamento Micro-Indentation Test, modelo MHT; S/N: 01-02802, (CSM Instruments AS), localizado no laboratório PEMM/COPPE. Os parâmetros utilizados foram Indentador Vickers V-H 60, com carga máxima de 300 mN, velocidade de carregamento de 1200 mN/min, velocidade de descarregamento de 1200 mN/min e tempo de pausa de 30s.

A microdureza e módulo elástico foram determinados a partir dos corpos de prova injetados nas regiões central (1500 μm de profundidade) e próximo à borda (300 μm de profundidade).

As micrografias MEV obtidas foram as do pó de vidro e da região da fratura criogênica dos corpos de prova de tração. O equipamento usado foi microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JSM 5610 LV.

O pó de vidro foi caracterizado em equipamento analisador de tamanho de partícula, Malls, modelo Hydro 2000 MU com água corrente como dispersor.

Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) foram feitos da temperatura ambiente até 600°C a taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂, em equipamento de TGA, modelo QA500, da TA Instruments (IMA/UFRJ).

IV.2.3 Comparação dos Compósitos de Pó de Vidro com CaCO₃ – Etapa 3

Com o objetivo de comparar os compósitos à base de PP/PP pós-consumo/pó de vidro obtidos na Etapa 2 com compósitos convencionais usando uma carga tradicional na indústria automotiva, CaCO₃, novos compósitos foram preparados à base de PP/PP pós-consumo/CaCO₃.

As composições preparadas são mostradas na Tabela IV.7.

Tabela IV.7: Composições dos compósitos PP virgem / PP reciclado / CaCO₃

Amostra	PP virgem (% , m/m)	PP reciclado (% , m/m)	CaCO ₃ (% , m/m)
1 – CaCO ₃	85	10	5
2 – CaCO ₃	65	30	5

A avaliação do efeito da incorporação do CaCO₃ foi realizada a partir de resultados de análises de tração e índice de fluidez (MFI). As condições experimentais destas análises foram as mesmas usadas anteriormente na Etapa 2.

IV.2.4 Estudo da Influência de Agente Compatibilizante com Pó de Vidro – Etapa 4

A partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores, foi também realizado um estudo para a avaliação da influência de um agente compatibilizante nas propriedades finais dos compósitos de pó de vidro. Para isto foi preparado inicialmente um *masterbatch* na extrusora dupla rosca TeckTril utilizada nas etapas anteriores. Os extrusados obtidos, nas diferentes composições, foram peletizados em granulador e em seguida secos em estufa.

A composição do *masterbatch* é apresentada na Tabela IV.8.

Tabela IV.8: Composição do *masterbatch*.

Pó de vidro (% , m/m)	PP virgem (% , m/m)	PPMA (% , m/m)
30	40	30

Tendo em vista que o objetivo dessa etapa é a comparação da influência do agente compatibilizante nas propriedades finais dos compósitos utilizando PP reciclado, as composições foram semelhantes aos das amostras 4 e 5 da Etapa 2 (Tabela IV.6), sendo a única diferença a substituição de 10% do PP virgem pelo PP maleatado, conforme a Tabela IV.9 abaixo:

Tabela IV.9: Composição dos compósitos PP virgem / PP reciclado / PPMA / Pó de vidro.

Amostra	PP virgem (% , m/m)	PP reciclado (% , m/m)	PPMA (% , m/m)	Pó de Vidro (% , m/m)
1 – PPMA	75	10	10	5
2 – PPMA	55	30	10	5

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos em cada etapa do trabalho.

V.1 PLANEJAMENTO FATORIAL - ETAPA 1

A Tabela V.1 mostra os resultados obtidos para os compósitos produzidos a partir do planejamento de experimentos. A matriz planejamento com as características de cada um dos experimentos (Teor de pó de vidro, velocidade de processamento e perfil de temperatura) está descrita na página 37, Tabela IV.4.

Tabela V.1: Resultados das variáveis de resposta em relação ao experimento.

Experimento	Módulo Elástico (MPa)		Resistência ao Impacto (J/m)		MFI (g/10min)		Grau de Cristalinidade (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1	1693	35	22,67	1,83	2,48	0,27	25,74	0,93
2	1659	62	22,53	1,00	2,4	0,23	26,25	1,03
3	1717	75	21,29	1,32	2,4	0,23	26,05	0,56
4	1470	44	21,70	1,26	1,84	0,18	26,07	1,73
5	1450	32	21,90	2,03	2,32	0,15	29,03	1,17
6	1369	53	21,83	1,19	2,16	0,19	27,22	1,08
7	1431	75	23,98	1,92	1,92	0,15	25,03	1,76
8	1430	79	22,44	1,29	2,16	0,19	26,43	0,28

Para fins de avaliação dos resultados utilizou-se inicialmente, estudos sobre o efeito da variável de processo nas variáveis resposta, usando a Equação 2.

$$EFEITO = \frac{\Sigma(+)-\Sigma(-)}{n/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde o EFEITO é a razão entre a variável de processo e a variável de resposta e n é o número das variáveis de processo estabelecidas.

Além dos dados obtidos a partir da Equação 2, a avaliação do efeito das variáveis de processo sobre as variáveis de resposta também foi baseada nos gráficos 3D, determinados usando o software *Statistica*.

V.1.1 Avaliação baseada nos cálculos da Equação do Efeito

A seguir serão apresentadas as avaliações do efeito das variáveis de processo sobre as variáveis de resposta estabelecidas no presente estudo.

V.1.1.1 Teor de pó de vidro

Módulo elástico – O aumento do teor de pó de vidro levou ao aumento significativo de 116 MPa no valor do módulo elástico dos materiais, ou seja, a incorporação de um maior teor de pó de vidro produziu materiais de maior rigidez.

MFI; Resistência ao impacto e Grau de cristalinidade – O aumento do teor de pó de vidro, na faixa de variação analisada, não afetou significativamente estas propriedades.

V.1.1.2 Velocidade de processamento

Módulo elástico; Resistência ao impacto; MFI – A faixa de variação de velocidade de processamento, estabelecida neste estudo, não afetou significativamente nenhuma das propriedades analisadas.

Grau de cristalinidade - O aumento da velocidade de mistura tende a aumentar o grau de cristalinidade dos materiais em 1,17%; entretanto, tendo em vista os desvios das análises, esta variação não foi muito significativa, mas sinaliza uma tendência.

V.1.1.3 Perfil de temperatura

Módulo elástico – O aumento do perfil de temperatura levou a um aumento significativo de 215 MPa no valor do módulo elástico dos materiais, ou seja, o aumento do perfil de temperatura de processamento produziu materiais de maior rigidez .

MFI; Resistência ao impacto e Grau de cristalinidade – O aumento do perfil de temperatura, na faixa de variação analisada, não afetou significativamente estas propriedades.

Neste estudo, onde cada variável de processo é analisada individualmente, verificou-se que os fatores que mais impactaram no processo em questão foram: teor de pó de vidro e perfil de temperatura. Estes dois fatores afetaram mais significativamente ao comportamento de tração na região elástica do material, ou seja, o módulo elástico (ou módulo de Young), que é a propriedade relacionada à rigidez da amostra.

V.1.2 Avaliação baseada em gráficos 3D

Outra ferramenta importante que pode ser utilizada na avaliação dos efeitos de resposta é a construção de gráficos tridimensionais, relacionando os fatores – Teor de pó de vidro; Velocidade de Rotação e Perfil de Temperatura com as variáveis dependentes – Módulo elástico; Resistência ao Impacto; MFI e Grau de Cristalinidade.

A Figura V.1 mostra o gráfico 3D para o Módulo Elástico analisado em função dos fatores – teor de pó de vidro; velocidade de processamento e perfil de temperatura.

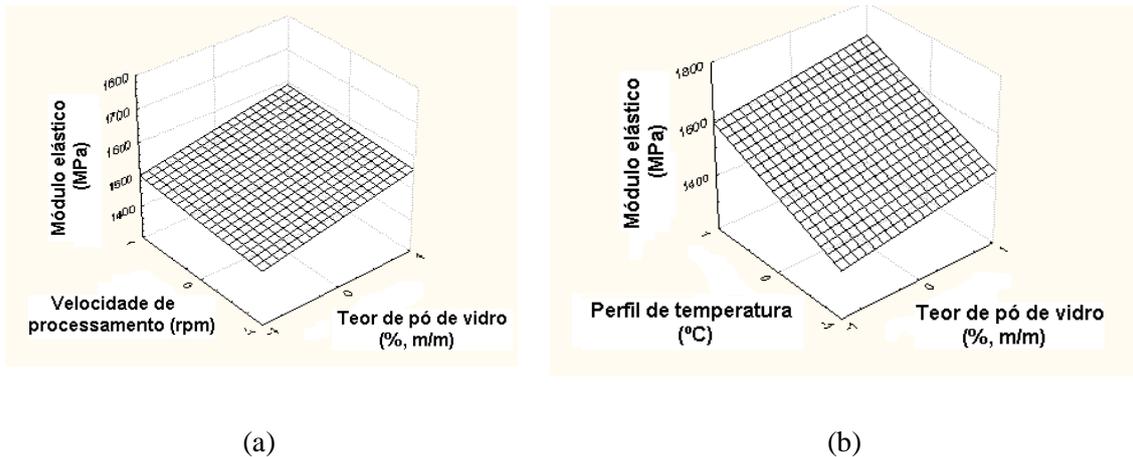
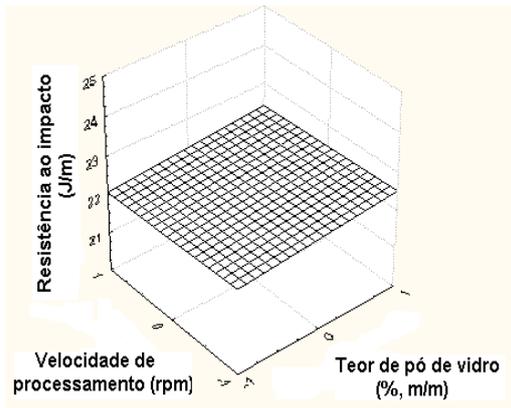


Figura V.1: Módulo elástico em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.

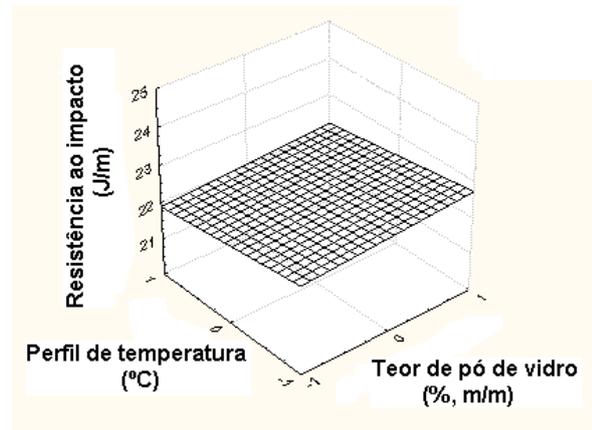
Baseado nos resultados da análise estatística foi observado que o teor de pó de vidro ($p \rightarrow 0$) e o perfil de temperatura foram considerados significativos com relação ao nível de significância adotado. A velocidade de processamento foi o único fator não significativo nesta propriedade ($p=0,11 > 0,05$).

Na figura V.1 tem-se que o aumento do perfil de temperatura acarreta um aumento do módulo elástico (em aproximadamente 221MPa). Provavelmente uma melhor dispersão da carga no material fundido foi alcançada com o perfil de temperatura mais alto utilizado. O teor de pó de vidro apresentou o segundo efeito mais relevante, levando a materiais com maior módulo elástico (aumento de aproximadamente 97MPa), conforme esperado. O modelo adotado apresenta um coeficiente de $R^2\text{-adj}=0.83$, indicando que o comportamento pode ser explicado pelo planejamento adotado.

A Figura V.2 mostra o gráfico 3D para a Resistência ao Impacto analisada em função dos fatores – teor de pó de vidro; velocidade de processamento e perfil de temperatura.



(a)



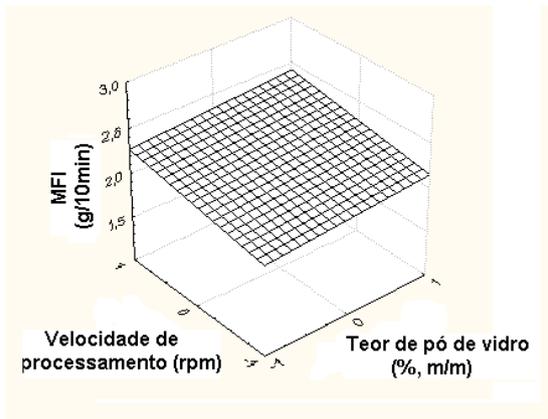
(b)

Figura V.2: Resistência ao impacto em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.

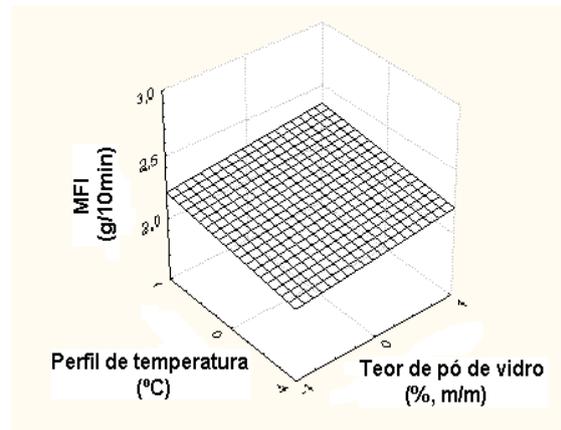
Pode ser observado que nenhuma variável de processo parece influenciar a resistência ao impacto (teor de pó de vidro $p=0,55$; velocidade de processamento $p=0,77$ e perfil de temperatura $p=0,26$). Este comportamento é interessante, uma vez que a adição de carga normalmente acarreta uma diminuição da resistência ao impacto da matriz plástica.

O coeficiente obtido foi $R^2\text{-adj}=0,08$, indicando que novos testes precisam ser realizados para explicar melhor os resultados da resistência ao impacto. Uma das possibilidades é testar outros métodos de planejamento.

A Figura V.3 mostra o gráfico 3D para o MFI analisado em função dos fatores – teor de pó de vidro; velocidade de processamento e perfil de temperatura.



(a)



(b)

Figura V.3: MFI em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.

A análise estatística mostra que somente a velocidade de processamento foi considerada significativa ($p=0,002$). Contudo, tanto o teor de pó de vidro quanto o perfil de temperatura ($p=0,08$) apresentaram valor- p próximos ao nível significativo, de forma que sua influência não deve ser descartada.

Também pode ser observado que quanto maior a velocidade de processamento, mais fluidos são os materiais (menor viscosidade). Provavelmente este comportamento está relacionado ao fato de que uma melhor dispersão do pó de vidro é alcançada quando taxas de cisalhamento mais altas são aplicadas durante o processo. Também pode ser inferido que o pó de vidro tem efeito lubrificante, permitindo a produção de materiais com maior fluidez.

O coeficiente obtido foi $R^2\text{-adj}=0.40$, indicando que novos testes precisam ser realizados para explicar melhor os valores do MFI.

A Figura V.4 mostra o gráfico 3D para o Grau de Cristalinidade analisado em função dos fatores – teor de pó de vidro; velocidade de processamento e perfil de temperatura.

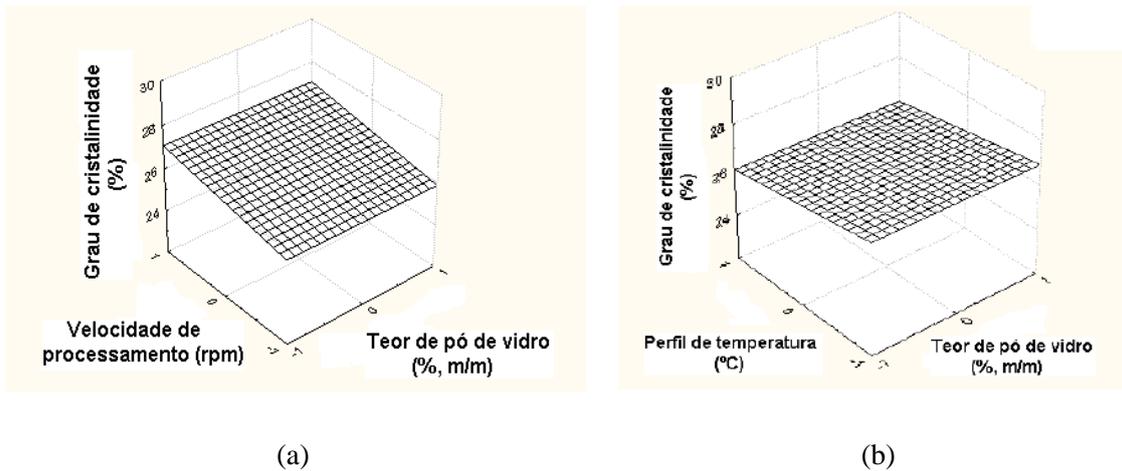


Figura V.4: Grau de cristalinidade em função (a) teor de pó de vidro e velocidade de processamento; (b) teor de pó de vidro e perfil de temperatura.

Os resultados mostraram que a adição do pó de vidro e o uso de diferentes perfis de temperatura não afetaram o grau de cristalinidade do polímero (teor de pó de vidro: $p=0,94$; e perfil de temperatura: $p=0,079$). Contudo, devido à proximidade do valor- p da variável perfil de temperatura, não se deve descartar seu efeito no grau de cristalinidade.

O efeito do uso de diferentes velocidades de processamento parece ser mais pronunciado no menor perfil de temperatura (efeito da interação entre temperatura e velocidade: $p=0,02$).

Em geral, o aumento da velocidade de processamento acarreta um aumento do grau de cristalinidade do material. Este comportamento provavelmente está relacionado à melhor dispersão da carga na matriz alcançada quando maiores velocidades (maior taxa de cisalhamento) são usadas.

Enfim, o coeficiente obtido ($R^2\text{-adj}=0.40$) mostra que novos testes devem ser realizados para esclarecer melhor o efeito das variáveis de processo nas variáveis dependentes.

Para fins comparativos, serão apresentados os resultados das propriedades mecânicas e de escoamento do PP virgem nas condições de maior perfil de temperatura e maior velocidade de mistura –Tabela V.2.

Tabela V.2: Propriedades mecânicas e de escoamento do PPvirgem.

Amostra	Módulo Elástico (MPa)		Resistência ao Impacto (J/m)		MFI (g/10min)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PPvirgem	1516	47	26,56	1,29	2,40	0,28

A Figura V.5 mostra uma comparação entre as propriedades analisadas no planejamento de experimentos do PPvirgem e do compósito (Exp. 1) - PPvirgem/pó de vidro (95/5, % m/m), processados na maior velocidade de mistura e maior perfil de temperatura. As distintas propriedades da figura não estão na mesma escala.

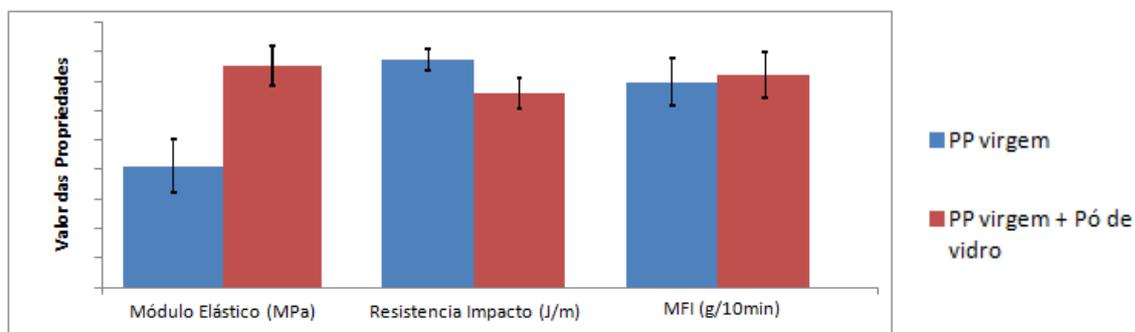


Figura V.5 Comparação entre PP virgem e compósito (Exp1).

De um modo geral pode-se concluir que a incorporação de pó de vidro como carga reforçante para a matriz de PP foi positiva, pois foram produzidos materiais com boa rigidez, porém, as outras propriedades relacionadas ao escoamento (índice de fluidez) e a resistência ao impacto não foram significativamente alteradas. Além disso, deve-se levar em conta que parte da resina PP foi substituída por um resíduo industrial, o que leva a um produto de menor custo e sustentável.

V.2 INCORPORAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO - ETAPA 2

Para a Etapa 2 foram realizados ensaios com compósitos à base de PP virgem/PP reciclado/ Pó de vidro, usando as condições ótimas encontradas na Etapa 1 do presente trabalho, ou seja, maior perfil de temperatura e teor de pó de vidro. Embora não tenha sido possível determinar um nível ótimo da velocidade de processamento, ela foi mantida no nível alto para agilizar o processamento.

V.2.1 Ensaios de resistência à tração e impacto

A Tabela V.3 mostra os resultados obtidos de resistência à tração e resistência ao impacto da 2ª etapa do trabalho.

Tabela V.3: Propriedades de resistência à tração e impacto das amostras da Etapa 2.

Amostra	Módulo elástico (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
1	1516±47	32,41±0,93	19,12±2,28	26,56±1,29
2	1489±50	32,20±0,32	17,34±0,42	23,44±1,87
3	1450±76	32,53±1,11	19,72±0,93	23,45±1,85
4	1525±18	31,46± 0,35	18,95±1,49	22,16±1,05
5	1519±32	32,33±0,36	18,35±2,03	23,25±0,83

1= PPv (100); 2= PPv/PPrec (90/10); 3= PPv/PPrec (70/30)

4 = PPv/PPrec/pó de vidro (85/10/5); 5= PPv/PPrec/pó de vidro (65/30/5)

Os resultados da análise de tração mostram que as propriedades de tração relacionadas à rigidez, bem como a resistência ao impacto das amostras são similares, ou seja, a substituição parcial do PP virgem por PP pós-consumo e pó de vidro não alterou significativamente a rigidez e a resistência ao impacto, nas condições experimentais analisadas. Tal resultado é bastante interessante, visto que a substituição de parte de uma resina virgem por materiais pós-consumidos (PP reciclado e pó de vidro) permitiu a obtenção de produtos com maior apelo ambiental e com propriedades mecânicas similares ao do polímero virgem.

V.2.2 Ensaio de índice de Fluidez (MFI)

A Tabela V.4 mostra os resultados de índice de fluidez (MFI) das amostras analisadas.

Tabela V.4: Valores de MFI das amostras da Etapa 2

Amostra	Composição (% m/m)	MFI (g/10min)
1	PPv (100%)	2,40±0,28
2	PPv (90%) + PPre (10%)	2,80±0,28
3	PPv (70%) + PPre (30%)	4,08±0,44
4	PPv (85%) + PPre (10%) + Pó de vidro (5%)	2,56±0,36
5	PPv (65%) + PPre (30%) + Pó de vidro (5%)	4,08±0,18

Os resultados da tabela mostram que as amostras 3 e 5 foram as que apresentaram os maiores valores de MFI. Estas amostras são as que apresentaram o maior teor de PP pós-consumo na sua composição (30%, m/m). Este resultado é esperado, visto que o PP pós-consumo é um material reprocessado, apresentando uma maior fluidez, ou seja, menor viscosidade.

V.2.3 Ensaio de Micro dureza

A Figura V.6 e Figura V.7 mostram, respectivamente, os valores de Dureza (H) e módulo elástico, determinado no equipamento.

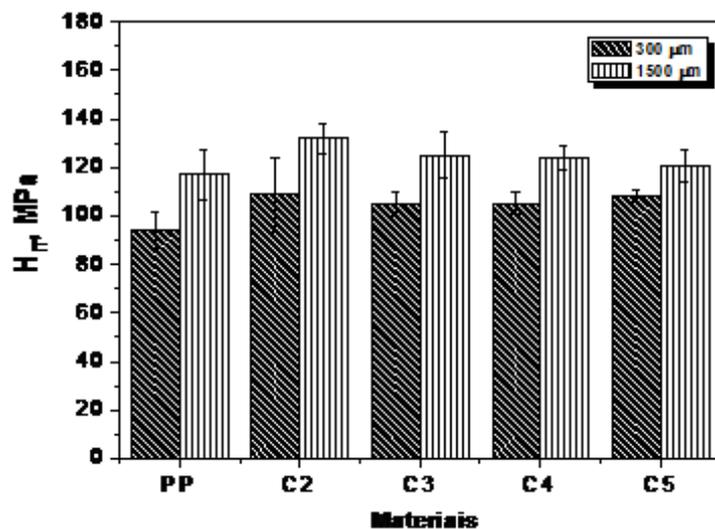


Figura V.6: Micro dureza das amostras da etapa 2.

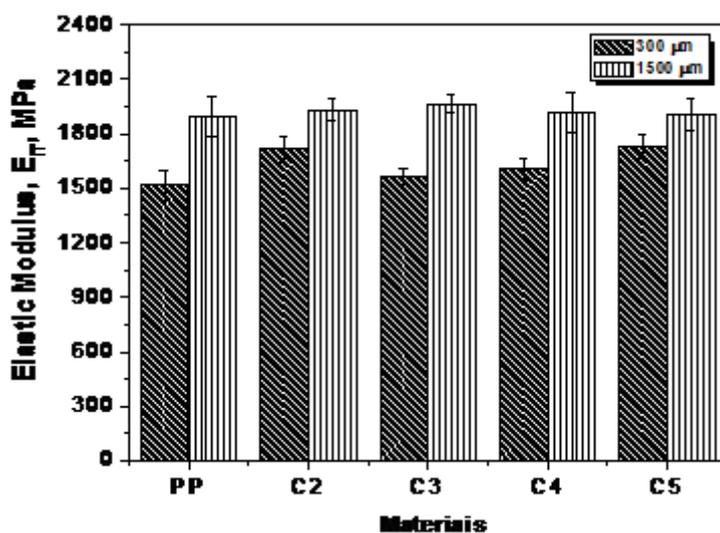
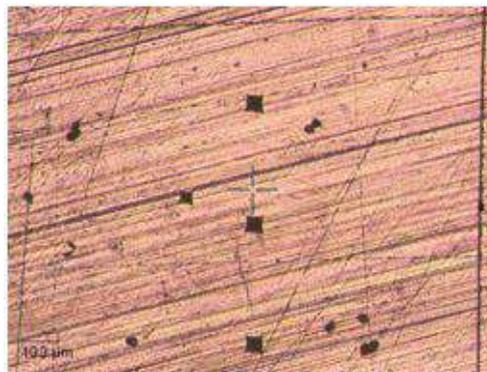


Figura V.7: Módulo Elástico das amostras da Etapa 2.

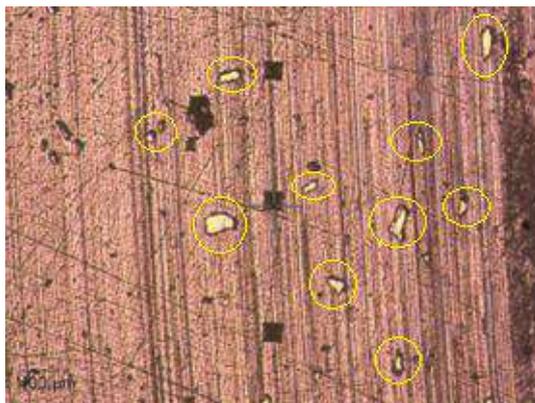
Nas figuras acima é possível observar que tanto na propriedade do módulo elástico, quanto na dureza, os valores medidos com uma maior penetração foram maiores, isto é, em todas as composições estudadas as propriedades são maiores na parte central do corpo de prova. Aparentemente, este deve ser um efeito associado à cristalização, devido à orientação da massa fundida quando é injetada para dentro do molde. As áreas mais próximas ao molde são resfriadas mais rapidamente devido à troca térmica com o molde de injeção, ao contrário da região central, que tem um resfriamento mais lento, permitindo uma maior cristalização. Este efeito não deve ser

associado à distribuição da carga, pois é observado que ocorreu também para o PP puro. Entretanto, as propriedades não variaram significativamente em função da composição. Como o objetivo era produzir compósitos de menor custo (incorporando PP reciclado e pó de vidro), sem perda significativa das propriedades, este resultado é bastante interessante em termos de aplicação tecnológica.

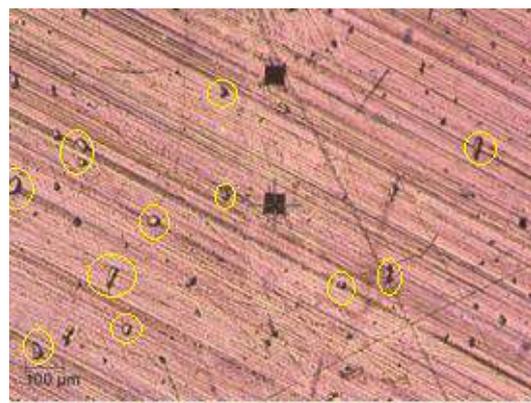
A Figura V.8 mostra micrografias da superfície dos corpos de prova durante a sua perfuração nos ensaios de microdureza instrumentada. É possível visualizar na Figura V.8 (a) que o Exp3 (PP virgem 70% + PP reciclado 30%) apresenta apenas as ranhuras e imperfeições ocasionadas pelo polimento da amostra durante a sua preparação para o ensaio; enquanto que nas Figuras V.8 (b) e (c) (composições PPv (85%) + PPreç (10%) + Pó de vidro (5%) e PPv (65%) + PPreç (30%) + Pó de vidro (5%), respectivamente) é possível visualizar as partículas de pó de vidro (destacadas em amarelo).



(a)



(b)



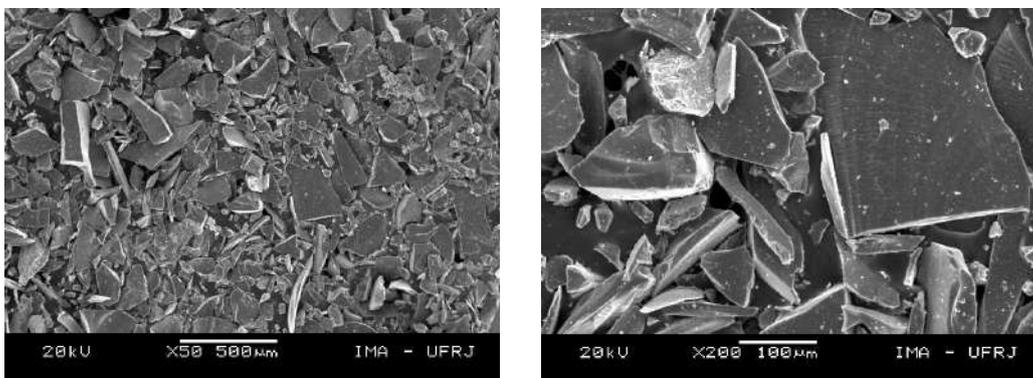
(c)

Figura V.8 Superfície dos corpos de prova submetidos ao ensaio de microdureza instrumentada (a) Amostra 3 (PP virgem 70% + PP reciclado 30%) ; (b) Amostra 4 (PPv 85% + PPreç 10% + Pó de vidro 5%) e (c) Amostra 5 (PPv 65% + PPreç 30% + Pó de vidro 5%) .

Pela figura é possível observar que a amostra 5, com maior teor de PP reciclado (30%), aparenta ter uma melhor dispersão do pó de vidro em relação à amostra 4 (10% PP reciclado). Tal característica pode ser devido ao fato do material reciclado, por ser mais fluido, tender à facilitar a dispersão da carga na matriz polimérica durante o processamento.

V.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura V.9 mostra as micrografias das partículas de pó de vidro analisadas.



(a)

(b)

Figura V.9: Micrografias MEV das partículas de pó de vidro. (a) 50x; (b)200x.

Como pode ser observado, as partículas apresentam-se sob diferentes formatos e tamanhos.

O pó de vidro também foi caracterizado pelo ensaio de MALLS, cuja distribuição de tamanho de partícula é apresentada na Figura V.10 a seguir.

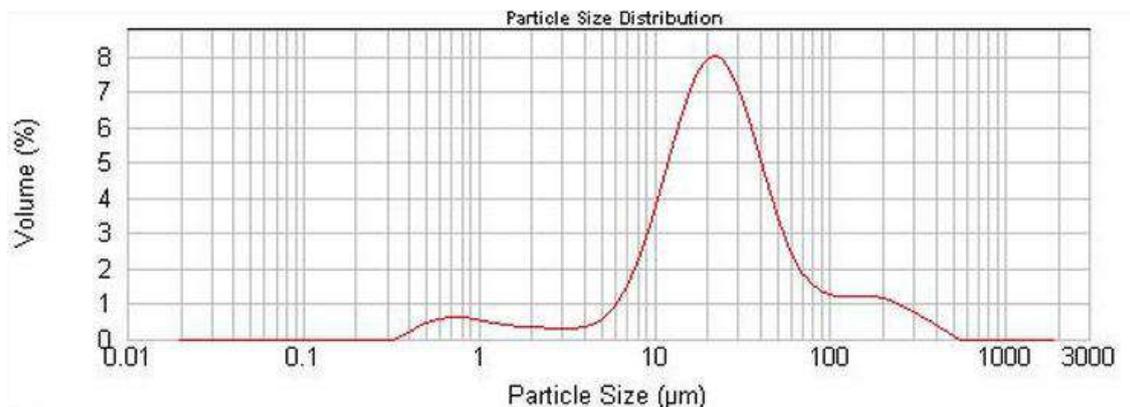


Figura V.10: Distribuição do Tamanho de Partícula do Pó de Vidro.

A Tabela V.5 apresenta os valores dos diâmetros das partículas do pó de vidro, onde D10 corresponde ao diâmetro apresentado por 10%, em massa, das partículas presentes e assim sucessivamente.

Tabela V.5: Valores de tamanho de partícula da carga pó de vidro

	Tamanho de partícula (μm)
D10	7,53
D50	23,23
D90	96,20

A partir dos resultados da Figura V.10 e da Tabela V.5 é possível observar que o pó de vidro apresenta uma larga distribuição de tamanho de partícula, confirmando a heterogeneidade da carga usada neste estudo, observada na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As Figura V.11e Figura V.12 mostram as micrografias obtidas das amostras 4 e 5 (com pó de vidro na sua composição).

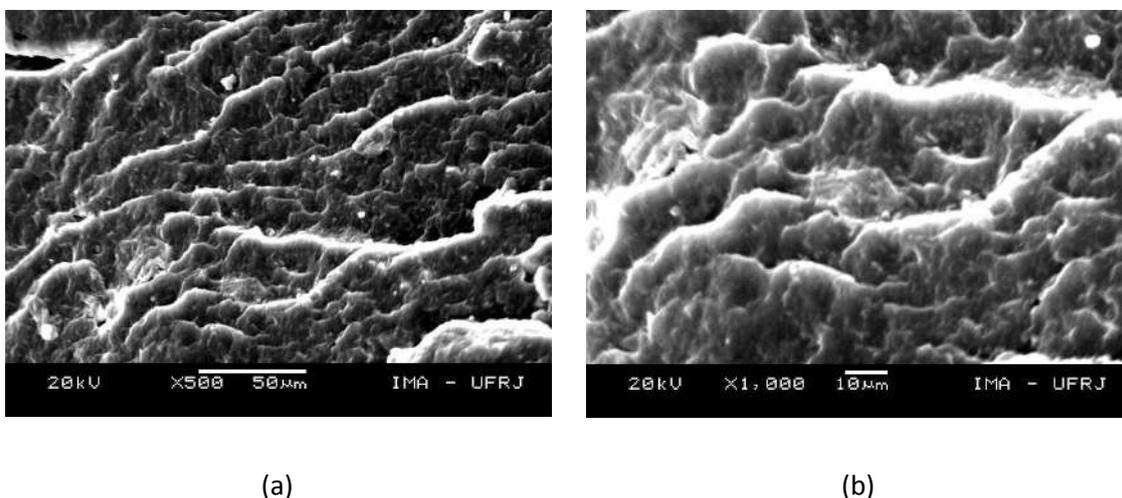
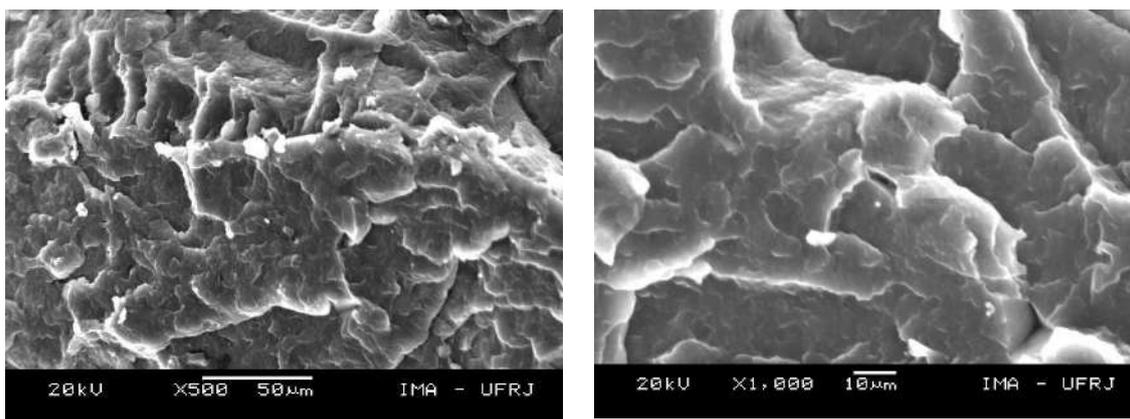


Figura V.11: Micrografias da amostra 4 (85%PP virgem+10% PP reciclado + 5% Pó de vidro) (a)500x e (b)1000x



(a)

(b)

Figura V.12: Micrografias da amostra 5 (65%PP virgem+30% PP reciclado + 5% Pó de vidro) (a)500x e (b)1000x

As micrografias mostram que as fraturas são do tipo dúctil, características de fratura de polipropileno. Aparentemente há uma boa dispersão e não é possível observar nenhuma formação de aglomerados.

V.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar a incorporação da carga na estabilidade térmica dos compósitos foi realizada a análise Termogravimétrica (TGA), onde o valor de T_{pico} foi determinado pelo ponto máximo da DTG. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela V.6.

Tabela V.6: Resultado de TGA das amostras da Etapa 2.

Amostra	Composição	Perda de Massa (%) (200-500°C)	T_{pico} (°C)	Resíduo (%)
Exp 1	PPv (100%)	100	455	0
Exp 4	PPv (85%) + PPre (10%) + Pó de vidro (5%)	99,12	450	0,70
Exp 5	PPv (65%) + PPre (30%) + Pó de vidro (5%)	94,93	452	4,89

T_{pico} = Temperatura de máxima degradação.

É possível observar que houve uma boa incorporação da carga na composição com maior teor de PP reciclado. Esse fato pode ser devido a uma melhor dispersão do pó de vidro ocasionada pela maior fluidez do PP reciclado. Tal comportamento corrobora os resultados das análises de MFI e microscopia, apresentados anteriormente. O Exp 4 apresentou um resultado anômalo, que pode ser decorrência de uma má distribuição da carga, de forma que novos experimentos nesta composição devem ser conduzidos para sua confirmação. Além desses dados, é possível também observar que os compósitos apresentaram uma temperatura de máxima degradação menor em relação ao PPv. Isto já é esperado, devido à adição de um polímero pós-consumido ao PPv.

A Tabela V.7 mostra os resultados de DSC obtidos a partir da curva do 1º aquecimento.

Tabela V.7: Resultados de DSC das amostras da Etapa 2

Amostra	Composição	T _m	ΔH	χ _c
PPv	PPv(100%)	166	81,64	39,1
PPrec	PPrec (100%)	165	88,62	42,4
Exp 4	PPv (85%) + PPre (10%) + Pó de vidro (5%)	165	88,00	42,1
Exp 5	PPv (65%) + PPre (30%) + Pó de vidro (5%)	127/165	72,58	34,7

A tabela mostra que o PP reciclado apresenta um grau de cristalinidade superior ao do PPv. Tal resultado é esperado, visto que cadeias menores tendem a se organizarem com mais facilidade, levando a um valor de cristalinidade maior. Além disso, é possível também observar que a incorporação de PP reciclado em maior teor (Exp 5) gerou um pequeno pico referente à fusão de cristais em temperatura inferior à fusão da maior parte dos cristais. Uma possível explicação para o surgimento deste pico de menor área é uma possível contaminação da amostra de PP reciclado, que não possui um grade com um controle satisfatório dos materiais que o compõe. Desse modo, essa contaminação formou cristais fundindo a uma temperatura inferior a T_m, haja vista que este comportamento também é observado nos próximos resultados desse estudo. Este pequeno pico pode não ter sido observado na amostra de PP reciclado puro pois uma vez que o ensaio foi realizado sem a homogeneização dos pellets, a amostra utilizada

não apresentava contaminação. Outra observação importante é que a composição do Exp 5 com maior teor de PPreç apresenta menor cristalinidade. Provavelmente, as menores cadeias de PPreç atuaram como plastificante, diminuindo a cristalinidade do produto final.

As curvas obtidas nos ensaios de TGA e DSC encontram-se no Apêndice A4 – Gráficos de Análise Termogravimétrica (TGA) e Apêndice A5 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), respectivamente.

V.3 COMPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PÓ DE VIDRO COM CaCO₃ – ETAPA 3

Na Etapa 3 foram realizados os ensaios com compósitos à base de PP virgem/PP reciclado/ CaCO₃. Esta etapa do trabalho, como já mencionado, teve por objetivo fazer uma comparação das propriedades dos novos compósitos produzidos com os compósitos convencionais, à base de CaCO₃, largamente usados na indústria automotiva.

V.3.1 Ensaios de resistência à tração e impacto

A Tabela V.8 mostra os resultados dos ensaios de tração e impacto.

Tabela V.8: Propriedades de resistência à tração e impacto das amostras da Etapa 3.

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
Compósito PPvirgem/PPrec/CaCO ₃					
1	1598±24	32,61±0,5	17,88±3,77	7,49±0,08	23,99±1,15
2	1627±44	33,01±0,33	17,18±3,14	7,32±0,04	24,03±1,04
Compósito PPvirgem/PPrec/Pó de Vidro					
4	1525±18	31,46± 0,35	18,95±1,49	7,73±0,12	22,16±1,05
5	1519±32	32,33±0,36	18,35±2,03	7,77±0,12	23,25±0,83

1= PPv/PPrec/CaCO₃ (85/10/5); 2= PPv/PPrec/CaCO₃ (65/30/5);

4 = PPv/PPrec/pó de vidro (85/10/5); 5= PPv/PPrec/pó de vidro (65/30/5)

Os dados da tabela mostram que o módulo elástico dos compósitos com CaCO_3 são ligeiramente maiores em relação aos dos compósitos à base de pó de vidro, nas composições analisadas. Sendo assim, pode-se dizer que os materiais PPvirgem/PPrec/ CaCO_3 são um pouco mais rígidos em relação aos compósitos PPvirgem/PPrec/pó de vidro. As propriedades de resistência ao impacto dos dois sistemas são similares, que indicam que existe a possibilidade do pó de vidro ser usado como substituto da carga mineral CaCO_3 , usada tradicionalmente na indústria automotiva, sem grandes perdas de propriedades mecânicas.

V.3.2 Ensaios de índice de fluidez (MFI)

Os resultados dos ensaios de fluidez estão mostrados na Tabela V.9 abaixo:

Tabela V.9: Valores de MFI das amostras da Etapa 3.

Amostra	MFI (g/10min)
Compósito PPvirgem/PPrec/ CaCO_3	
1	2,48±0,18
2	4,00±0,40
Compósito PPvirgem/PPrec/pó de vidro	
4	2,56±0,36
5	4,08±0,18

*1 = PPv/PPrec/ CaCO_3 (85/10/5); 2 = PPv/PPrec/ CaCO_3 (65/30/5);
4 = PPv/PPrec/pó de vidro (85/10/5); 5 = PPv/PPrec/pó de vidro (65/30/5)*

A Tabela V.9 mostra que os valores de MFI dos compósitos PPvirgem/PPrec/ CaCO_3 são muito próximos aos dos compósitos à base de pó de vidro. Tais resultados indicam que a processabilidade dos dois sistemas é similar, visto que apresentam comportamento de fluidez similar.

V.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar a incorporação da carga na estabilidade térmica dos sistemas analisados foi realizada a Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados encontrados estão descritos na Tabela V.10

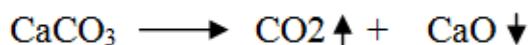
Tabela V.10: Resultados de TGA das amostras da Etapa 3.

Amostra	Composição	Perda de Massa (%) (200-500°C)	Perda de Massa (%) (500-700°C)	T _{pico} (°C)	Resíduo (%)
PPv	PP virgem (100%)	100	-	455	0
Exp 1	PP virgem (85%) + PP reciclado (10%) + CaCO ₃ (5%)	97,22	1,27	423	1,50
Exp 2	PP virgem (65%) + PP reciclado (30%) + CaCO ₃ (5%)	95,67	1,71	451	2,56
Exp 4	PPv (85%) + PPrec (10%) + Pó de vidro (5%)	99,12	-	450	0,70
Exp 5	PPv (65%) + PPrec (30%) + Pó de vidro (5%)	94,93	-	452	4,89

T_{pico} = Temperatura de máxima degradação.

Pode-se observar que houve uma boa incorporação da carga nos compósitos com maior teor de PP reciclado, sinalizando, mais uma vez, a maior facilidade de dispersão da carga nos sistemas com maior teor de PPrec. A perda de massa na faixa entre 200 – 500°C refere-se à degradação do polímero e na faixa de 500 – 700°C corresponde à perda do CO₂. Vale ressaltar que o CaCO₃ sofre degradação a partir de 550°C, liberando

CO₂ e, acima de 700°C, deixa um resíduo de CaO, segundo a reação representada abaixo:



Ainda com relação à Tabela V.10, pode-se dizer que a incorporação da carga diminuiu a estabilidade térmica do material; entretanto, quando um maior teor de PPreç foi adicionado, ao invés da estabilidade térmica do compósito ter diminuído ainda mais, um outro resultado foi observado: ocorreu um aumento da temperatura de degradação máxima (aumento da estabilidade térmica em relação ao compósito exp. 2). Este comportamento provavelmente se deve à melhor dispersão da carga na matriz quando PPreç em maior teor é adicionado ao sistema.

Comparando estes dados com os dos compósitos à base de pó de vidro, pode-se dizer que estes últimos tendem a apresentar uma estabilidade térmica maior em relação aos materiais à base de CaCO₃.

A Tabela V.11 mostra os resultados do ensaio de DSC realizados.

Tabela V.11: Resultados de DSC das amostras da Etapa 3.

Amostra	Composição	Tm	ΔH	χ _c
PPv	PP virgem (100%)	166	81,64	39,1
PPrec	PP reciclado (100%)	165	88,62	42,4
Compósitos à base de PPv + PPreç + CaCO ₃				
Exp 5	PP virgem (85%) + PP reciclado (10%) + CaCO ₃ (5%)	165	89,34	42,7
Exp 6	PP virgem (65%) + PP reciclado (30%) + CaCO ₃ (5%)	127/165	0,88/69,42	33,2
Compósitos à base de PPv + PPreç + Pó de Vidro				
Exp 1	PPv (85%) + PPreç (10%) + Pó de vidro (5%)	165	88,00	42,1
Exp 2	PPv (65%) + PPreç (30%) + Pó de vidro (5%)	127/165	2,69/72,58	34,7

Comparando os resultados da Tabela V.11 pode-se observar que o comportamento dos dois sistemas PPv/PPrec/CaCO₃ e PPv/PPrec/pó de vidro são similares. Isto corrobora o fato dos compósitos apresentarem propriedades mecânicas também similares. As curvas de DSC referentes ao compósito PPv/PPrec/CaCO₃ são mostradas no Apêndice A5 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

V.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NOS COMPÓSITOS COM PÓ DE VIDRO - ETAPA 4

Como já mencionado, a Etapa 4 consistiu na avaliação do efeito da incorporação de um agente compatibilizante, PPMA, nas propriedades dos compósitos PPv/PPrec/pó de vidro.

V.4.1 Ensaio de resistência à tração e impacto

A Tabela V.12 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas dos sistemas PPv/PPrec/pó de vidro, com e sem agente compatibilizante.

Tabela V.12 Propriedades de Tração e Resistência ao impacto das amostras produzidas na Etapa 4

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
Compósito PPvirgem/PPrec/PPMA/pó de vidro						
1	1429±22	30,59±0,81	18,92±0,54	8,31±0,16	116,1±48,23*	26,81±1,59
2	1489±22	31,08±0,25	19,26±0,50	8,05±0,11	38,33±15,33*	22,49±0,96
Compósito PPvirgem/PPrec/pó de vidro						
4	1525±18	31,46± 0,35	18,95±1,49	7,73±0,12	87,65±18,78	22,16±1,05
5	1519±32	32,33±0,36	18,35±2,03	7,77±0,12	72,86±23,07	23,25±0,83

1 = PPv/PPrec/PPMA/pó de vidro (75/10/10/5); 2 = PPv/PPrec/PPMA/pó de vidro (55/30/10/5)

4 = PPv/PPrec/pó de vidro (85/10/5); 5 = PPv/PPrec/pó de vidro (65/30/5)

Na tabela observa-se que não houve alterações nas propriedades relacionadas à rigidez (módulo elástico e tensão no escoamento); contudo, observou-se que durante os ensaios de tração houve uma resistência à fratura (propriedade de deformação na ruptura) muito superior em relação aos compósitos sem o PPMA e na mesma composição. Vale ressaltar, que dos cinco corpos de prova das amostras 1 e 2, dois deles não romperam, de forma que a média calculada (*) é um valor inferior ao real, pois não foi possível obter 2 valores de deformação na ruptura pelo fato dos corpos não romperem no tempo programado de ensaio (5min). Este fato não ocorreu com nenhum dos corpos de prova das composições 4 e 5 (composições sem PPMA), ou seja, todos romperam. Tal comportamento sinaliza que a adição de agente compatibilizante melhorou a tenacidade dos materiais, ou seja, o nível de tensão na região elástica se manteve nos dois sistemas, porém, houve um aumento significativo da deformação na ruptura, na região plástica. Outra observação é que os valores de resistência ao impacto entre os dois sistemas são similares. Somente um pequeno aumento na composição PPv/PPrec/PPMA/pó de vidro (75/10/10/5) em relação àquela sem PPMA pode ser visualizado.

V.4.2 Ensaios de índice de fluidez (MFI)

A Tabela V.13 mostra uma comparação entre as propriedades de fluidez (MFI) dos sistemas PPv/PPrec/pó de vidro, com e sem agente compatibilizante

Tabela V.13: Valores de MFI das amostras da Etapa 4

Amostra	MFI (g/10min)
Compósito PPvirgem/PPrec/PPMA/pó de vidro	
1	4,24±0,22
2	7,52±0,18
Compósito PPvirgem/PPrec/pó de vidro	
4	2,56±0,36
5	4,08±0,18

1 = PPv/PPrec/PPMA/pó de vidro (75/10/10/5); 2 = PPv/PPrec/PPMA/pó de vidro (55/30/10/5)

4 = PPv/PPrec/pó de vidro (85/10/5); 5 = PPv/PPrec/pó de vidro (65/30/5)

A tabela mostra com relação à fluidez do compósito contendo PPMA e maior teor de PPrec – amostra 2, possui o maior valor de MFI, ou seja, maior fluidez. Este resultado já é esperado devido à baixa viscosidade tanto do PPrec como do PPMA. Isto significa que o processamento desse sistema é mais favorecido.

V.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar a incorporação da carga na estabilidade térmica dos compósitos foi realizada a análise termogravimétrica (TGA). Os resultados encontrados estão descritos na Tabela V.14.

Tabela V.14: Resultados de TGA das amostras da Etapa 4.

Amostra	Composição	Perda de Massa (%) (200-500°C)	T _{pico} (°C)	Resíduo (%)
PP Masterbatch	PPv (40%) + PPMA (30%) + Pó de vidro (30%)	60,86	451	38,50
Exp 1	PPv (75%) + PPMA (10%) + PPrec (10%) + Pó de vidro (5%)	96,43	449	2,78
Exp 2	PPv (55%) + PPMA (10%) + PPtec (30%) + Pó de vidro (5%)	96,03	450	3,23
Exp 4	PPv (85%) + PPrec (10%) + Pó de vidro (5%)	99,12	450	0,70
Exp 5	PPv (65%) + PPrec (30%) + Pó de vidro (5%)	94,93	452	4,89

T_{pico} = Temperatura de máxima degradação.

Pode ser observado que a temperatura de máxima degradação em todas as composições se manteve praticamente a mesma, ou seja, a estabilidade térmica dos materiais se manteve constante com a incorporação do pó de vidro na presença do PPMA. Além disso, com exceção do Exp 4, pode-se verificar que as amostras

apresentaram aproximadamente a mesma dispersão da carga, representada pela porcentagem de resíduo após a degradação do material polimérico.

Comparando os dados dos compósitos com o PPMA e sem o PPMA, é possível observar que a estabilidade térmica dos materiais foi similar.

A Tabela V.15 mostra os resultados do ensaio de DSC realizados para os sistemas analisados.

Tabela V.15: Resultados de DSC das amostras da Etapa 4.

Amostra	Composição	Tm	ΔH	χ_c
PPv	PP virgem (100%)	166	81,64	39,1
PPrec	PP reciclado (100%)	165	88,62	42,4
PPMA	PP maleatado (100%)	158	75,18	36,0
Compósitos à base de PPv + PPreç + PPMA + Pó de Vidro				
Exp 3	PP virgem (75%) + PP reciclado (10%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)	126/165	0,52/68,77	32,9
Exp 4	PP virgem (55%) + PP reciclado (30%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)	126,164	1,60/72,62	34,7
Compósitos à base de PPv + PPreç + Pó de Vidro				
Exp 1	PPv (85%) + PPreç (10%) + Pó de vidro (5%)	165	88,00	42,1
Exp 2	PPv (65%) + PPreç (30%) + Pó de vidro (5%)	127/165	2,69/72,58	34,7

Comparando os resultados da Tabela V.15 e visualizando as curvas apresentadas no Apêndice A5 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), pode-se verificar que mesmo na composição com o menor teor de PPreç e na presença do PPMA, já é possível observar um pico menor, possivelmente correspondente à fusão de cristais de menor tamanho. Este pequeno pico está mais bem definido na amostra com maior teor de reciclado (e presença do PPMA). Provavelmente, este comportamento se deve à melhor dispersão da carga na matriz, favorecida pela maior fluidez do sistema e presença do PPMA. Além disso, observa-se que o menor valor de cristalinidade foi obtido para o Exp 3, corroborando os dados das propriedades mecânicas, onde foi observado que esta composição mostrou uma tendência à apresentar uma maior tenacidade.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

O planejamento fatorial simples de dois níveis do tipo 2^3 mostrou ser satisfatório na avaliação do efeito das variáveis de processo sobre a variável de resposta módulo elástico (R^2 -adj=0,83). Para as demais variáveis de resposta analisadas, o planejamento adotado não foi suficiente para explicar os dados obtidos (R^2 -adj \leq 0,40). Pode-se concluir de um modo geral, que a incorporação de pó de vidro, como carga reforçante para a matriz de PP, e usando um perfil de temperatura maior, levou à produção de materiais com boa rigidez. Porém, as outras propriedades relacionadas ao escoamento (índice de fluidez) e à resistência ao impacto não foram significativamente alteradas. Deve-se levar em consideração que parte da resina PP foi substituída por um resíduo industrial (pó de vidro), o que leva a um produto de menor custo e com um apelo de maior sustentabilidade.

De acordo com resultados apresentados na segunda etapa do trabalho, pode-se concluir que, com exceção do índice de fluidez, as propriedades não variaram significativamente em função da composição. Como o objetivo era produzir compósitos de menor custo (incorporação do PP reciclado e o pó de vidro) e, assim, materiais mais sustentáveis e, ao mesmo tempo, sem perda significativa das propriedades, este resultado está dentro do esperado. Em outras palavras, foi possível reutilizar materiais pós-consumo, substituindo a resina virgem, sem perdas significativas da integridade mecânica do produto final.

Com relação aos compósitos de PP virgem / PP pós-consumo / CaCO_3 pode-se concluir que o pó de vidro tem potencial de substituir a carga tradicional CaCO_3 em aplicações na indústria automotiva.

Por fim, a adição do polipropileno maleatado (PPMA) se mostrou significativa no que diz respeito à melhora na propriedade de tenacidade do material, bem como atuando no aumento da fluidez dos compósitos durante o processamento.

Como conclusão geral, pode-se dizer que devido às propriedades analisadas, aliado ao apelo sustentável dos novos produtos os compósitos à base de pó de vidro apresentaram potencial para uso em aplicações diversas na indústria automotiva, substituindo os materiais convencionais.

CAPÍTULO VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros agentes compatibilizantes nos sistemas PPv/PPrec/pó de vidro;
- Modificar a superfície das partículas de pó de vidro para proporcionar uma melhor interação entre a carga e matriz polimérica;
- Verificar se a adição do pó de vidro no alimentador lateral da extrusora irá favorecer a sua dispersão na massa fundida;
- Preparar composições com o pó de vidro, usando outros polímeros, visando novas aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. *Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos*. Sindiplast, São Paulo, 2011.

ABIPLAST. *Perfil 2012 – Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Sindiplast, São Paulo, 2012.

ANTUNES, A.; *Setores da Indústria Química Orgânica*, Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

ARAÚJO, D. C. M.; *Processo de Injeção de Polipropileno em Indústria Automobilística*, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.

Baird, C.; Cann, M.; *Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BRASIL, 2011 - LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> acessado em julho de 2014.

CALLISTER W. D. Jr.; *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHINELLATO, A.C.; VIDOTTI, S.E.; HU, G.-H.; PESSAN, L.A; *Compatibilizing effect of acrylic acid modified polypropylene on the morphology and permeability properties of polypropylene/organoclay nanocomposites*, Composites Science and Technology, 70, 458-465, (2010).

CHOW, W. S.; BAKAR, A. A.; Ishak, M.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku U.S.; *Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites*, U. S - Eur. Polym. J., 41, p.687 (2005).

CHRISOPOULOUA, K.; ANASTASIADIS, S.H.; *Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers*, European Polymer Journal, 47, p.600 (2011).

DAVIS H. E.; TROUXEL G. E.; HAUCK G. F. W.; *The testing of engineering materials*, 4th edition. McGraw-Hill, 1982, USA, Pg 371.

DE OLIVEIRA, A. J. D.; *Caracterização Mecânica e Reológica de Polipropileno Reciclado para a indústria automobilística*. Curitiba, 2006.

DOS SANTOS, L. P.; *Otimização da Preparação de Polipropileno Maleatado via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ELVY, S. B.; DENNIS, G. R.; LOO-TECH. *Effects of Coupling Agent on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites*. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 48, p. 365-372, 1995.

FARAHANI, R.A.; RAMAZANI, A.S.A.; *Melt preparation and investigation of properties of toughened Polyamide 66 with SEBS-g-MA and their nanocomposites*, *Materials & Design* Volume 29, Issue 1, 2008.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. *Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva*. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 7, nº 2, p. 85-87, 2007.

FERRO, S. *Plástico Moderno*, nº 6, p.373 (2003).

GOSS, T. M.; *Panorama e perspectivas da indústria brasileira de compósitos*. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

HAMADA H., FUJIHARA K, HARADA A. *The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites*, Elsevier Science, Japan, 2000.

HARPER, C. A.; *Handbook of Plastics, Elastomers & Composites*, 4th edition, Ed. McGraw-Hill, p.6, 52-54, 2004.

HEE-SOO K.; BYOUNG-HO L.; SEUNG-WOO C.; SUMIN K.; HYUN-JOONG K.; *The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites*. *Composites: Part A*, vol 38, p1473-1482, 2007.

HEMAIS, C. A. *Polímeros e a Indústria Automobilística*. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.

Intratec Knowledge Base – *Chemical Technology Processes – Propylene*, disponível em: <<http://base.intratec.us/home/chemical-processes/propylene>> Acessado em julho de 2014.

KARMAKAR, A.; CHAUHAN, S.S.; MODAK, J. M.; CHANDA, M. *Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group*. Composites: Part A, v. 38, p. 227–233, 2007.

KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. *Maleated coupling agents for natural fibre composites*. Composites: Part A, v. 35, p. 357–362, 2004.

Keskkula, H.; Paul, D.R.; *Methyl methacrylate grafted rubbers as impact modifiers for styrenic polymers*, Polymer, 28, p.2063, 1987.

LARENA A.; DE LA ORDEM M. U.; Urreaga, J. M.; *Effect of E-glass short fibre on the degradation of polypropylene*, Elsevier Science, Spain, 1992.

LOPES, P. E.; SOUZA, J. A.; *Influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro*, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Editora Blücher, 1999.

MATHEUS F. L.; RAWLINGS R. D.; *Composite Materials: Engineering And Science*. Chapman and Hall, UK, 1994.

MEDINA, H. V.; GOMES, D. A.; *Indústria Automobilística projetando para a reciclagem*. Apostila CETEM, 2002.

MICHAELI, Walter. *Tecnologia do Plástico*. Florianópolis: Edgard Blucher Ltda, 1992.

MONTENEGRO, RICARDO SÁ PEIXOTO. “POLIPROPILENO.” Rio de Janeiro/ RJ: BNDES - Banco Nacional do Desenvolvimento Sustentável, 2006.

OTA, W. N.; *Análise de Compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional*. 2004. 90 f. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PASBAKSH, P.; ISMAIL, H.; FAUZI, M. N. A.; BAKAR, A. A.; *Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes*. – Polym. Test., 28, p.548 (2009).

PEREIRA, F.S.G. *Polímeros: Fundamentos científicos e Tecnológicos*. Instituto Federal de Pernambuco, Recife, Outubro, 2009.

PÉREZ, E.; ALVAREZ, V.; PÉREZ, C. J.; BERNAL, C. (2013), *A comparative study of the effect of different rigid fillers on the fracture and failure behavior of polypropylene based compounds*, Composites: Part B 52, pp. 72-83.

PLASTICS, *Plastics The Facts 2013 – An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*. PlasticsEurope, 2013.

PLÁSTICOS EM REVISTA. São Paulo: Definição, 51 anos, n.596, set/2013.

PRS - Portal Resíduos Sólidos – Disponível em <<http://www.portalresiduossolidos.com/reciclagem-de-vidro/>> acessado em julho de 2014.

RABELLO, M., *Aditivação de Polímeros*, Editora Artliber / ABPol, São Paulo, 2011.

REIS, G. F.; *Análises mecânicas da mistura polipropileno com material reciclado e com negro de fumo para o uso na indústria automobilística*. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2012.

RUÍZ, M. S.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; COELHO, J. M.; CORTÊS, P. L.; *Desafios e Perspectivas da Produção de Areia Industrial*, HOLOS, ano 29, vol. 5, 2013.

SANTOS, L. S.; SILVA, A. H. M. F. T.; PACHECO, E. B. A. V.; SILVA, A. L. N. *Avaliação do efeito da adição de PP reciclado nas propriedades mecânicas e de*

escoamento de misturas PP/EPDM. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, *in press*, 2013.

SEIDL, P. R. (org.); BORSCHIVER, S. (org.). *Integração refino-petroquímica: Tendências e Impactos*, Rio de Janeiro: Publ!t Soluções Editoriais, 2012.

SOUZA, E. W.; *Estudo para fabricação de refletores automobilísticos utilizando um material compósito termofixo e um material termoplástico*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TANCREZ J. P.; RIETSCH F.; PABIOT J.; *Caractérisation des longueurs de fibres dans différents types de composites polypropylene-fibras de verre courtes – 2. Ètude des matériaux après injection*. Elsevier Science. France. 1994.

SILVA A. H. M. F. T.; ROCHA M. C. G.; *Análise da adição de Polipropileno Maleatado (PPMA) a misturas de Polipropileno (PP) e fibras de madeira*. ABCM, Rio de Janeiro, 2004.

SILVA, A. L. N.; ROCHA, M. C. G.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; LOVISI, H.; COUTINHO, F. M. B.; MARIA, L. C. S.; *Desenvolvimento de materiais à base de poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos*. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.11, nº3, p135-141, 2001.

STRICKER F.; BRUCH, M. MÜLHAUPT R.; *Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropylene filled with glass beads and talcum*, Elsevier Science, Germany, 1997.

THOMASON, J. L.; SCHOOLENBERG, G. E.; *An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties*, Composites, Netherlands, 1994.

VALERA, T.S.; SAKAI, A. C. V.; WIEBECK, H.; TOFFOLI, S. M. *Propriedades do compósito poliamida-6/vidro em pó*. Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro/SP, nº14, p. 49401-49411, 2000.

WAMBUA P.; IVENS J.; VERPOEST I.; *Natural Fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?*, Elsevier Science, Belgium, 2003.

ZHANG, Q. X.; YU, Z. Z.; XIE, X. L.; MAI, Y. W. (2004), *Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier*, Polymer 45, pp. 5985-5994.

Apêndice A2 – Tabela de Resultados de Tração das Etapas 2, 3 e 4.

Experimento	Módulo Elástico (MPa)		Tensão no escoamento (MPa)		Deformação no Escoamento (%)		Tensão na ruptura (MPa)		Deformação na Ruptura (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1 (PPv 100%)	1516	47	32,41	0,93	7,54	0,55	19,12	2,28	12,84	5,38
2 (PPv 90% + PPre 10%)	1489	50	32,2	0,32	7,81	0,07	17,34	0,42	85,48	14,69
3 (PPv 70% + PPre 30%)	1450	76	32,53	1,11	8,06	0,26	19,72	0,93	128,8*	0
4 (PPv 85% + PPre 10% + Pó de vidro 5%)	1525	18	31,46	0,35	7,73	0,12	18,95	1,49	87,65	18,78
5 (PPv 65% + PPre 30% + Pó vidro 5%)	1519	32	32,33	0,36	7,77	0,12	18,35	2,03	72,86	23,07
1 (PPv 85% + PPre 10% + CaCO ₃ 5%)	1598	24	32,61	0,5	7,49	0,08	17,88	3,77	16,61*	0
2 (PPv 65% + PPre 30% + CaCO ₃ 5%)	1627	44	33,01	0,33	7,32	0,04	17,18	3,14	81**	14,14
1 (PPv 75% + PPMA 10% + PPr10% + Pó 5%)	1429	22	30,59	0,81	8,31	0,16	18,92	0,54	116,1***	48,23
2 (PPv 55% + PPMA 10% + PPr30% + Pó 5%)	1489	22	31,08	0,25	8,05	0,11	19,26	0,5	38,33***	15,33

*Somente 1 CP rompeu (dos 5) nos 5min de ensaio /

** Somente 2 CP's romperam (dos 5) nos 5min de ensaio

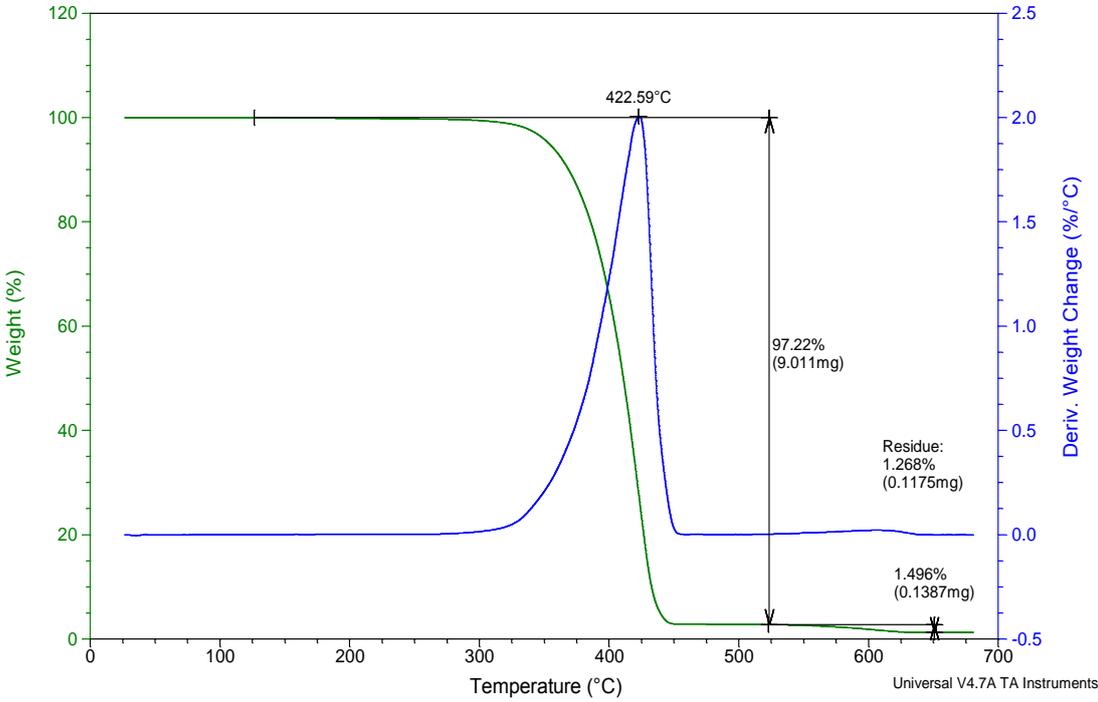
*** 3 dos 5 CP's romperam (dos 5) nos 5min de ensaio

Apêndice A3 – Tabela de Resultados de Impacto e Fluidez das Etapas 2, 3 e 4.

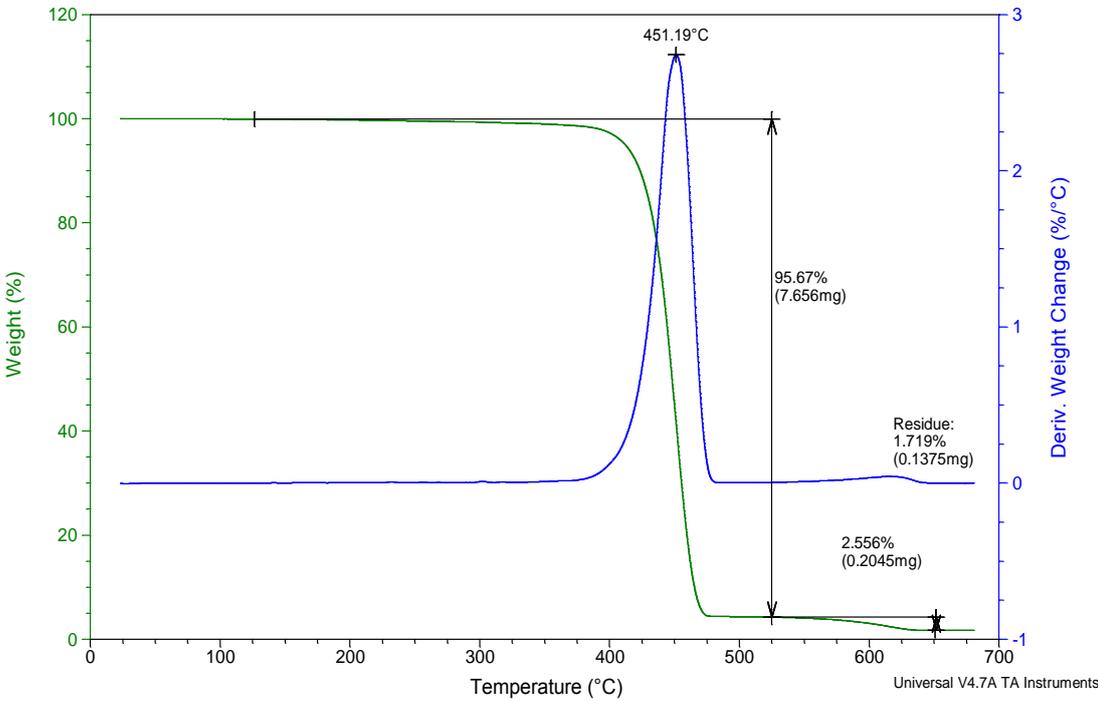
Experimento	Resistência ao Impacto (J/m)		MFI (g/10min)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1 (PPv 100%)	26,56	1,29	2,4	0,28
2 (PPv 90% + PPreç 10%)	23,44	1,87	2,8	0,28
3 (PPv 70% + PPreç 30%)	23,45	1,85	4,08	0,44
4 (PPv 85% + PPreç 10% + Pó de vidro 5%)	22,16	1,05	2,56	0,36
5 (PPv 65% + PPreç 30% + Pó vidro 5%)	23,25	0,83	4,08	0,18
1 (PPv 85% + PPreç 10% + CaCO ₃ 5%)	23,99	1,15	2,48	0,18
2 (PPv 65% + PPreç 30% + CaCO ₃ 5%)	24,03	1,04	4,00	0,40
1 (PPv 75% + PPMA 10% + PPr10% + Pó 5%)	26,81	1,59	4,24	0,22
2 (PPv 55% + PPMA 10% + PPr30% + Pó 5%)	22,49	0,96	7,52	0,18

Apêndice A4 – Gráficos de Análise Termogravimétrica (TGA)

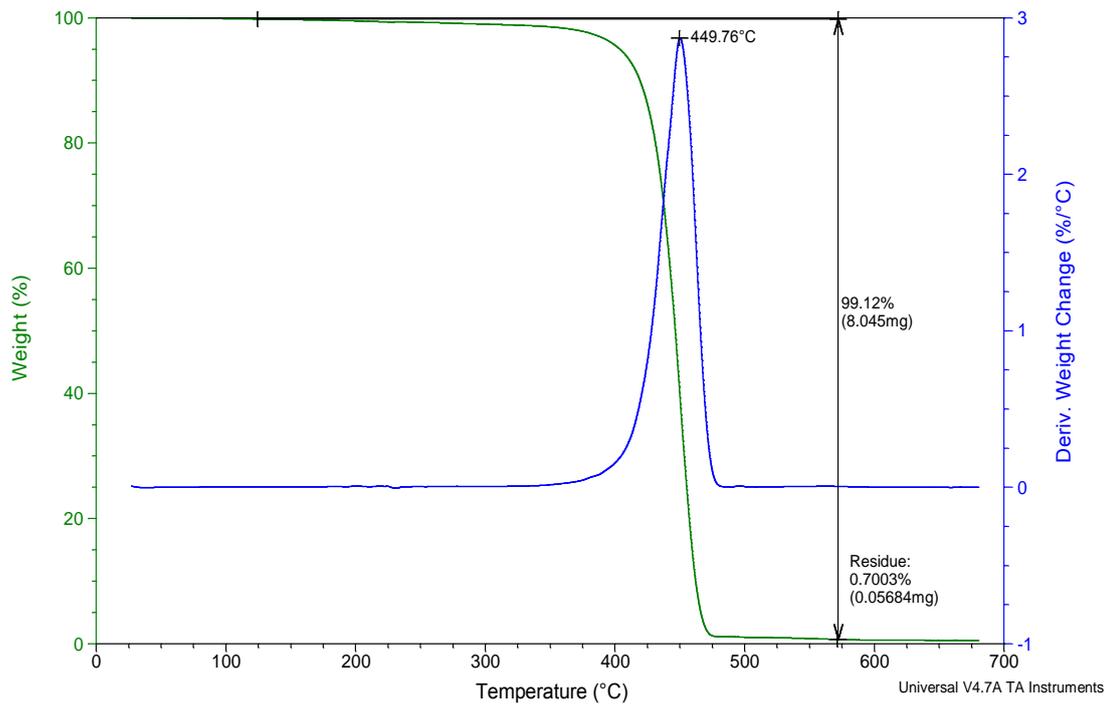
Exp 1: PPv (85%) + PPreC (10%) + CaCO3 (5%)



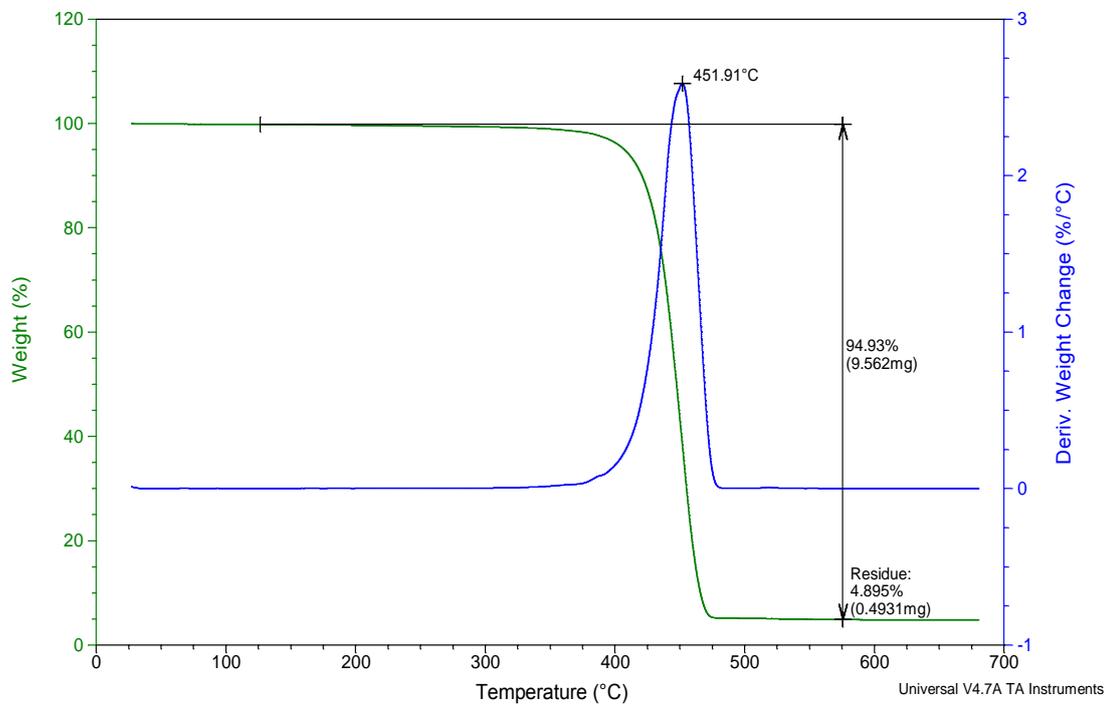
Exp 2: PPv (65%) + PPreC (30%) + CaCO3 (5%)



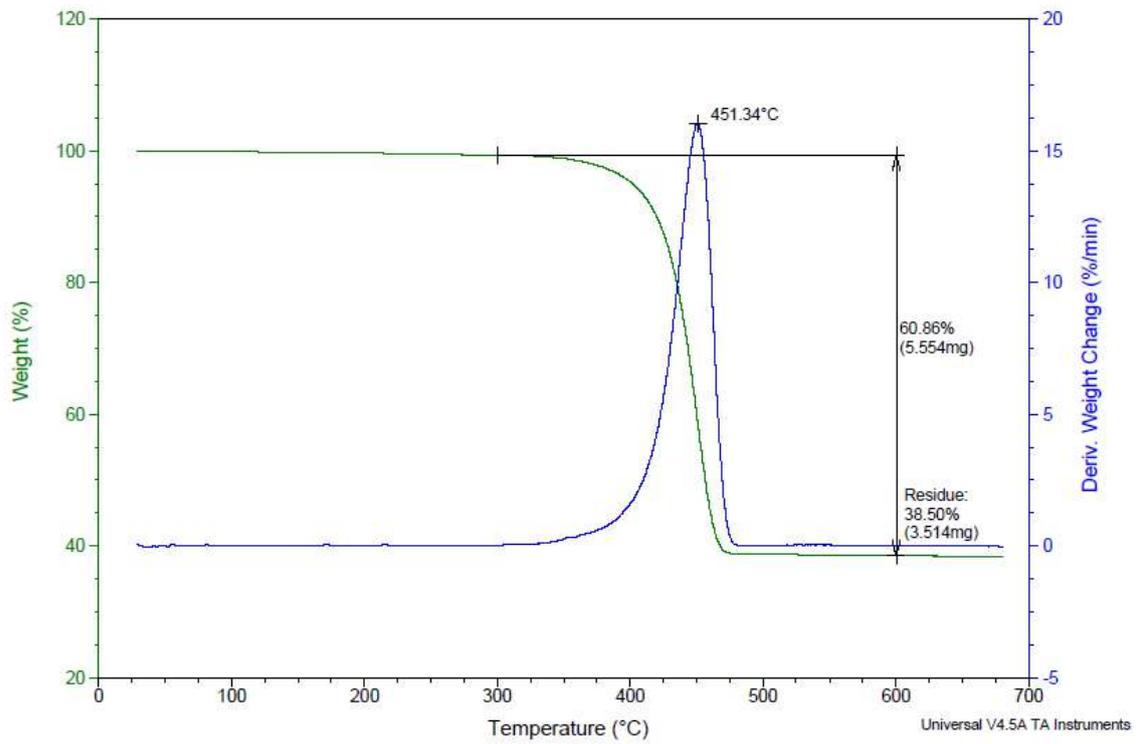
Exp 3: PPv (85%) + PPre (10%) + Pó de Vidro (5%)



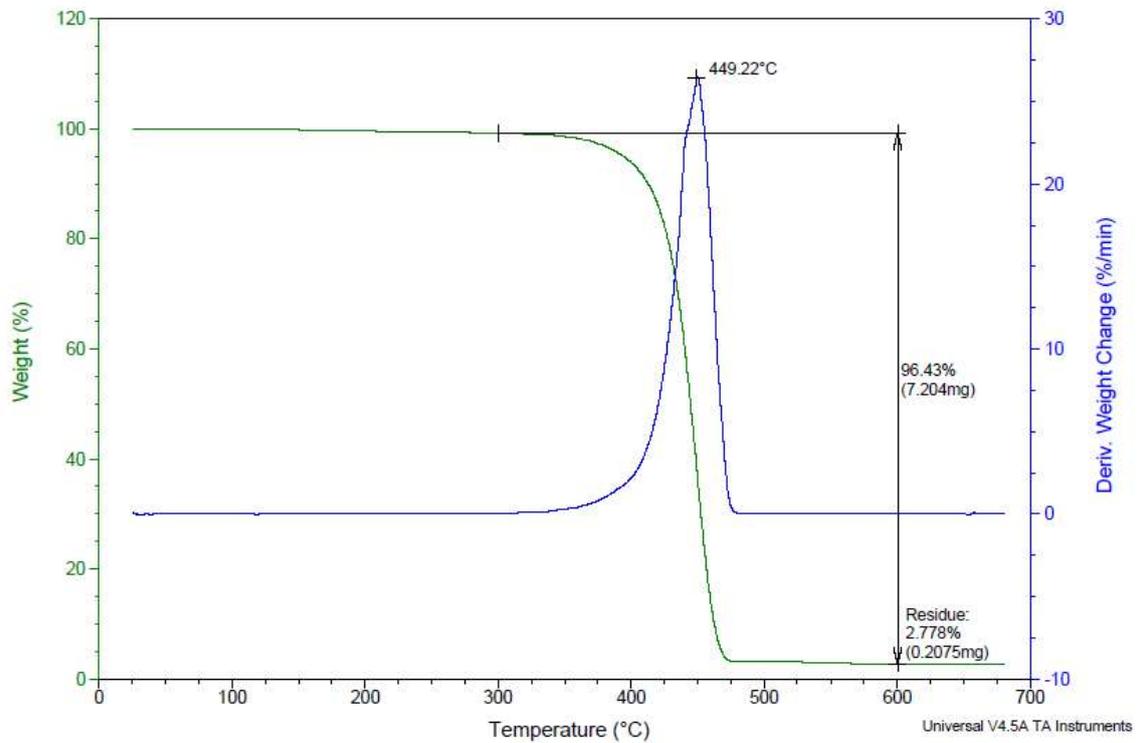
Exp 4: PPv (65%) + PPre (30%) + Pó de Vidro (5%)



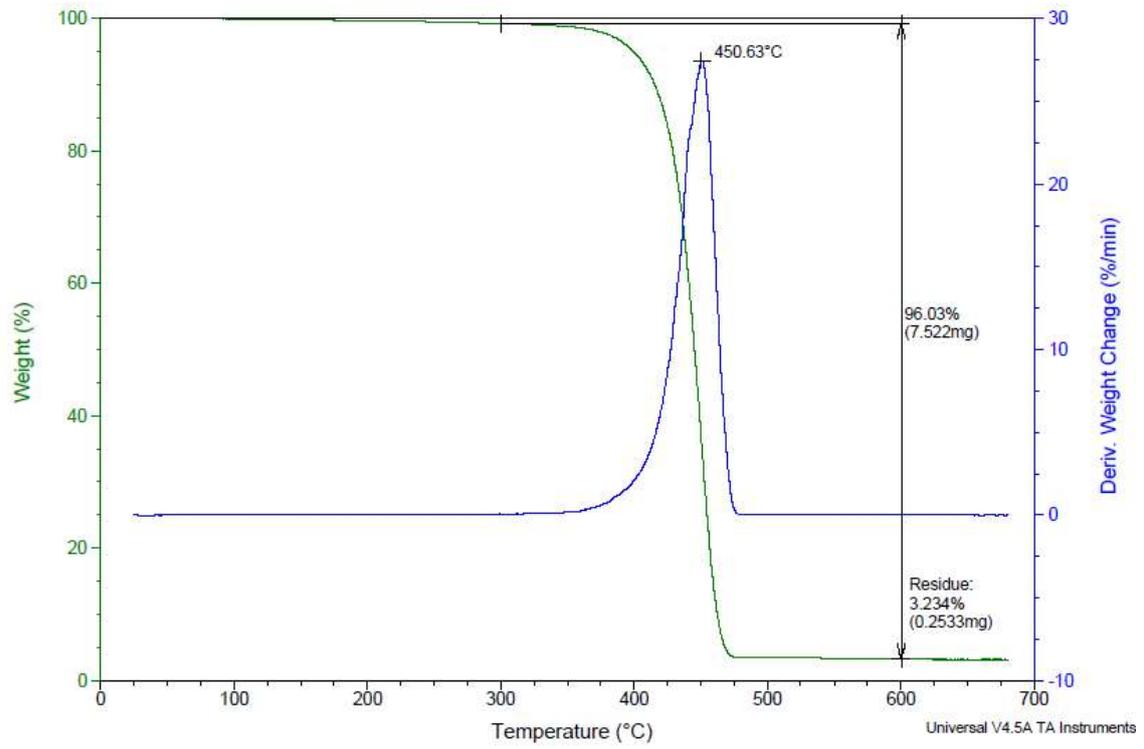
PP Masterbatch: PPv (40%) + PPMA (30%) + Pó de vidro (30%)



Exp 3: PP virgem (75%) + PP reciclado (10%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)

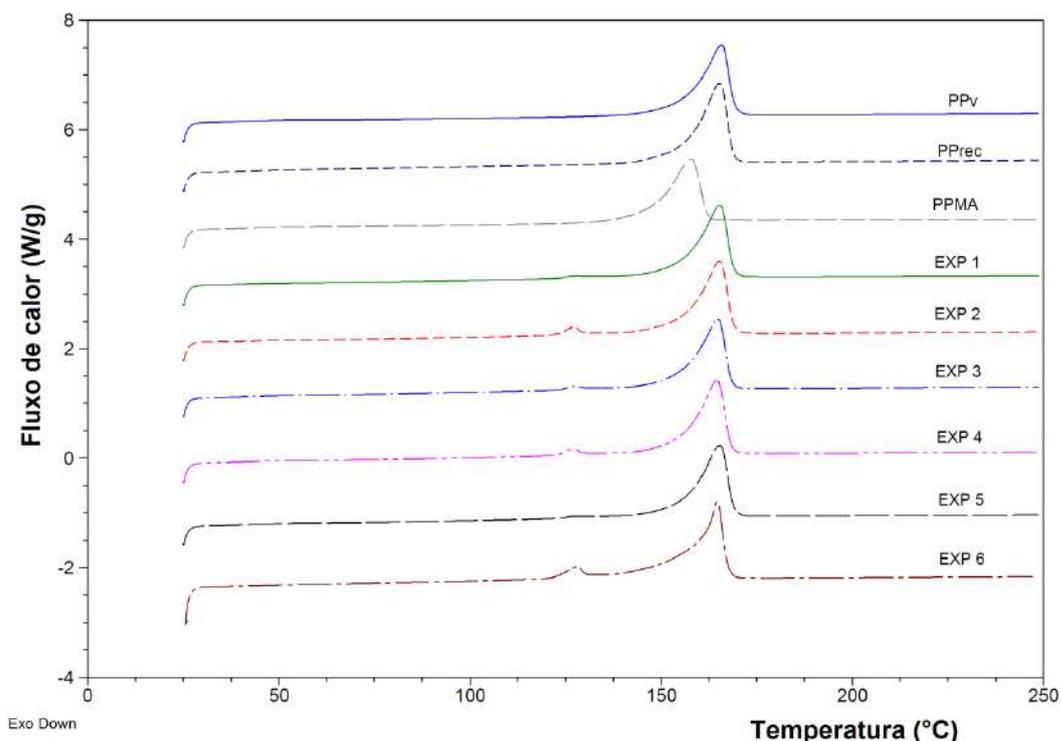


Exp 4: PP virgem (55%) + PP reciclado (30%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)



Apêndice A5 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A figura abaixo mostra o gráfico do ensaio de DSC das amostras descritas neste relatório.



Amostra	Composição	T_m	ΔH	χ_c
PPv	PPv(100%)	166	81,64	39,1
PPrec	PPrec (100%)	165	88,62	42,4
PPMA	PP maleatado (100%)	158	75,18	36,0
Exp 1	PPv (85%) + PPreC (10%) + Pó de vidro (5%)	165	88,00	42,1
Exp 2	PPv (65%) + PPreC (30%) + Pó de vidro (5%)	127/165	2,69/72,58	34,7
Exp 3	PP virgem (75%) + PP reciclado (10%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)	126/165	0,52/68,77	32,9
Exp 4	PP virgem (55%) + PP reciclado (30%) + PP maleatado (10%) + Pó de vidro (5%)	126,164	1,60/72,62	34,7
Exp 5	PP virgem (85%) + PP reciclado (10%) + CaCO ₃ (5%)	165	89,34	42,7
Exp 6	PP virgem (65%) + PP reciclado (30%) + CaCO ₃ (5%)	127/165	0,88/69,42	33,2