UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

DAYANNY CHRISTINA FONTANA FRESSATTO

RECICLAGEM DE CAIXAS PLÁSTICAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

BAURU
2014

DAYANNY CHRISTINA FONTANA FRESSATTO

RECICLAGEM DE CAIXAS PLÁSTICAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Márcia Rodrigues Morais Chaves.

BAURU
2014

Fressatto, Dayanny Christina Fontana.

F887r

Reciclagem de caixas plásticas de baterias chumbo-ácido / Dayanny Christina Fressatto. -- 2014.

80f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Rodrigues de M. Chaves.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Bateria automotiva. 2. Polipropileno. 3. Reciclagem. I. Chaves, Márcia Rodrigues de M. II. Título.

DAYANNY CHRISTINA FONTANA FRESSATTO

RECICLAGEM DE CAIXAS PLÁSTICAS DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Márcia Rodrigues Morais Chaves.

Banca Examinadora:

_____

Profa. Dra. Márcia Rodrigues de Morais Chaves
Universidade do Sagrado Coração

_____

Prof. Dr. Marcelo Telascrêa
Universidade do Sagrado Coração

_____

Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares
Universidade do Sagrado Coração

Bauru, 12 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho aos meus familiares, pela capacidade de acreditar e investir em mim, tendo cuidado e dedicação e sempre mostrando que é preciso ter esperança para seguir.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força e saúde para vencer todas as dificuldades.

A minha orientadora Prof. Dra. Márcia Rodrigues de Morais Chaves, por todo apoio prestado mesmo pelo pouco tempo que lhe coube, pelas suas orientações e palavras de incentivo.

A Universidade do Sagrado Coração por ter me capacitado através da qualidade de ensino.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional.

Aos meus familiares incluindo pai, mãe, irmão, tio, tia, namorado pelo amor e incentivo de maneira incondicional.

A Plajax, por ter sido a responsável pela realização dos testes, fornecendo a matéria-prima necessária para a realização dos mesmos.

Ao meu chefe Diego Fernando Falcão e ao gerente industrial Joaquim Miguel por ter me apoiado e ter dado auxílio em todos os momentos que eu precisei.

Ao professor Dr. Alcides Lopes Leão, do Laboratório de Resíduos e Materiais Compósitos (RESIDUALL), do departamento de Recursos Naturais da FCA-UNESP em Botucatu, por disponibilizar os equipamentos para a preparação das misturas poliméricas.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e me deram forças pra continuar dentre as dificuldades existentes.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e deram todo apoio necessário para que eu chegasse até aqui.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Atualmente a indústria automotiva é responsável por utilizar uma grande quantidade de plásticos, por isso o interesse em reciclar vem crescendo. Dentre os componentes plásticos neste tipo de indústria tem-se a fabricação de baterias chumbo-ácido em que é utilizado o polipropileno (PP) que é um termoplástico de baixo custo, fácil moldagem, boa resistência ao impacto, boa estabilidade térmica, dentre outras vantagens que justificam a utilização deste tipo de matéria-prima tanto no ramo automobilístico quanto em outras áreas diversas. Neste contexto, este estudo foi conduzido para determinar a reciclagem do resíduo de PP e seus efeitos, tais como a diminuição do gasto com a matéria-prima virgem e a diminuição do descarte do PP recuperado ao ambiente sem que as misturas poliméricas perdessem as propriedades essenciais para o uso. O comportamento da adição de PP recuperado (sucata de bateria) ao PP virgem em diversas proporções e em suas formas originais (100% PP recuperado e 100% PP virgem) foi avaliado. As misturas poliméricas foram obtidas em misturador homocinético e extrusora, totalizando quatro ciclos de processamento termo-mecânico. Amostras para os testes mecânicos foram injetadas. Testes de fluidez, tensão de ruptura à tração e o estudo de impacto foram realizados. As amostras foram analisadas quanto ao teor de ferro e chumbo. Os resultados foram satisfatórios, demonstrando que a reciclagem pode ser feita por quatro vezes sem que ocorra a perda da qualidade do produto, comparando-se aos padrões estabelecidos para a caixa de bateria.

Palavras-chave: Bateria automotiva. Polipropileno. Reciclagem.

ABSTRACT

Currently the automotive industry is responsible for using a lot of plastic, so the interest in recycling is growing. Among the plastics components in this type of industry has been manufacturing lead-acid batteries in which is used the polypropylene (PP) which is a low cost thermoplastic molding easy, good impact resistance, good thermal stability, among other advantages justifying the use of such raw materials both in the automotive industry as in various other areas. In this context, this study was conducted to determine the PP recycling of waste and its effects, such as reduced cost with virgin raw material and the reduction of PP recovered from the disposal to the environment without the polymer blends lose essential properties for use. The behavior of the recovered addition of PP (battery scrap) to virgin PP in various proportions and in their original form (100% PP recovered and 100% virgin PP) was evaluated. The polymer blends were obtained in homokinetic and extruder mixer, a total of four thermo-mechanical processing cycles. Samples for mechanical testing were injected. Flow tests, break tensile strength and impact assessment were conducted. The samples were analyzed for content of iron and lead. The results were satisfactory, indicating that recycling can be made four times occur without loss of product quality, compared to the standards set for the battery box.

Keywords: Automotive battery. Polypropylene. Recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Dimensão do corpo de prova para teste de impacto.....18
Figura 2 – Representação da máquina utilizada no ensaio de impacto.....19
Figura 3 – Representação do corpo de prova para teste de tração.....20
Figura 4 – Máquina universal utilizada para teste de tração.....20
Figura 5 – Plastômetro utilizado para teste de fluidez.....22
Figura 6 – Estrutura química das unidades repetitivas (meros) do poli (cis-isopreno) e do poli (trans-isopreno).....26
Figura 7 – Reação de polimerização.....26
Figura 8 – Classificação dos polímeros.....28
Figura 9 – Componentes da bateria chumbo-ácido.....50
Figura 10 – Processo de reciclagem de baterias chumbo-ácido.....51
Figura 11 – Processo de preparação do PP recuperado.....52
Figura 12 – Preparação das misturas utilizando o misturador homocinético.....54
Figura 13 – Preparação das misturas utilizando a extrusora.....56
Figura 14 – Resistência de ruptura à tração dos polímeros puros e misturas poliméricas em função do número de reciclagem.....57
Figura 15 – Resistência ao impacto das blendas poliméricas em função do número de reciclagem.....59
Figura 16 – Índice de fluidez dos polímeros puros e blendas poliméricas em função do número de reciclagem.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das misturas poliméricas.....16
Tabela 2 - Velocidades recomendadas para ensaios de tração de diferentes materiais.....21
Tabela 3 - Teor de ferro das misturas poliméricas contendo PP recuperado, em função do número de reciclagem.....63
Tabela 4 - Teor de chumbo residual das blendas poliméricas em função do número de reciclagem.....63
Tabela 5 - Teor de cinzas das misturas poliméricas contendo adição de PP recuperado, em função do número de reciclagem.....65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% – Porcentagem
ABS – Acrylonitrile butadiene styrene
C – Carbono
cm^2 – Centímetros quadrado
EPDM – Borracha de Etileno- Propileno - Dieno
EVA – Espuma Vinílica Acetinada
g/10 min – Grama por dez minutos
H – Hidrogênio
HCl – Ácido Clorídrico
HF – Ácido Fluorídrico
J/m – Joule/ metro
Kg – Quilograma
kgf/cm^2 – Quilograma-força por centímetros quadrado
kJ – Quilojaule
m/m – Massa por massa
mL – Mililitros
mm – Milímetros
mm/min – Milímetros por minuto
MPa – Megapascal
NBR – Norma Brasileira
ºC – Graus Celsius
PbO_2 – Dióxido de chumbo
PE – Polietileno
PET – Politereftalato de Etileno
Pf – Peso final
pH – Potencial hidrogeniônico
Pi – Peso inicial
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PVA – Acetato de Polivinila
PVC – Policloreto de Polivinila
rpm – Rotação por minuto
β – Beta
ΔH – Variação de entalpia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVO GERAL 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14
3. MATERIAIS E MÉTODOS 15
3.1 REVISÃO DA LITERATURA 15
3.2 OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS 15
3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS 16
3.4 TESTES MECÂNICOS DAS MISTURAS PREPARADAS 17
3.4.1 Teste de impacto 17
3.4.2 Teste de tração 19
3.5 TESTE REOLÓGICO COM AS MISTURAS POLIMÉRICAS – ÍNDICE DE FLUIDEZ 23
3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS 23
3.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO E CHUMBO 23
4. ASPECTOS TEÓRICOS – REVISÃO DA LITERATURA 25
4.1 O CONCEITO DE POLÍMEROS 25
4.1.1 Classificação dos polímeros 27
4.1.2 Misturas poliméricas e compósitos 28
4.2 POLÍMEROS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES 29
4.2.1 Propriedades 29
4.2.2 Aplicações 32
4.3 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS 35
4.3.1 Cisão de cadeias e reticulação 35
4.3.2 Degradação sem cisão de cadeias 37
4.3.3 Auto-oxidação 38
4.3.4 Despolimerização 39
4.3.5 Copolímeros 40
4.4 DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA DE POLÍMEROS 42
4.5 RECICLAGEM DOS POLÍMEROS 44
4.5.1 Reciclagem mecânica 45

4.5.2 Reciclagem química.....47
4.5.3 Reciclagem energética.....48
4.6 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO 49
4.7 RECICLAGEM DE CAIXAS DE BATERIA CHUMBO-ÁCIDO 50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....54
5.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS 54
5.2 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CICLOS DE RECICLAGEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS POLIMÉRICAS .....**Erro! Indicador não definido.**
5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO E CHUMBO RESIDUAL NAS MISTURAS POLIMÉRICAS 62
6. CONCLUSÕES.....66
REFERÊNCIAS.....67
ANEXO A - MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.....70
ANEXO B - MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRÁÇÃO.....72
ANEXO C - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ.....75
ANEXO D - IMPUREZAS METÁLICAS - IDENTIFICAÇÃO DO FERRO E CHUMBO.....78
ANEXO E - RELATÓRIO DE ANÁLISES DO LABORATÓRIO QUÍMICO - PP RECUPERADO.....79
ANEXO F - RELATÓRIO DE ANÁLISES DO LABORATÓRIO FÍSICO/QUÍMICO - POLIPROPILENO VIRGEM.....80

1 INTRODUÇÃO

As baterias automotivas chumbo-ácido são classificadas como de elevado risco ambiental. Quando descartadas de forma inadequada, acarretam sobre os seres vivos, efeitos negativos como: toxidez e efeito acumulativo no organismo. (FERNANDES et al., 2011).

Havendo a necessidade de controlar a utilização do chumbo por ser altamente contaminante, a reciclagem torna-se um método viável tanto do ponto de vista econômico, sustentável e ecologicamente correto. (ANDRADE, 2011)

O chumbo atualmente tem como principal uso a fabricação de baterias chumbo-ácido, sendo que quando se discute o impacto ambiental dessa fabricação, deve-se levar em conta desde a extração do chumbo nas minas até sua utilização na indústria. A maior parte do chumbo é obtida através de exportação, já que no Brasil não há reservas minerais deste elemento. (ELETROQUÍMICA..., c2014).

Na bateria chumbo-ácido considera-se que o chumbo é o elemento que mais causa impacto ambiental, além deste há o plástico, polipropileno, que também afeta o meio ambiente quando descartado de forma irregular. (RECICLAGEM..., 2009).

Os plásticos de forma geral, incluindo o polipropileno, causam efeitos como poluição visual, poluição do solo devido às substâncias tóxicas liberadas no processo de decomposição, impacto na fauna silvestre, poluição de rios e oceanos. (RECICLAGEM..., 2009).

Dentre todos os impactos ambientais causados pela bateria chumbo-ácido, a melhor forma de remediar é a reciclagem. (RECICLAGEM..., 2009).

O processo de reciclagem de polímeros é muito importante do ponto de vista ambiental e econômico. Porém, de modo diferente ao vidro, os materiais poliméricos se degradam na medida em que são processados para a obtenção de novos produtos. Quando estes materiais não apresentam as propriedades adequadas à obtenção de um novo produto, são descartados ao ambiente. (RECICLAGEM..., 2009).

A degradação das moléculas orgânicas dos polímeros está relacionada aos esforços mecânicos, bem como aos processos físicos e químicos decorrentes do processo de fusão para a moldagem dos produtos. Portanto, é fundamental o estudo do processo de reciclagem destes materiais. (RECICLAGEM..., 2009).

Em baterias automotivas, 70% de todo o chumbo e polímeros presentes nelas são reciclados. Este chumbo reciclado é utilizado, pois não há outro elemento que seja economicamente viável quanto ele. (CAETANO et al., 2011).

O processo de reciclagem dessas baterias consiste em: tratar a solução presente na bateria (ácido sulfúrico+chumbo), neutralizar e fazer as devidas análises no ácido e descarta-lo ou transforma-lo em sulfato de sódio, sendo utilizado assim em alguns casos para a produção de sabão em pó ou na produção de vidro; as baterias vão para moinhos martelos onde são trituradas e depois lavadas em um tanque, local este que ocorre a separação do chumbo e do polímero. Após o polímero passar por uma extrusora ele é fundido e transformado primeiramente em bastonetes e depois em novas caixas de bateria. O chumbo é fundido junto com o carvão vegetal e pedaços de ferro, que tem como função retirar as impurezas presente no material e logo em seguida esse é transformado em grades novas. (CAETANO et al., 2011).

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho surgiu da necessidade de se conhecer quanto ciclos de reciclagem do material polimérico das caixas de bateria eram possíveis realizar, mantendo-se as propriedades físicas e químicas dentro dos padrões requeridos ao uso das novas caixas.

A reciclagem destas caixas plásticas influencia tanto no ponto de vista econômico, pois com a reciclagem há o aproveitamento do mesmo material, reduzindo o uso da matéria-prima virgem, consequentemente, reduzindo os gastos da empresa. Do ponto de vista ambiental, a reciclagem reduz o impacto ambiental causado pela contaminação por chumbo, metal este que apresenta alta toxidade e pelo plástico que demora muito tempo para se decompor na natureza.

Neste trabalho é apresentado o estudo da reciclagem do componente plástico (caixa) da bateria, com especial atenção ao número de processamento termomecânico. O intuito foi determinar o número de reciclagem do polímero em função das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas, no qual são mantidos os parâmetros requeridos ao uso do polímero como matéria-prima para a fabricação de novas caixas de bateria.

2 OBJETIVOS

Neste tópico serão abordados os objetivos geral e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a reciclagem de caixas plásticas de bateria chumbo-ácido, com relação ao efeito do número de ciclos de reciclagem do polímero sobre as propriedades mecânicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) preparar misturas poliméricas contendo PP virgem e PP reciclado;
b) realizar testes para analisar as propriedades mecânicas e químicas como: resistência à tração e impacto, fluidez, teor de ferro e chumbo;
c) determinar o número máximo de reciclagem com propriedades mecânicas adequadas ao uso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa são descritos nesta seção.

3.1 REVISÃO DA LITERATURA

Este trabalho foi realizado através de pesquisa bibliográfica em livros, artigos científicos, rede mundial de computadores e profissionais da área.

3.2 OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS

O Polipropileno (PP) virgem utilizado foi da marca Braskem, lote 440L SPRA4D096E. O PP recuperado foi obtido da reciclagem de várias caixas de baterias (sucatas), a partir do processamento industrial realizado pela empresa Plajax localizada em Bauru, SP.

As sucatas (polímero) utilizadas como matéria-prima vieram do descarte de indústrias de baterias, porém estas possuem impurezas como lama contaminada com chumbo, separadores, ABS, silicone, rótulos de embalagens, madeiras, entre outros.

O polímero passa por um processo em que é previamente umedecido, seguida por trituração em moinho martelo. O polímero em pedaços menores passa por sucessivas lavagens feitas com água limpa que tem por finalidade retirar as impurezas que estão em sua superfície. As lavagens consistem em passar o polímero em “patinhos” demonstrado na seção 4.7 que tem a função de levar o plástico para baixo da água eliminando mais facilmente as impurezas superficiais. Então, o polímero segue para outro triturador que vai deixá-lo em forma de grânulos. Durante esta etapa é utilizada uma corrente de ar para eliminar o pó gerado no corte do polímero e impurezas que restaram. O material passa então por duas secadoras a fim de retirar toda a umidade e é armazenado em um silo.

Após esta etapa, o material é deslocado para máquinas extrusoras, que são responsáveis por fundir e compactar o polímero e tornar o mesmo homogêneo através da passagem por várias zonas de aquecimento ligadas a bombas de vácuo, a fim de retirar os gases desprendidos durante a fase de aquecimento, que podem prejudicar a qualidade do material final com a formação de manchas. O material

passa por telas que tem como objetivo retirar alguns contaminantes (silicone, madeiras, rótulos) que estejam no processo. Ao final da extrusão o plástico fundido passa por uma tela que tem como função formar fios, um espaguete contínuo, do PP que é, em seguida, cortado em pellets (grãos do polímero). Finalmente, os pellets são levados por uma esteira de água (para que a temperatura dos pellets diminua e para que estes não se aglutinem) para outras secadoras. Após a secagem, os pellets são armazenados em sacos, os quais são levados para área de produção. Este material final é chamado de PP recuperado.

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

Para a execução desta pesquisa foram preparadas cinco tipos de misturas com as proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das misturas poliméricas.

Mistura	**PP virgem (%)**	**PP reciclado (%)**
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	25	75
5	0	100

Fonte: Elaborado pela Autora.

Inicialmente foram preparados dez quilos (kg) de cada mistura que foi processada (ciclo 1) e uma amostra de 2 kg foi retirada para a preparação dos corpos de prova e análises. A fração restante foi processada novamente (ciclo 2) e outra amostra de 2 kg foi retirada para análise. Assim, sucessivamente até o total de quatro ciclos avaliados.

As misturas dos dois primeiros ciclos de processamento foram obtidas utilizando um misturador homocinético de alto cisalhamento (HM), rotação em máxima operação de 4000 rotações por minuto (rpm), em temperatura de 180 °C. A partir do terceiro ciclo, as misturas foram processadas por meio de uma extrusora

dupla rosca (COPERION) com temperatura de 165°C, velocidade da rosca de 60 rpm, torque inferior a 50 %.

As misturas após processamento térmico foram moídas em moinho de facas (dois primeiros ciclos) e passara por um peletizador após a passagem na extrusora, para diminuir o tamanho das partículas.

O material moído separado para análise foi injetado utilizando molde padrão para a preparação dos corpos de prova dos testes mecânicos (resistência ao impacto e tração). A temperatura utilizada para injeção do corpo de prova foi de 210ºC em uma injetora de modelo Romi- Reed de 150 toneladas, sendo o molde utilizado do tipo M 074- código DV 1001. Com a outra parte restante do material moído foram feitos os testes químicos (quantidade de ferro e de chumbo) e reológicos (índice de fluidez).

A preparação das misturas poliméricas utilizando o misturador homocinético, extrusora dupla rosca, moinhos de faca e peletizador foram feitos no Laboratório de Resíduos e Materiais Compósitos (RESIDUALL), do departamento de Recursos Naturais da FCA- UNESP em Botucatu.

3.4 TESTES MECÂNICOS DAS MISTURAS PREPARADAS

Os testes mecânicos das misturas preparadas foram realizados como descritos nesta seção.

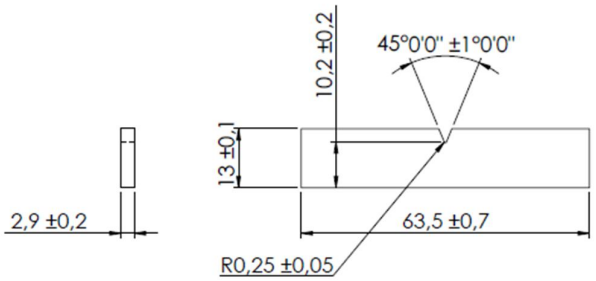
3.4.1 Teste de impacto

O corpo de prova para o teste de impacto teve dimensões como apresentado na Figura 1 e o entalhe foi feito em uma plaina de modo que a espessura do material plástico restantes na barra sob o entalhe fosse 10,2 +/- 0,2 milímetros (mm); o entalhe teve 2,54 +/- 0,05 mm de profundidade, sendo que uma volta na escala granulada da plaina é equivalente a 1 mm; ao final retirou-se a rebarba do corpo de prova proveniente do corte.

Este teste foi baseado na instrução interna da empresa GQ-024 com número de documento I.T.7.4-052 (Anexo A) elaborada em 06/07/2009 de forma modificada

e adaptada a NBR 8425/84: Plásticos rígidos – Determinação da resistência ao impacto IZOD de março de 1984. (informação verbal).[1]

Figura 1 - Dimensão do corpo de prova para teste de impacto.



Fonte: Teste de impacto (informação verbal)[2].

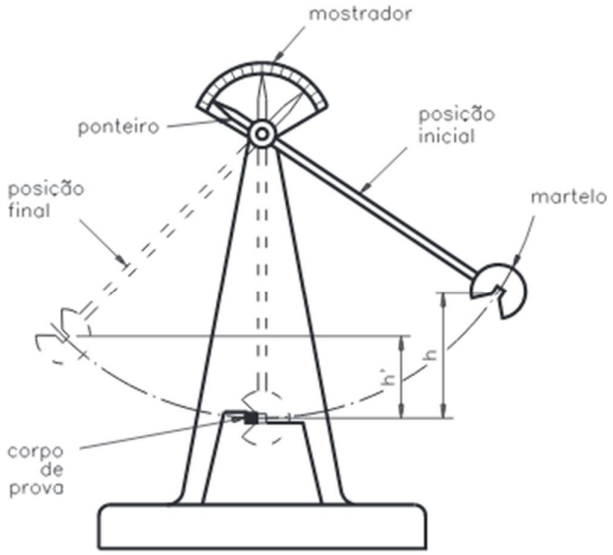
Foram utilizados 8 corpos de prova ensaiados um de cada vez no aparelho de determinação de impacto (MICROTEST) para a realização do teste.

Após o corpo de prova estar na posição correta, ou seja, na metade da peça entalhada, soltava-se o pêndulo de impacto e consequentemente o corpo de prova era quebrado ao meio (Figura 2).

O valor era obtido através da contagem mostrada na escala de leitura em Joule

[2] Instrução de trabalho interna da empresa do estudo em questão contida nos anexos, elaborada no ano de 2009.

Figura 2 - Representação da máquina utilizada no ensaio de impacto.



Fonte: ENSAIO... (c2000-2013).

Os resultados foram adicionados em uma planilha Excel, em que os cálculos da divisão da energia indicada na escala de leitura pela espessura do corpo de prova (em metro), resultou na resistência da amostra ao impacto em Joule por mol (J/m). Os resultados apresentaram a média dos oito corpos de prova em questão, de cada mistura analisada.

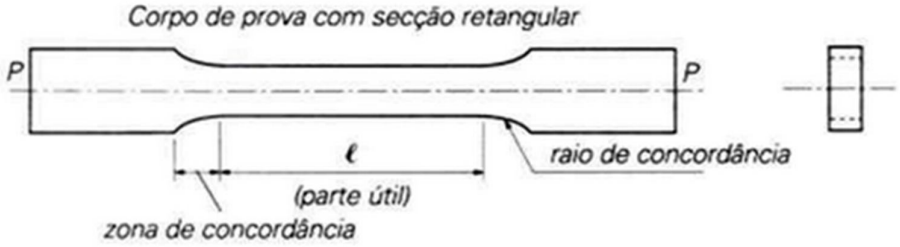
3.4.2 Teste de tração

Para o teste de tração foram utilizados cinco corpos de provas obtidos juntamente no mesmo molde do corpo de prova de impacto, por ser um molde acoplado.

Assim como o teste de impacto, o teste de tração também seguiu instruções internas de trabalho GQ-008 com número de documento I.T.7.4-061 (Anexo B) elaborado em 06/07/2009, tendo como referência a NBR 9622/88: Plásticos - Determinação das propriedades mecânicas à tração.

A Figura 3 apresenta o padrão do corpo de prova utilizado para a realização dos testes:

Figura 3 - Representação do corpo de prova para teste de tração.



Fonte: ENSAIO...(c2000-2013).

A máquina universal de marca EMIC modelo MEM 2000 foi utilizada para a obtenção dos resultados de tração em que o corpo de prova era preso as garras do equipamento, após isso o equipamento era quitado, ou seja, zerado e logo em seguida acionava-se o botão subir, começando assim o teste. Na Figura 4 segue um modelo do equipamento utilizado.

Figura 4 - Máquina universal utilizada para teste de tração.

Fonte: EQUIPAMENTOS...(2007).

A temperatura para este tipo de ensaio foi de 23ºC +/- 2°C e de umidade relativa do ar 50% +/- 5%. A velocidade utilizada no equipamento varia de acordo com o tipo de material (Tabela 2). Para o polipropileno a velocidade equivalente é 50 milímetros por minuto (mm/min).

Tabela 2 - Velocidades recomendadas para ensaios de tração de diferentes materiais.

Material	Velocidade para teste de tração
POLIESTIRENO	5 mm/min.
ABS	5 mm/min.
SAN	5 mm/min.
POLIPROPILENO	50 mm/min.
POLIAMIDAS	50 mm/min.
POLICARBONATO	50 mm/min.

Fonte: GQ- 008 I.T.7.4-061 (2009).

A resistência à tração foi determinada pela equação 1.

$$RT = F.P/ A_0 \quad (1)$$

Em que:

a) R.T = Resistência à tração (kgf/cm²)

b) F.P = Força de ruptura ou limite de escoamento (kgf).

c) A_0 = Área mínima original da seção transversal do corpo de prova (0,3805/cm²).

O resultado foi dado em kgf/cm² que quando multiplicado por 0,0980665 obteve-se o resultado em MPa.

3.5 TESTE REOLÓGICO COM AS MISTURAS POLIMÉRICAS -ÍNDICE DE FLUIDEZ

A determinação do índice de fluidez foi feita seguindo a instrução de trabalho I.T.7.4-055 elaborada em 30/03/2010 (Anexo C) tendo como referência a NBR 9023/85 – Termoplástico: Determinação do Índice de Fluidez (informação verbal) [3].

Este teste foi feito com as blendas preparadas para verificar a viscosidade do material, utilizando um Plastômetro CLW 02/ 10HRA (Figura 5).

Figura 5 - Platômetro utilizado para teste de fluidez.

Fonte: Teste de Fluidez (informação verbal)[4].

A temperatura utilizada foi de 230°C temperatura esta utilizada nas injetoras para a produção das caixas plásticas de bateria e o tempo de corte das amostras foi feito a cada 30 segundos. No total foram quatro amostras coletadas com intervalo de tempo de 30 segundos. Após o corte, todas as amostras foram pesadas em uma balança semi-analítica (GEHAKA modelo BG 200). Foi determinado a média do resultado da pesagem e o índice de fluidez determinado através da equação 2, sendo o Índice de Fluidez expresso em g/10 min.

[3] Instrução de trabalho elaborada pela empresa para determinação do Índice de Fluidez em 2010.
[4] Idem nota 3.

$$Índice\ de\ Fluidez = \frac{600 \times média\ da\ amostra}{intervalo\ de\ tempo\ (30\ seg.)} \quad (2)$$

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

O teste de cinza foi realizado para determinar a quantidade de material inorgânico presente na blenda polimérica. O procedimento experimental seguiu a instrução de trabalho I.T – 7.4-059. Para isto, um cadinho vazio foi previamente pesado. Em seguida, colocou-se um grama da amostra (Pi) e levou-a para uma mufla a uma temperatura de 670°C durante uma hora para calcinar. Após este tempo, o cadinho foi resfriado em dessecador; a massa das cinzas foi determinada (Pf). O teor de cinzas na amostra inicial foi determinado pela equação 3.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{Pf}{Pi} x\ 100 \quad (3)$$

3.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO E CHUMBO

Utilizou-se a instrução de trabalho IT- 7.4 – 056 (Anexo D) – Impurezas metálicas: Identificação do ferro e chumbo elaborada em 03/08/2010 para realização dos testes.

Primeiramente foi pesado em um cadinho de porcelana um grama da amostra a ser analisada.

Após a pesagem o cadinho foi levado para uma mufla a uma temperatura de 670°C durante uma hora. Passado este tempo o cadinho foi resfriado em um dessecador.

Em seguida foi adicionado 5 mililitros (mL) de ácido nítrico concentrado e 10 ml de água destilada ao cadinho e depois o mesmo foi colocado em uma chapa aquecedora com temperatura de 330°C, sendo esta necessária para que a solução entrasse em ebulição. Após o início da fervura foi deixado por 5 min. e retirado o cadinho da chapa para resfriar.

Com o cadinho já resfriado, a solução foi filtrada com papel filtro (Whatmann 42) em um balão volumétrico de 100 ml e o volume da solução ajustado ao menisco. Com esta solução foi feita a determinação do teor de ferro. Uma amostra de 10 ml

dessa solução foi transferida para outro balão volumétrico de 100 ml e mais uma vez ajustado ao menisco (leitura do chumbo).

Os teores de chumbo e ferro foram determinados utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, modelo AA240FS).

4. ASPECTOS TEÓRICOS – REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção são apresentados os conceitos teóricos e as pesquisas realizadas na área de conhecimento deste trabalho.

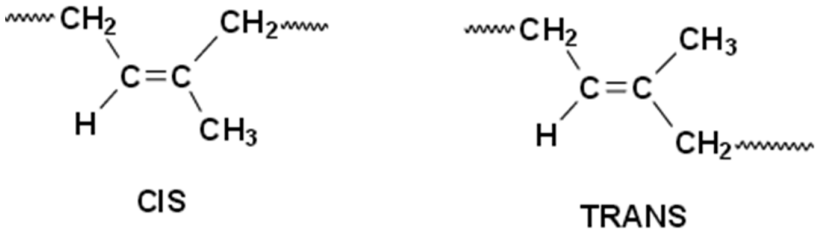
4.1 O CONCEITO DE POLÍMEROS

Os polímeros (do grego, *poli*= muitas e *meros*= partes) são macromoléculas resultantes da combinação de moléculas pequenas, os monômeros (formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os *meros* ou unidades repetitivas), a reação que transforma monômeros em polímeros é chamada de reação de polimerização. Normalmente seguem um padrão de combinação e podem conter até milhares de átomos. A formação do poli(etileno) ocorre através da quebra de uma ligação covalente entre os átomos de carbono do etileno e a formação de outra ligação covalente com moléculas vizinhas do etileno (FERG, [21--]).

Para se denominar um polímero usa-se o nome do monômero que foi usado na sua síntese e não o nome químico da unidade repetitiva do mesmo. Por exemplo, no caso do poli(etileno), o etileno ($H_2C=CH_2$) é o monômero usado na síntese, mas a unidade repetitiva da cadeia polimérica é $[CH_2\text{-}CH_2]n$, sem ligações duplas (PAOLI, 2008).

Inicialmente, os polímeros podem ser classificados em copolímeros, com duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, são obtidos usando dois ou mais co-monômeros e homopolímeros, quando advindos de uma única unidade repetitiva monomérica podendo ser lineares ou ramificados sendo que o teor de ramificações pode ser determinado com precisão por métodos espectroscópicos. A presença da ramificação implica na existência de átomos de carbono terciário na cadeia polimérica principal, ou seja, átomos de carbono ligados a três outros átomos de carbono. Os homopolímeros podem ser classificados em isômeros conformacionais, *cis* ou *trans* (PAOLI, 2008). A Figura 6 mostra a estrutura química desses isômeros:

Figura 6 – Estrutura química das unidades repetitivas (meros) do poli (cis-isopreno) e do poli (trans-isopreno).



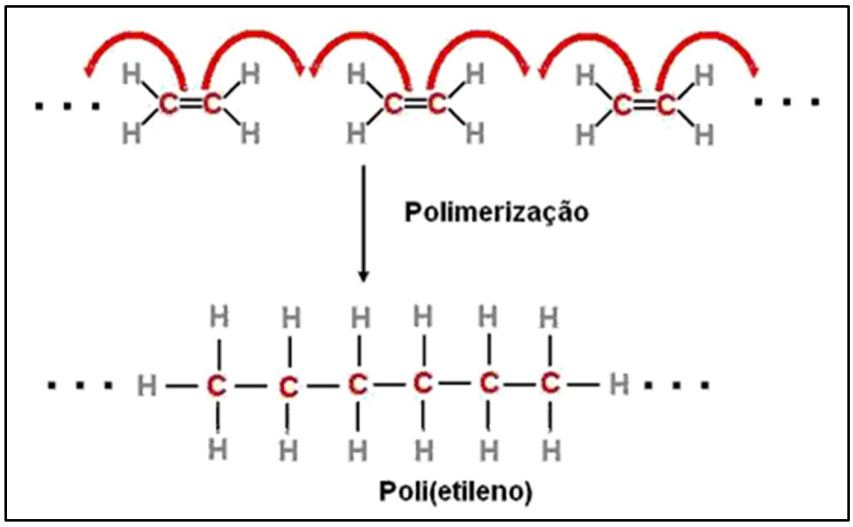
Fonte: Paoli (2008).

Diversos homopolímeros disponíveis no mercado contém pequenas concentrações de co-monômeros que lhes conferem propriedades diferenciadas, como exemplo há o caso do poli (tereftalato de etileno), o PET: para produção de fibras deve apresentar propriedades mecânicas adequadas e para a produção de embalagens para bebidas carbonatadas deve ter boas propriedades de barreira ao CO2 (PAOLI, 2008).

Já os copolímeros possuem dois ou mais co-monômeros. Poderão aparecer em blocos, alternados ou aleatoriamente (PAOLI, 2008).

A Figura 7 ilustra uma reação de polimerização:

Figura 7 - Reação de polimerização.



Fonte: Akcelrud (2007).

.

4.1.1 Classificação dos polímeros

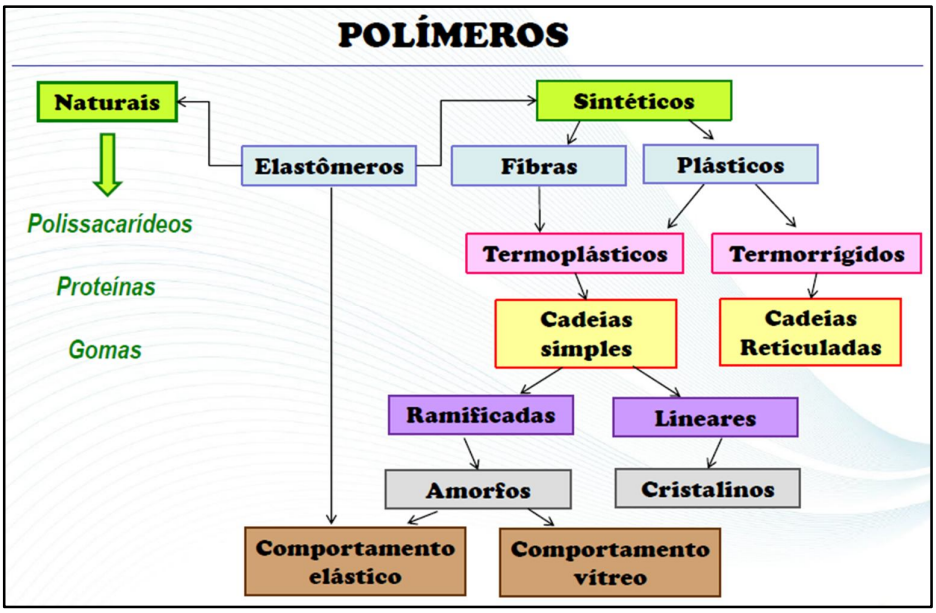
Os polímeros podem ser classificados em naturais e artificiais (Figura 8).

a) Polímeros naturais: Podem ser localizados na natureza, como a celulose, ou mesmo na construção dos seres vivos como os carboidratos, as proteínas e os ácidos nucléicos (DNA - responsáveis pelas características genéticas dos seres vivos). Dentre os polímeros naturais a borracha natural é um dos mais importantes atualmente.
b) Polímeros sintéticos: Um exemplo muito comum em nosso dia a dia são os plásticos, polímeros artificiais, que durante a sua fabricação, podem ser moldados, adquirindo a forma desejada de acordo com a finalidade a que se destinam. Na classe dos polímeros artificiais, existem inúmeros tipos que são utilizados conforme a necessidade do homem. (AKCELRUD, 2007).

Outra classificação genérica dos polímeros está relacionada com a sua forma de processamento. Podem ser divididos em: termoplásticos, termofixos, plásticos de engenharia e elastômeros. (AKCELRUD, 2007).

a) Termoplásticos: são aqueles que podem ser moldados por aquecimento inúmeras vezes.
b) Termofixos: são os polímeros moldados na forma de pré-polímero e depois submetidos a um processo de “cura”, assumindo sua forma definitiva sem, no entanto, conseguirem ser moldados novamente por aquecimento.
c) Plásticos de engenharia: classificados como materiais poliméricos que podem ser moldados a frio.
d) Elastômeros, gomas ou borrachas: são materiais com alta elasticidade que podem sofrer grandes deformações sem se romperem (AKCELRUD, 2007).

Figura 8 - Classificação dos polímeros.



Fonte: Mano e Mendes (2004).

4.1.2 Misturas poliméricas e compósitos

Afora a classificação dos polímeros em homopolímeros e copolímeros, deve-se considerar as misturas poliméricas, podendo ser: blendas, compostos, redes-interpenetrantes, semi-redes-interpenetrantes, entre outros. (FERG, [21--]).

1. Blendas: combinação de dois ou mais polímeros a fim de se obter um novo material com propriedades diferentes dos que o geraram. A grande importância da produção de blendas deve-se ao fato de que, por meio delas, pode-se conseguir novos materiais poliméricos sem a necessidade de desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização. A classificação das blendas pode ser dada em imiscíveis: grau de interação química entre os seus componentes pode ser controlado utilizando-se agentes compatibilizantes, moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que dão suporte na formação de uma interfase entre os componentes da blenda. (MANO E MENDES, 2004).
2. Redes interpenetrantes: resultantes da polimerização simultânea de dois monômeros, porém de forma independente, de modo que há o entrelaçamento de uma cadeia polimérica na outra sem a ligação química entre elas. (MANO E MENDES, 2004).

3. Compósitos: outra classe de materiais poliméricos, onde há a mistura imiscível de dois ou mais componentes. Exemplos de compósitos são os termofixos ou termoplásticos reforçados com fibra de vidro, carregados com micro-esferas de vidro ou peças de termoplásticos com armações metálicas. Nestes materiais usa-se um agente de acoplamento - age como um "detergente", promovendo a interação química entre as duas fases - para promover a interação entre a resina polimérica (geralmente hidrofóbica) a outro componente (comumente polar ou hidrofílico). (MANO E MENDES, 2004).
4. Composto: é a mistura de um polímero e os diversos componentes de sua formulação - aditivos e as cargas. O composto também pode ser a mistura de um polímero com o plastificante, o modificador de impacto, ou outros aditivos.

Diferenciando compósito de composto, usa-se o termo composto para designar um polímero misturado aos componentes da sua formulação, os aditivos, como exemplo há os estabilizantes, anti-oxidantes, foto-estabilizantes, estabilizantes de processo, lubrificantes, cargas minerais, corantes, entre outros usado para prepará-lo é o mesmo com o qual ele vai ser misturado durante o processamento.

4.2 POLÍMEROS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Esta seção apresenta as propriedades e as aplicações dos polímeros.

4.2.1 Propriedades

a) **PEBD (Polietileno de Baixa Densidade):** Possui combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Apesar de altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento a temperatura ambiente. (COUTINHO et al.,2003).

O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas, sua permeabilidade à água é baixa quando comparada a de outros

polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico. (COUTINHO et al.,2003).

b) **PEAD (Polietileno de Alta Densidade) –** Possuem orientação, alinhamento e empacotamento das cadeias mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Walls) agem intensamente, e, como consequência, a cristalinidade é maior que no caso do PEBD, desta forma, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta. Isso tudo ocorre devido a linearidade das cadeias e a maior densidade do PEAD. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero - principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto, às propriedades mecânicas sofrem uma forte influência também do teor de ramificações - um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração, da estrutura morfológica e da orientação (COUTINHO et al.,2003).

De modo geral, o PEAD exibe baixa reatividade química possuindo como regiões mais reativas as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações, o polímero é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independente do pH, não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. À temperatura ambiente, o PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido e sob altas temperaturas, dissolve-se em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (COUTINHO et al.,2003).

O PEAD é relativamente resistente ao calor, suas cadeias poliméricas sofrem ruptura e formação de ligações cruzadas com processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte. A permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. É menos permeável a gases (CO_2, O_2, N_2) do que o PEBD (COUTINHO et al.,2003).

c) **PELBD (Polietileno Linear de Baixa Densidade) –** Sofrem influência das ramificações de cadeia tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e

algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos. O PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Por outro lado, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão, maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazendo com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. (COUTINHO et al.,2003).

A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (filmes). (COUTINHO et al.,2003).

d) **PEUAPM (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular) -** Polietileno de alta densidade branco e opaco. A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso-fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. (COUTINHO et al.,2003).

O PEUAPM é muito resistente a uma gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por
radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração. (COUTINHO et al.,2003).

a) **PP (Polipropileno) –** Considerado um polietileno melhorado, o polipropileno é uma resina de baixa densidade que tem um bom equilíbrio em suas propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada.

As propriedades de resistência podem ser aumentadas ou melhoradas a partir da adição de fibra de vidro, mesmo não sendo muito comum nesse polímero.

As propriedades elétricas do polipropileno são afetadas em diversos graus de temperatura de serviço. Quando há o aumento da temperatura, a constante dielétrica permanece razoavelmente constante; porém, a resistência ou o poder dielétrico aumenta, enquanto a resistividade volumétrica é reduzida.

Uma propriedade muito importante do polipropileno é o seu efeito dobradiça em que se pode fazer peças com dobras no próprio material, como exemplo, tampas dobráveis de frascos. (POLIPROPILENO, c2010-2014).

4.2.2 Aplicações

a) **PEBD -** Pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Desta forma, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. (RABELLO, 2000).

b) **PEAD –** Utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d’água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d’água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e

bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. (RABELLO, 2000).

Outra aplicação muito conhecida é na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados. (RABELLO, 2000).

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na de tampas sem rosca (flexíveis). (RABELLO, 2000).

c) **PELBD –** Termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. (RABELLO, 2000).

A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha. Também é utilizado para injeção de tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral. (RABELLO, 2000).

d) **PEUAPM** – Possuindo um peso molecular extremamente elevado, possui uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6 kg se aproxima de zero. Assim, não é

possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. O método empregado é o de moldagem por compressão ou variações dele como prensagem e extrusão por pistão. Nos dois casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem. O PEUAPM pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais quando a temperatura de trabalho não excede. (RABELLO, 2000).

As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o PEAUPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas: Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos. Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto. Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte. Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis. Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído. Outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos. (RABELLO, 2000).

e) **PP –** Plástico que pode ser moldado apenas por aquecimento, possui propriedades muito semelhantes às do polietileno (PE), mais com um ponto de amolecimento mais elevado.

Devido as suas propriedades como: fácil moldagem, baixo custo, fácil coloração, boa estabilidade térmica, elevada resistência química e a solventes, entre outras, o polipropileno tem como aplicações em: brinquedos, material hospitalar esterilizável, bumerangues, copos plásticos, recipientes (alimentos, remédios, produtos químicos), carcaças para eletrodomésticos, fibras, sacarias (ráfia), cabos para ferramentas manuais, carpetes, entre outros.

Atualmente a tendência é de se utilizar o PP, exclusivamente no interior dos automóveis, facilitando a reciclagem do material no caso de sucateamento do veículo, sabendo-se assim que o PP era o material constituinte desta sucata. (RECICLAGEM...,2007).

4.3 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A degradação de polímeros pode ser abordada de diversas formas, entre elas:

1. Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.
2. Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking* (PAOLI, 2008).

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a etapa inicial da degradação estará sempre relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas. (PAOLI, 2008).

Inúmeros fatores podem ser responsáveis pela redução da energia das ligações na cadeia do polímero, podendo ser eles: presença de co-monômeros, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia e grau de cristalinidade, difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas, presença de contaminantes, entre outros. A tendência à degradação dependerá também das condições específicas de uso de cada elemento polimérico (FELISBERTI, 2006).

4.3.1 Cisão de cadeias e reticulação.

Quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação ocorrerá à cisão (*lisis* em grego) de cadeias ou o rompimento de uma ligação química. Esta energia pode ser fornecida de formas distintas:

a) Luz (fotólise = *foto* + *lisis*): rompimento de ligação química por reação fotoquímica ocasionada pela absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado.

b) Radiação gama (radiólise = *radio* + *lisis*): rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia, ocorre de forma totalmente aleatória e não é específica.
c) Calor (termólise = *termo* + *lisis*): rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá de fatores tais como, número de ramificações do polímero, tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, estereoregularidade, existência ou não de defeitos originados da polimerização e forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente.
d) Cisalhamento (rompimento mecânico, mecanólise ou triboquímica): pode ocorrer em polímeros, quando são submetidos a um esforço de cisalhamento. (FELISBERTI, 2006).

Para as poliolefinas, obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para os polímeros obtidos por reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato) a cisão na cadeia principal também pode ocorrer por estes processos, mas o efeito causador principal poderá ser a hidrólise – (*hidro* + *lisis*), consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes, pode ser causada por enzimas (hidrolases) ou por processo químico comum. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico. A hidrólise também pode ser vista como um tipo específico de ataque químico (PAOLI, 2008).

A degradação pode ser homolítica: corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres ou heterolítica: o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (que terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (terá carga positiva e será um cátion). A cisão homolítica é a mais comumente observada, gera macro radicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais. (FELISBERTI, 2006).

A presença de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão aparecer nos pontos onde ocorre ramificação da cadeia ou substituintes. A ordem de estabilidade segue a seguinte sequencia: polietileno de alta densidade I>I polietileno linear de baixa densidade >polietileno de baixa densidade > polipropileno. Nesses casos ocorrerá a cisão da ligação C-H. (FELISBERTI, 2006).

Os poliésteres e poliamidas possuem a cisão da cadeia principal através da hidrólise, reação reversa da polimerização por condensação. Essa reação ocorre na presença de umidade e aquecimento até a temperatura de amolecimento do termoplástico, sendo assim, esses materiais devem ser rigorosamente secos para o processamento, além disso, a presença de traços de ácido ou de base pode catalisar a reação de hidrólise. Por esta razão é que se deve evitar ao máximo a contaminação dos equipamentos de processamento. (PAOLI, 2008).

Assim como com os polímeros já citados, outra classe que pode sofrer quebra de ligação na cadeia principal por hidrólise são os policarbonatos. Devem ser secados previamente para evitar a redução da massa molar devido às reações de quebra da cadeia principal. A reação de hidrólise de policarbonatos também é acelerada em meio ácido ou básico. (PAOLI, 2008).

Embora esses polímeros, obtidos em reações de condensação, serem mais susceptíveis à hidrólise, também podem sofrer cisão homolítica das ligações C-H, C-C ou C=O, por efeito de termólise, fotólise, radiólise ou cisalhamento mecânico. Cada poliéster deverá ter o seu próprio mecanismo de degradação, porém a etapa inicial será a quebra da ligação alquil-oxigênio com a formação de estado de transição com um anel de seis membros, em todos os casos onde há hidrogênios em posição β. (PAOLI, 2008).

4.3.2 Degradação sem cisão de cadeias

Na degradação sem cisão de cadeias ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R). Em seguida, acontece a quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação pode também ser chamada de reação de eliminação. Não se observa, desta forma, uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em

suas propriedades químicas e físicas. A reação é auto-catalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor e a ligação dupla C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação desta reação de degradação provocará a formação gradual de sequências de ligações duplas conjugadas. (RABELLO, 2000).

A degradação do PVC é um processo autocatalítico que libera um composto altamente tóxico e corrosivo, o ácido clorídrico. O mecanismo de degradação do poli (acetato de vinila), PVA, é muito semelhante ao do PVC, ocorrendo à formação de ligações duplas C=C conjugadas e a liberação de ácido acético. (RABELLO, 2000).

4.3.3 Auto-oxidação

A molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa. De acordo com os Orbitais Moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais exterior, o orbital antiligante. Desta forma, quanto a reatividade química, o oxigênio comporta-se como um diradical, possuindo dois elétrons não compartilhados, podemos esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver, formando um radical peroxila. (MANO E MENDES, 2004).

Pode-se classificar a auto-oxidação de polímeros como um processo auto-catalítico. Ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. O início ocorre a partir de contaminações geradas no processo de polimerização ou de defeitos na cadeia polimérica. Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por R'-O-O**.**) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. (MANO E MENDES, 2004).

Os polímeros obtidos por reações de condensação (poliésteres, poliamidas ou policarbonato) também podem sofrer cisão homolítica das ligações covalentes C-H, C-C, CN ou C=O, havendo a formação de radicais livres e na presença de oxigênio. (MANO E MENDES, 2004).

Os polímeros que possuem ligações duplas C=C ao longo da cadeia principal, também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação. A presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente, como no caso dos defeitos presentes nas cadeias das poliolefinas.

Esses polímeros são muito pouco estáveis devido à presença desta insaturação a cada 4 átomos de carbono na cadeia polimérica principal. (MANO E MENDES, 2004).

De um modo geral estas insaturações estão localizadas na extremidade da cadeia principal e das ramificações. Apesar destas ligações duplas estarem em concentração muito baixa (difícil de detectar por métodos analíticos diretos), elas também sofrerão o mesmo tipo de reação. (MANO E MENDES, 2004).

4.3.4 Despolimerização

Essa reação de degradação acontece em polímeros que contém substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. É o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, podendo ser também classificada como o reverso do processo de polimerização. (PAOLI, 2008).

Na despolimerização, a cisão aleatória de ligações C-C ocorre a temperaturas altas e no estado fundido com a formação de macroradicais livres e o monômero. Trata-se, da mesma forma, de um processo auto-catalítico, com iniciação, propagação e terminação. A característica principal deste processo é o alto rendimento em monômero. (FELISBERTI, 2006).

Quando trata-se de unidades repetitivas mono-substituídas, como o poliestireno, a iniciação da reação de despolimerização também pode ocorrer na extremidade da cadeia a partir de insaturações terminais, que são outro tipo de “defeito” remanescente do processo de polimerização. A ligação C-C em posição beta em relação à dupla é enfraquecida em aproximadamente 80 KJ (energia correspondente à de estabilização por ressonância dos radicais alquila que são formados pela quebra da ligação) e não a ligação dupla C=C que é o ponto fraco, pois ela tem uma alta energia de ligação (FELISBERTI, 2006).

A reação de despolimerização será beneficiada quanto maior for a estabilidade do macro radical livre formado na etapa de iniciação, já que um radical pouco estável tenderá a reagir com oxigênio levando à oxidação, essa estabilidade dependerá de dois fatores: impedimento estérico de X e Y ou estabilização por ressonância em um substituinte. (FELISBERTI, 2006).

Com a formação de radicais estáveis, haverá a propagação da reação de despolimerização, com a posterior formação sequencial de monômero e macroradical. Para que não ocorra auto-oxidação e nem recombinação dos mesmos radicais, é necessário que os radicais sejam estáveis. A oxidação ocorrerá concomitantemente com a despolimerização na presença de oxigênio; a predominância de uma ou de outra dependerá da cinética relativa das reações já que ambas são termodinamicamente favorecidas, do coeficiente de difusão de oxigênio no polímero ou da espessura da peça. Na ausência de oxigênio também poderá ocorrer a recombinação dos radicais. (RABELLO, 2000).

Diversas formas podem ser detectadas para interromper a propagação da despolimerização. Uma delas seria a recombinação simples dos radicais livres formados e a outra, menos comum, através do desproporcionamento formando uma nova insaturação terminal. Existe também outra maneira de interromper a despolimerização. Essa dá-se por desativação do radical livre com retirada de um H de outra macromolécula. Na presença de oxigênio também haverá desativação do radical livre alquila, formando o radical peroxila. (RABELLO, 2000).

A energia de ativação para a despolimerização olhando sob o ponto de vista termodinâmico, corresponde à energia de ativação para a propagação da polimerização mais a entalpia de polimerização (ΔHpolim). Desta forma, quanto menor o ΔHpolim, menor será a energia de ativação para a despolimerização e maior será a probabilidade de despolimerização. No caso de embalagens, é essencial conhecer a toxidez dos produtos das reações de degradação para evitar a contaminação de algum produto embalado com esse material. Por outro lado, pode-se usar o processo de despolimerização para realizar a reciclagem química (ou terciária) desses tipos de polímeros. (RABELLO, 2000).

4.3.5 Copolímeros

Os polímeros podem também ser obtidos na forma de copolímeros contendo dois *meros* diferentes compondo a cadeia polimérica de diversas formas. Cada uma dessas sequências de unidades repetitivas tem as suas características químicas mantidas nos copolímeros, referindo-se às reações de degradação. Deve-se observar, contudo, que elas podem ter temperaturas iniciais de degradações

diferentes, ocasionadas pelas diferentes energias de ligação dos grupos químicos que as compõem. (ALVES, 2009).

É possível também que se tenha alguns co-monômeros que são susceptíveis à ação da luz e outros não. Sendo assim, o produto da degradação de um co-monômero poderá ou não afetar a degradação do outro co-monômero. Nos copolímeros aleatórios, com um arranjo irregular dos co-monômeros, o comportamento pode ser muito extremamente dependente da composição. Uma pequena concentração de co-monômero, muitas vezes introduzido em uma cadeia polimérica baseada predominantemente em outro co-monômero tem a possibilidade de ocasionar mudanças intensas na estabilidade geral do copolímero. (AKCELRUD, 2007).

O polietileno, sendo mais estável, e começa a degradar-se acima de 400°C com quebra de ligações C-C e reticulação, formando pouquíssimos produtos voláteis. Já com o copolímero EVA, a formação de ácido acético começa muito antes que ocorra qualquer quebra de ligações químicas C-C na cadeia principal. Dessa forma, vê-se em copolímeros as reações químicas esperadas para as degradações dos blocos dos co-monômeros e, na maioria dos casos, reações adicionais induzidas pelos radicais livres ou produtos da degradação de alguma das fases. (AKCELRUD, 2007).

No caso do polipropileno através da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) percebe-se que a baixas temperaturas (180 e 200°C), o mecanismo de degradação do PP ocorre preferencialmente por cisão de cadeia com alguma ramificação/ reticulação e não gera quantidades coletáveis de compostos orgânicos voláteis. Entretanto, em temperaturas de extrusão mais altas (220 e 240°C), o mecanismo de degradação envolve apenas cisão de cadeia do tipo preferencial, ou seja, conforme aumenta a massa molar inicial da cadeia polimérica original, há o aumento do número de cisões e nesta temperatura há geração de compostos olefínicos que não são voláteis a temperatura ambiente, porém aumenta em quantidade com o aumento da temperatura de extrusão.(CACERES E CANEVAROLO, 2009).

4.4 DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA DE POLÍMEROS

Os polímeros, cada vez que são aquecidos, sofrem modificações químicas bastante profundas e são submetidos a esforços de cisalhamento, fraturados, amolecidos e moldados. De um modo geral, existem três tipos de deformações que podem ser aplicadas a materiais poliméricos: Por cisalhamento simples, deformação pela mudança de forma, sem alterar o volume; Por compressão ou dilatação, ocorre a variação do volume e não da forma; Combinação dos efeitos anteriores há alteração da forma e do volume por aplicação simultânea de tensões tangenciais e normais. A importância do estado físico do polímero é evidente já que dependendo deste, a energia mecânica transferida a um sistema polimérico pode ser dissipada por processos inofensivos de relaxação sem mudanças químicas, o que ocorre, por exemplo, em encaixes de peças plásticas. (NASCIMENTO, 2011).

Durante o processo de propagação da cadeia radical na polimerização em cadeia os centros ativos da frente em crescimento se instabilizam e morrem aleatoriamente, o qual gera cadeias poliméricas com diferentes tamanhos, formando uma distribuição de tamanhos em torno de um valor médio. Para a caracterização de polímeros, é muito utilizada a análise das mudanças nas massas molares médias (PAOLI, 2008).

O efeito inicial da degradação mecânica é a geração de macro radicais livres, pode ocorrer à reação dos macro radicais com O_2 produzindo radicais peroxila e iniciando o processo de auto-oxidação, cisão ou ainda haver recombinação dos macro radicais causando reticulação. Dependendo da estrutura química do polímero o esforço mecânico poderá também provocar a despolimerização. De qualquer maneira, a aplicação de esforço mecânico acima de um determinado valor limite sempre causará uma modificação química característica dos processos de degradação. (NASCIMENTO, 2011).

O grau de cristalinidade é que determinará o esforço físico que poderá ser dissipado na fase amorfa, sem afetar a fase cristalina; o rompimento das ligações químicas irá competir com os processos de relaxação e um maior número de ligações químicas poderá ser rompido com o aumento de rigidez do material sendo que não há um mecanismo comum para reações de ruptura de ligações químicas induzidas por esforço mecânico. O mecanismo dependerá da morfologia, do estado

físico do material (ou seja, da temperatura), do modo e do tempo de imposição do esforço mecânico. (NASCIMENTO, 2011)

Pode-se então dizer que o rompimento das ligações químicas acontece quando o polímero é submetido ao esforço mecânico e está sujeito a quantidade de energia elástica armazenada na macromolécula e ao tempo que ela fica no estado mecanicamente excitado ou "sob esforço". A energia fornecida (energia mecânica mais energia térmica) deve ser igual ou superior à energia da ligação química para que ocorra rompimento e para que ocorra uma reação química, o tempo de aplicação do esforço tem que ser menor do que o tempo de relaxação, nas condições de temperatura em que o processo está ocorrendo. Pelos resultados quantitativos experimentais, somente uma pequena fração da energia elástica absorvida pelo polímero resultará em cisão de ligações químicas. Os processos de relaxação não químicos competirão com o rompimento das ligações químicas. (PAOLI, 2008).

O mecanismo dependerá de: velocidade de excitação mecânica, tempo de relaxação, probabilidade e extensão do entrelaçamento e interações intermoleculares. O pré-requisito para o rompimento das ligações químicas é a capacidade da macromolécula de absorver e armazenar a energia mecânica por um tempo suficientemente longo para que ocorra a quebra de uma ligação química e ao mesmo tempo, suficientemente curta para que a energia não seja dissipada por algum processo de relaxação. Do comportamento reológico do polímero é possível a detecção e o entendimento das falhas de processamento e defeitos nos produtos que são essencialmente de origem reológica, de forma a permitir que soluções lógicas possam ser adotadas para corrigir as condições de processamento. (ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2011).

A degradação que ocorre durante o processamento é outro aspecto da degradação mecânica muito importante. O polímero é amolecido (com maior fluidez) ou acima de sua temperatura. Nesse caso, tem-se um efeito mecânico associado à temperatura chamado de termomecânico, nesse caso também a presença ou não de oxigênio afetará de forma marcante a degradação. Contudo, nos casos onde há alta disponibilidade de oxigênio, como no processamento em moinho aberto de rolos ou em misturador interno há o favorecimento dos processos oxidativos, que competirão com a formação de ligações vinílicas e a reticulação. (ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2011).

São utilizados métodos indiretos para detectar e estudar a degradação termo-mecânica em processos de extrusão e, esses, estão todos relacionados com a determinação de variações da massa molar ou, no caso de poliésteres e poliamidas, com a determinação da concentração de grupos terminais. A despolimerização é um outro processo degradativo que pode ser citado pois ocorre durante o processamento por efeito termomecânico. (ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2011).

4.5 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagens mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética. (DE PAOLI E SPINACÈ, 2005).

a) Reciclagem primária: conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.
b) Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.
c) Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
d) Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

4.5.1 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Existem variações nestas etapas devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento.

A etapa de separação é importante, pois através dela é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% m/m. A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do polímero. Dependendo da forma de coleta, das necessidades do mercado ou do custo de mão de obra, a separação dos polímeros pode ser manual ou automatizada. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada por todos os ramos da indústria de reciclagem de polímeros. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

De modo geral as empresas de reciclagem de polímeros fazem a separação por diferença de densidade. A separação automatizada baseada na diferença de densidade é muito utilizada para o PE, o PP, o PS, o PVC e o PET e é realizada em tanques de flotação ou hidrociclones. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

No Brasil também foram desenvolvidos produtos provenientes dos resíduos sólidos urbanos; o IMAWOOD® (constituído de mistura de poliolefinas provenientes de sacos e sacolas plásticas, principalmente PEBD e PEAD) e o IMACAR® (constituído de uma mistura de poliolefinas com predominância de PP e baixo teor de EPDM provenientes de pára-choques descartados), cujas marcas foram registradas pelo Instituto de Macromoléculas. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

Após a separação, os resíduos poliméricos devem ser moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma aproximada de “pellets” antes do reprocessamento. Isto permite acomodar melhor o material no equipamento de processamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente. A presença de pó proveniente da moagem é inconveniente, pois este funde antes e

atrapalha o escoamento do material nos equipamentos de processo. O polímero depois de moído é lavado normalmente em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido. Nesta etapa é necessária a remoção de resíduos de detergente. A água de lavagem é tratada e reutilizada no processo. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

A secagem do material é importante, pois alguns polímeros como os poliésteres ou as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento. Ela pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico. Após a secagem, os polímeros são formulados, ou seja, são colocados aditivos como antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento, entre outros, dependendo da aplicação final o resíduo de detergente pode agir como catalisador na hidrólise. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

A quantidade e o tipo de antioxidantes e plastificantes adicionados nos polímeros pós-consumo normalmente são os mesmos utilizados para os polímeros virgens. Como cargas de reforço podem ser utilizadas as cargas minerais, como carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. As cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, tais como fibras vegetais. A adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros reciclados e torná-los competitivos em relação aos polímeros virgens. Para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e a carga de reforço utiliza-se um agente de acoplamento, o qual é uma molécula bifuncional que se liga quimicamente à superfície das duas fases. Uma forte ligação interfacial favorece a mistura destas fases, promovendo uma melhora nas propriedades de compósitos e blendas. (DE PAOLI e SPINACÈ 2005).

Os agentes de acoplamento mais utilizados são organosilanos, organotitanatos e polímeros funcionalizados (especialmente funcionalizações ácidas). Os agentes de acoplamento são adequados para a reciclagem de laminados multicamadas como PE/PA e PE/PET. Também é possível formular os polímeros pós-consumo adicionando pequenas quantidades de material virgem, visando melhorar as propriedades dos polímeros reciclados. As poliolefinas possuem uma estrutura química mais estável comparada aos poliésteres e poliamidas, portanto, são menos reativas e sofrem pouca degradação durante o processamento. Consequentemente, para estes materiais a adição de pequenas

quantidades de polímeros virgens pode levar a um efeito sinergístico. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

Após a formulação, o polímero pode ser reprocessado e finalmente obtido um novo artefato. O processo de extrusão pode ser utilizado para se obter um produto acabado e também muito utilizado para a reciclagem de polímeros. O polímero reciclado normalmente é heterogêneo, acarretando em variação das propriedades mecânicas do produto acabado. Esta heterogeneidade está relacionada à degradação que os polímeros sofrem durante as etapas do processo (moagem, lavagem, secagem, extrusão) acarretando em degradação por cisalhamento, termo-oxidativa e por hidrólise. As poliolefinas sofrem principalmente degradação termooxidativa e por cisalhamento. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

Apesar de apenas os termoplásticos serem considerados recicláveis por métodos mecânicos, também é possível a reciclagem de termofixos e elastômeros. Os termofixos podem ser usados como carga de reforço, ou incorporados para confecção de outros Termofixos. Os elastômeros reticulados podem ser incorporados na matriz de elastômero virgem ou pós-consumo, desvulcanizados e misturados com termoplásticos. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

4.5.2 Reciclagem química

Essa reciclagem química ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperatura, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos). (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

A glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, através de uma reação de transesterificação. A pirólise à baixa temperatura é a degradação térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, nesse caso ocorre principalmente a despolimerização e formação de pequena quantidade de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais de partida para produção de poliolefinas. Na pirólise à alta temperatura ocorre a decomposição térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigênio, obtendo-se óleos e gases que,

posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

Em poucos casos é possível recuperar os monômeros como produto principal. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigênio-ar) ou indiretamente (troca de calor). Os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

A degradação térmica de polímeros pode também ser realizada na presença de catalisadores, como as zeólitas. A gaseificação é um processo onde é inserido oxigênio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Na hidrogenação a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, os quais são posteriormente saturados com hidrogênio. Os métodos de despolimerização permitem obter os monômeros de partida, que podem ser purificados por métodos convencionais e re-polimerizados, formando polímeros virgens. (DE PAOLI E SPINACÈ, 2005).

4.5.3 Reciclagem energética

No caso do reuso do resíduo polimérico não ser prático ou econômico, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração. O conteúdo de energia dos polímeros é alto e muito maior que de outros materiais. Os polímeros que contenham halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias podem causar problemas durante a combustão devido à liberação de HCl ou HF, podendo também ser uma fonte de emissão de dioxinas. (DE PAOLI e SPINACE, 2005).

Atualmente é utilizado gás de lavagem reduzindo a emissão de HCl aos limites legais. Os polímeros contendo nitrogênio em sua estrutura liberam NOx. Além disso, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes presentes nos polímeros. (DE PAOLI E SPINACÈ, 2005).

4.6 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

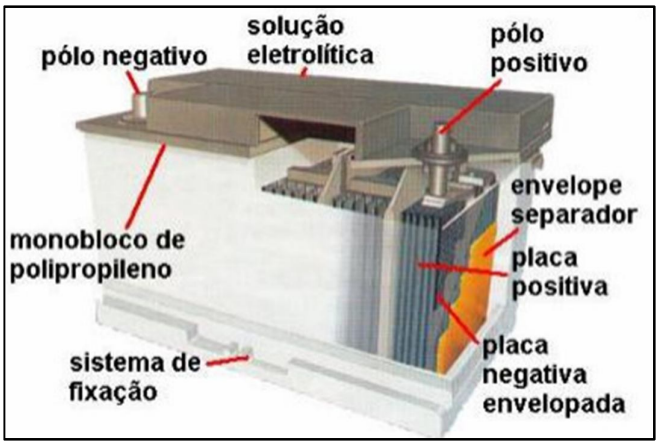
Os componentes básicos de uma bateria são: placas positivas e negativas (responsáveis pelo acúmulo e condução de corrente elétrica), separadores (envelopes que evitam o contato direto entre as placas para não haver curto circuito, caixas (condicionamento dos elementos da solução eletrolítica), conectores (interligação dos elementos da bateria para formação do curto circuito), terminais (pólos positivos e negativos da bateria), solução (composta por 35% de ácido sulfúrico e 65% de água destilada, essa é indispensável para que as reações químicas ocorram. (PONTES, 2009).

Com relação ao tipo de funcionamento, pode-se classificar as baterias em dois tipos:

a) Selada: Não requer manutenção e a água da bateria dura por toda a vida útil sem a necessidade de recarga. Essa vida útil normalmente chega a 4 anos se a bateria for bem cuidada e o processo químico para produção de eletricidade consome uma quantidade insignificante de água. (PONTES, 2009).
b) Não selada: Requer manutenção e o nível da água deve ser verificado pelo menos uma vez por ano. Caso ele esteja sempre completo, a bateria pode durar tanto quanto uma bateria selada bem cuidada. Nessas baterias, o processo químico para produzir eletricidade consome água e por isso deve ser verificado e completado. (PONTES, 2009).

O ânodo é composto por chumbo metálico, o catodo é composto por óxido de chumbo (PbO_2) e o eletrólito é a solução de ácido sulfúrico. A tensão da célula é cerca de 2 V sendo que sua maior aplicação é no ramo automotivo, normalmente agrupada em 6 para formar a bateria de 12 V. Na construção mais comum, ânodo e cátodo são placas retangulares planas, dispostas e interligadas alternadamente, com separadores de material poroso não condutor para evitar contato elétrico direto. O conjunto fica no interior de uma cuba, submerso no eletrólito de solução de ácido sulfúrico. (PONTES, 2009). A Figura 9 ilustra os componentes da bateria chumbo-ácido.

Figura 9: Componentes da Bateria Chumbo-ácido



Fonte: (PONTES, R.S., 2009).

4.7 Reciclagem de caixas de bateria chumbo-ácido

O processo de reciclagem de caixas de baterias chumbo-ácido, no passado era feito manualmente e atualmente é feito de forma automática. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005).

O processo de reciclagem da bateria é dividido em trituração da sucata com separação do plástico, reciclagem desse plástico. Os compostos de chumbo são separados da matéria plástica e o efluente líquido é neutralizado. As sucatas são quebradas e passam por um processo de separação baseada na densidade onde o material é flotado e os compostos de chumbo são separados da matéria plástica e o efluente líquido é neutralizado. O material plástico pode ser reaproveitado na fábrica de caixas e tampas de novas baterias e o material contendo compostos de chumbo segue para o refino. O resíduo sólido consiste em sua quase totalidade de sulfato de cálcio. (DE PAOLI e SPINACÈ, 2005). A Figura 10 mostra um fluxograma desta etapa:

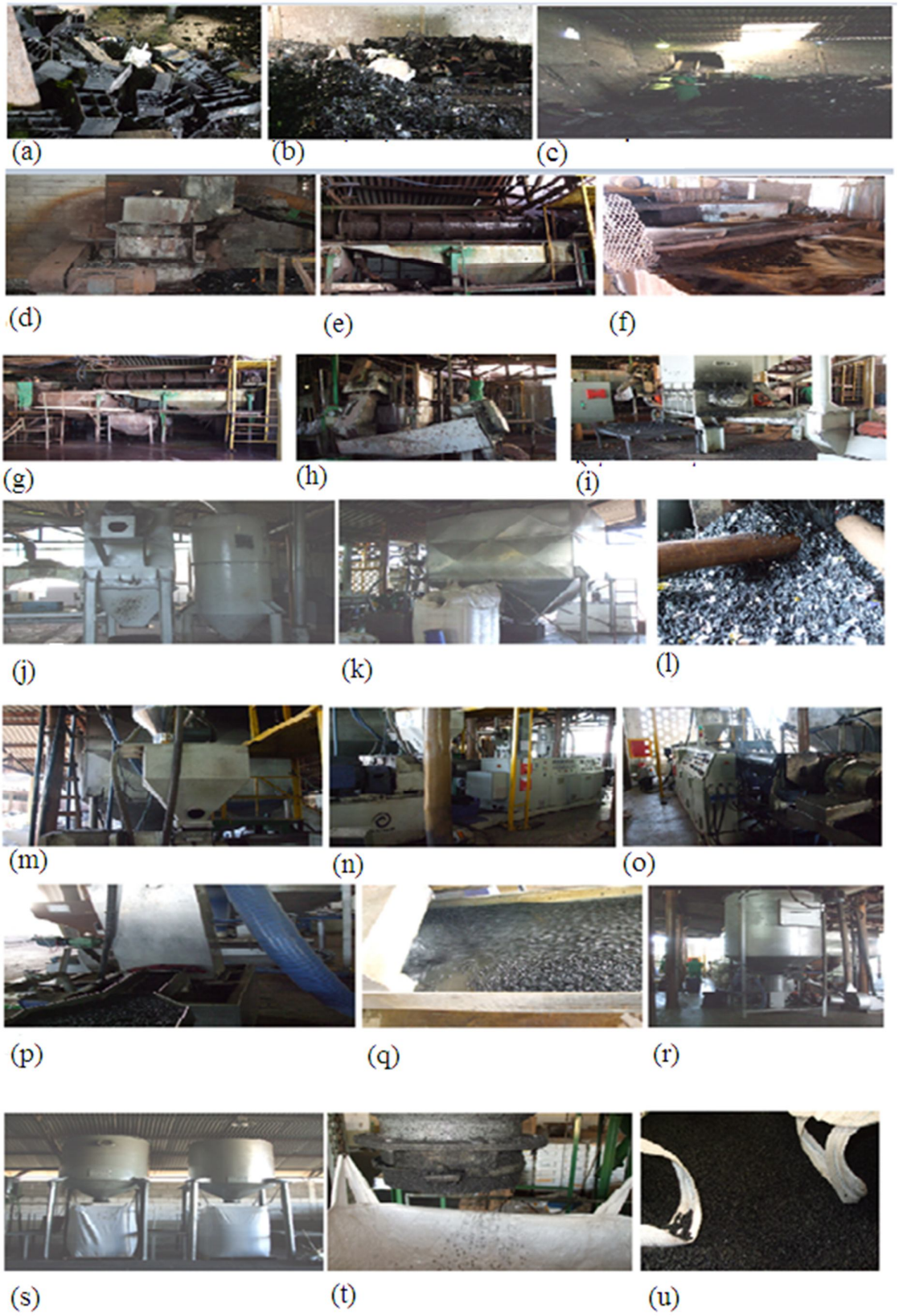
Figura 10 – Processo de reciclagem de baterias chumbo-ácido.

Fonte: Elaborada pela autora

No tópico 3.2 foram abordadas de forma mais detalhada as etapas de obtenção dos polímeros para a injeção plástica de caixas de baterias. Abaixo segue o significado de cada letra que é demonstrado na Figura 11:

a) Sucata
b) Pátio de sucata
c) Esteira
d) Moinho martelo
e) Tubo transportador
f) Caixa de lavagem (patinho)
g) Sistema de lavagem
h) Sistema de moinho
i) Transporte e secagem do material
j) Moinho e secagem
k) Silo – sucatas fragmentadas
l) Sucata fragmentada
m) Dosador
n) Extrusora
o) Extrusora
p) Extrusora – corte do material
q) Material na saída da extrusora
r) Secagem e transporte do material extrusado
s) Silo receptador do material
t) Material saindo do silo
u) PP recuperado preto

Figura 11 – Processo de preparação do PP recuperado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com a crescente conscientização por parte da sociedade de que os processos industriais necessitam ser ecologicamente corretos, as indústrias para sua própria sobrevivência, têm procurado soluções as mais diversas para seus problemas específicos. Na fabricação de baterias de chumbo-ácido que manuseia rotineiramente toneladas de um elemento tóxico foram encontradas soluções que permitem colocar no mercado um produto com elevada qualidade e sem riscos ambientais. (DE PAOLI, M. A, SPINACÈ, M. A. S. A, 2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos através dos testes realizados são apresentados nesta seção.

5.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

As misturas poliméricas foram preparadas como apresentadas na seção 3.2.

O misturador homocinético foi utilizado durante os dois primeiros ciclos, devido à extrusora estar em manutenção. A temperatura inicial de processamento das misturas (180°C) seguiu orientação de processamento industrial das caixas de bateria. A Figura 12 apresenta a preparação das misturas utilizando o misturador homocinético.

Figura 12 - Preparação das misturas utilizando o misturador homocinético.

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi observado durante o processamento no misturador homocinético que as blendas obtidas apresentaram elevada fluidez, indicando que o processo de degradação termo-mecânica associada ao processamento das misturas estava acentuado. Este comportamento pode ser explicado pelo funcionamento do misturador homocinético, cujo elevada taxa de cisalhamento produz maior quebra das cadeias do polímero, refletindo no aumento de fluidez identificado.

Para evitar maior degradação do material polimérico, o processamento dos materiais passou a ser realizado na extrusora, em temperatura de 165°C. A Figura 13 apresenta a preparação das misturas utilizando a extrusora.

De forma sequencial tem-se na Figura 13 a seguir:

a) Amostra da mistura polimérica
b) Amostra sendo colocada na extrusora
c) Extrusora
d) Amostra já homogeneizada saindo do equipamento em forma de macarrão
e) Amostra em forma de macarrão
f) Total da amostra
g) Amostra sendo cortada no peletizador
h) Pellets já cortado

Figura 13 - Preparação das misturas utilizando a extrusora.

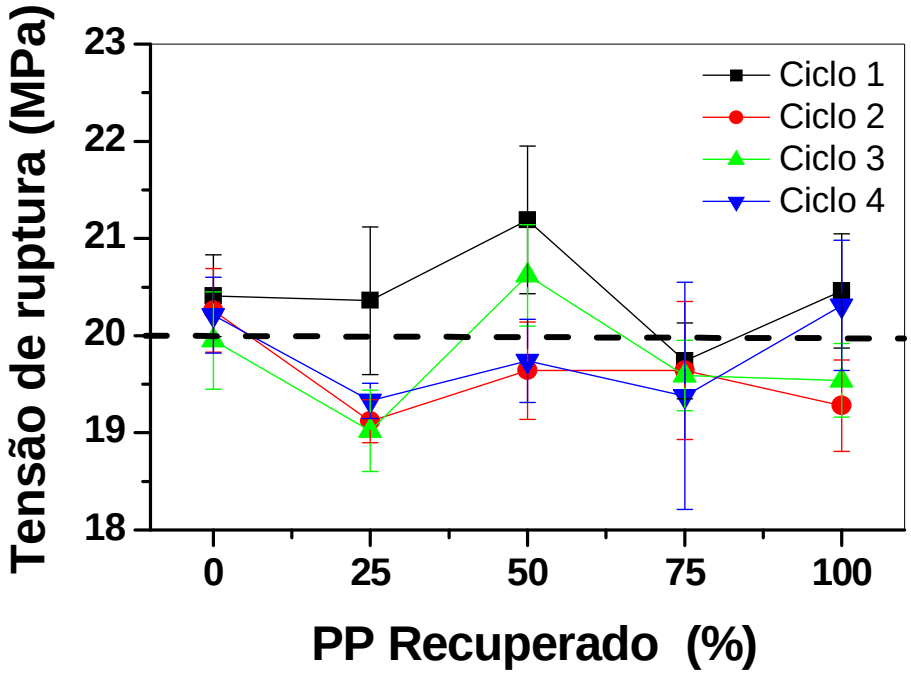
Fonte: Elaborada pela autora.

Esta pesquisa realizou quatro ciclos de reciclagem das blendas poliméricas, devido ao limite de tempo de execução.

5.2 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CICLOS DE RECICLAGEM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS POLIMÉRICAS.

A Figura 14 mostra a resistência que as misturas apresentaram em relação a ruptura de acordo com as porcentagens de material recuperado e material virgem.

Figura 14 - Resistência de ruptura à tração dos polímeros puros e misturas poliméricas em função do número de reciclagem.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que os ciclos de todas as composições ficaram com uma variação entre ± 18,5 a 21 MPa, sendo que o mínimo valor para estar dentro dos parâmetros especificado no laudo (Anexo E e F) é de 20 Mpa.

A composição de 100% de PP virgem também apresentou pouca variação nos ciclos, ou seja, pouca alteração em suas propriedades mecânicas. Supõe-se que neste segundo caso esta estabilidade ocorreu por ser um material puro, consequentemente, mais resistente ao processo de degradação, além de ser também a composição que apresentou maior resistência à ruptura.

A mistura polimérica contendo 75% PP recuperado apresentou pouca variação de resistência de ruptura à tração em relação ao número de ciclos de processamento, evidenciando que nesta composição há uma estabilidade polimérica e concluindo que quando se mistura material reciclado com material virgem, as suas propriedades a resistência à tração não são comprometidas, pelo contrário, obtém-se melhora nos resultados.

A mistura polimérica contendo 50% de PP recuperado, apresentou um aumento da resistência nos ciclos 1 e 3, começando com alta resistência no primeiro ciclo e tendo uma queda bem significativa do primeiro para o segundo ciclo, assim como também a diminuição da resistência a ruptura do ciclo 3 para o ciclo 4, isto possivelmente ocorreu devido os fatores que causam incertezas nos resultados obtidos nos testes de tração, tal como: parâmetros metrológicos, como classes do extensômetro e da máquina de ensaios e a incerteza das medições das dimensões do corpo de prova, além de parâmetros do material e do ensaio, como natureza do material, geometria e forma de preparar o corpo de prova (velocidade do ensaio, temperatura, técnicas de análise e aquisição de dados). (SILVA, 2004).

No teste com 100% recuperado os valores do primeiro e do quarto ciclo foram os mais altos e mais próximos e o terceiro e segundo ciclo foram mais baixos e também próximos, neste caso também pode ter ocorrido alguma variação na hora da preparação do ensaio, incluindo o momento de injeção do material, pois a tendência desta composição e das outras é que o material fosse perdendo resistência conforme houvesse a degradação, ficando assim mais sensíveis quando submetidos a testes como este, porém percebe-se que não foi assim o comportamento do material, por isso justifica-se a esta variação com as condições de ensaios realizadas.

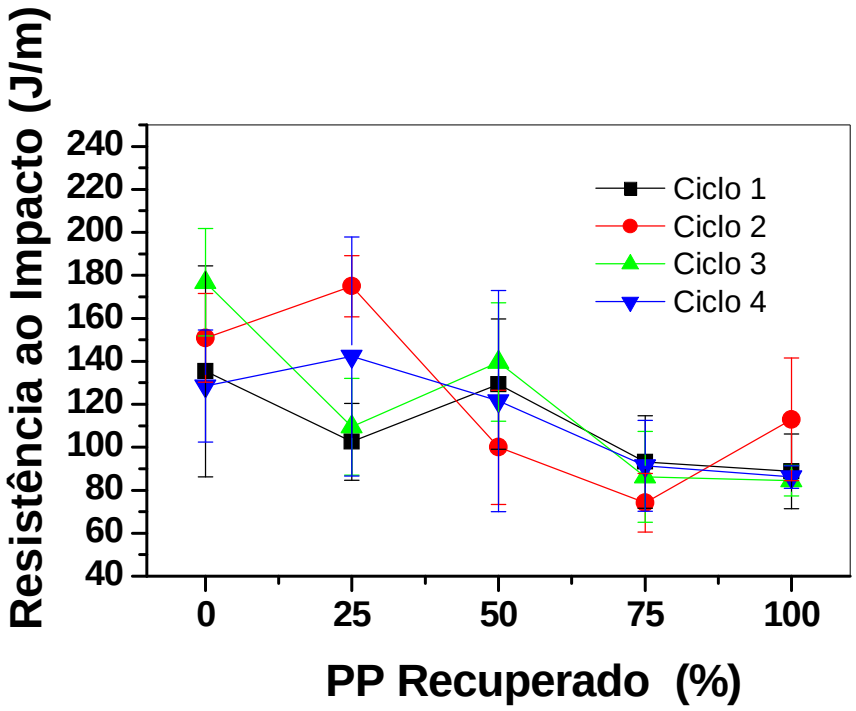
Por fim a composição contendo 25% de PP recuperado teve uma variação considerável apenas do primeiro ciclo para o restante (2,3 e 4), sendo que estes se mantiveram com valores bem próximos, mostrando que a resistência à tração se manteve com poucas alterações mesmo com material sendo degradado por mais vezes.

A composição de 100% de PP virgem e a mistura contendo 75% de PP recuperado, foram as que mais apresentaram eficiência em relação à resistência a tração (ruptura). Considerando a intensidade do processo de degradação termo-mecânica pela utilização do misturador homocinético durante a preparação dos

materiais, bem como a pequena variação da resistência de ruptura, pode-se considerar que o PP recuperado e suas misturas com o PP virgem, podem ser utilizados na obtenção de novas caixas de bateria.

A Figura 15 apresenta a resistência ao impacto das misturas poliméricas em função do número de ciclos. Uma comparação entre os testes de tração e de impacto tem-se neste último uma grande variação nos resultados, por ser um teste mais incerto, ou seja, um teste que por si só apresente maior grau de variabilidade.

Figura 15 – Resistência ao impacto das blendas poliméricas em função do número de reciclagem.



Fonte: Elaborado pela autora.

Estas variações de resultado podem ser explicadas pela alteração da temperatura ambiente e da umidade relativa do ar no dia do ensaio, já que estes não foram feitos todos no mesmo dia. Simples alterações nos fatores temperatura e umidade do ar fazem com que porosidades ou gradientes de temperatura apareçam na peça injetada, prejudicando assim a análise e tendo desta forma dados dispersos.

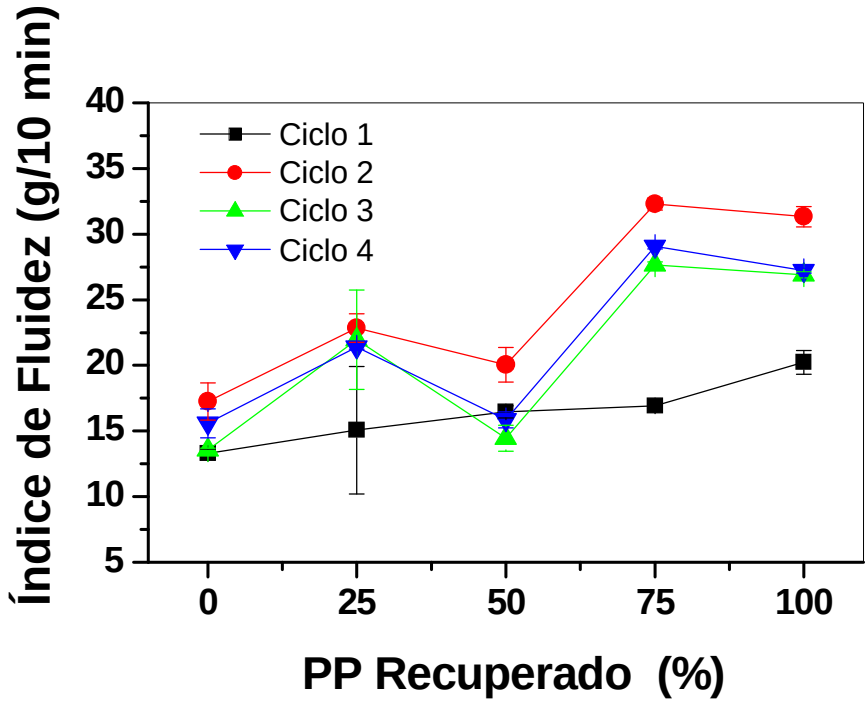
O segundo ciclo de todas as misturas poliméricas foi o que mais apresentou variação quando comparado aos outros ciclos. Avaliando-se as composições de 100% de PP recuperado e a mistura contendo 75% de PP recuperado, todos os ciclos tiveram variações bem pequenas, tendo apenas o segundo ciclo com altos pontos de variação. A partir da mistura contendo 50% de PP recuperado, as variações de um ciclo para o outro ficaram mais espaçadas, ou seja, houveram mais alterações durante a degradação do material.

Em uma avaliação mais detalhada dos resultados, é observado que quanto maior a quantidade de material virgem na mistura polimérica, mais altos foram os valores da resistência ao impacto, isto se explica por ser um material puro apresentando mais ductibilidade quando exposto a uma força externa, diferente do material recuperado que contém alguns contaminantes que reduzem estes valores de resistência ao impacto. Além disso, outro fator que contribui para uma menor resistência é que o material recuperado já passou por processos de degradação na sua reciclagem, perdendo eficiência em testes tanto como o de tração quanto o de impacto, além de outros.

A Figura 16 apresenta o índice de fluidez dos materiais obtidos em função da adição de PP recuperado. A fluidez indica a viscosidade que o material apresenta, e no caso desse estudo a fluidez foi elevada desde o primeiro ciclo em todas as blendas preparadas.

O índice de fluidez tem como parâmetros de 5 a 7 g/10 min. para material virgem e de 7 a 11 g/10 min. para material recuperado. Não existe uma norma que defina os parâmetros estipulados, estes valores foram obtidos através de acordo feito entre diversas indústrias de baterias para que facilitasse o que seria permitido ou não para o produto ser considerado de qualidade.

Figura 16 – Índice de fluidez dos polímeros puros e blendas poliméricas em função do número de reciclagem.



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com o laudo técnico dos parâmetros que são permitidos (Anexo E e F), todos os resultados ficaram fora do especificado, porém isto é explicado devido à utilização do misturador homocinético de alto cisalhamento citado no tópico 3.2.

É observado que a fluidez do primeiro ciclo para o segundo ciclo teve um aumento, o que já era esperado, pois quanto maior for à degradação do material, maior será o seu índice de fluidez, porém no terceiro ciclo em que houve a mudança do misturador homocinético para a extrusora, houve um declínio no valor, sendo estes menores que o do segundo ciclo e maiores que os valores do primeiro ciclo.

De maneira sequencial, o quarto ciclo apresentou comportamento em que quanto maior a degradação mais alta é o valor da fluidez. Quando comparado ao terceiro ciclo, ou seja, o quarto ciclo das misturas tiveram valores maiores que o terceiro ciclo devido à degradação. Foi observado também que a variação da fluidez nos ciclos 3 e 4 foi pouca devido a extrusora utilizada produzir menor degradação termo-mecânica comparada ao misturador homocinético.

O índice de fluidez no terceiro ciclo foi menor que do segundo ciclo. Este fato é devido à degradação por reticulação causada neste material quando utilizada temperaturas de extrusão baixas (menor que 220°C). (CACERES E CANEVAROLO, 2009).

O PP sofre degradação térmica por quebra da ligação C-C em sua cadeia principal, reduzindo a massa molar e aumentando o índice de fluidez do fundido, porém, quando se tem temperaturas como citadas acima ou compósitos a base de PP, pode ocorrer à degradação por reticulação, em que há o aumento da massa molar e queda no índice de fluidez do fundido. (PAOLI, 2008).

5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO E CHUMBO RESIDUAL NAS MISTURAS POLIMÉRICAS

O teor de ferro presente nas misturas poliméricas em seus respectivos ciclos é apresentado na Tabela 3.

Esta impureza metálica é proveniente da reciclagem da bateria que mesmo passando por processos de limpeza, não ocorre sua remoção completa.

Verifica-se que a quantidade de ferro presente nessas misturas está dentro dos parâmetros estabelecidos nos laudos que tem como limite máximo 250 partes por milhão (ppm).

Nota-se que no ciclo 1 de todas as misturas poliméricas, o teor de ferro foi aumentando conforme havia maior porcentagem de PP recuperado, mostrando assim que este possui mais ferro por ter passado por processos de reciclagem anteriores, em que estava exposto ao risco de contaminação.

Nos demais ciclos, observou-se muita variação nos valores mesmo tendo maior grau de degradação. Este fato pode ser explicado ou por menor contaminação durante o processo ou por erros humanos na hora da preparação das soluções a serem analisadas por espectrofotometria.

Apesar dos resultados não apresentarem certa linearidade, todos os valores estão dentro do padrão máximo permitido para este tipo de teste e não são fatores que influenciam muito no estudo em questão, por isso considera-se este teste mais como valor demonstrativo.

Tabela 3 - Teor de ferro das misturas poliméricas contendo PP recuperado, em função do número de reciclagem.

Misturas	Ciclos			
	1	2	3	4
PPR 100%	112,67	106,00	107,33	117,00
PPR 75%	110,63	84,67	89,33	85,33
PPR 50%	71,23	60,33	78,67	94,67
PPR 25%	57,33	32,00	33,33	51,00
PPR 0%	24,67	61,33	39,00	29,33

Fonte: Elaborado pela autora.
Notas:
(PPR: polipropileno recuperado)
Unidade do teor de ferro: ppm (parte por milhão).

A quantidade de chumbo presente nas mistura em função do número de reciclagem é apresentado na Tabela 4.

Sabe-se que o chumbo é o principal elemento contaminante do ambiente existentes na bateria chumbo-ácido. Mesmo que esse chumbo seja separado e reciclado, permanece uma pequena quantidade aderida nas sucatas, por melhor que seja feito todo um processo incluindo lavagem, separação da sucata do chumbo, não é possível sua total eliminação.

Tabela 4 - Teor de chumbo residual das blendas poliméricas em função do número de reciclagem.

Blendas	Ciclos			
	1	2	3	4
PPR 100%	538,33	462,33	471,00	479,54
PPR 75%	365,67	454,00	475,33	468,00
PPR 50%	235,00	338,00	375,00	356,33
PPR 25%	214,00	263,16	275,67	279,05
PPR 0%	224,67	248,00	222,00	221,00

Fonte: Elaborado pela autora.
Notas:
(PPR: polipropileno recuperado)
Unidade do teor de chumbo: ppm (parte por milhão).

Percebe-se que há uma quantidade elevada de chumbo principalmente em misturas que possuem maior quantidade de PP recuperado. O PP virgem também possui seu grau de contaminação com chumbo, porém um índice bem menor quando comparado ao material reciclado.

De acordo com o laudo técnico em anexo o máximo permitido é 1000 ppm de quantidade de chumbo no material, sendo assim todos os resultados estão dentro do padrão.

Ao decorrer dos ciclos as alterações foram poucas, dando valores bem próximos, somente nas misturas contendo 50% de PP recuperado, 75% de PP recuperado e 100% de PP recuperado é que houveram alterações maiores do primeiro ciclo para o segundo. Este fato pode ser explicado pela possível contaminação nos equipamentos utilizados; um exemplo, a extrusora em que foi utilizada com frequência para preparação de materiais poliméricos que também contém uma determinada quantidade de chumbo.

Após a alteração ocorrida no segundo ciclo, os ciclos seguintes continuaram tendo seus valores com poucas variações no teor de chumbo.

O teor de cinza presentes nas misturas poliméricas contendo adição de PP recuperado, em função do número de reciclagem, é apresentado na Tabela 5. O teor de cinzas determina a quantidade em porcentagem dos componentes inertes presentes nas amostras.

Este tipo de contaminação é inerente ao processamento das misturas poliméricas, mesmo que haja todo um pré-tratamento como citado no item 3.2, a descontaminação não tem 100% de eficiência, tendo sempre a passagem de materiais.

Na Tabela 5 os resultados indicam que quanto maior a quantidade de PP recuperado, maior o grau de impureza. Com relação ao número de reciclagens, verifica-se que a variação no teor de cinzas é mínima em todas as misturas poliméricas e em todos os ciclos.

Tabela 5 - Teor de cinzas das misturas poliméricas contendo adição de PP recuperado, em função do número de reciclagem.

Misturas	Ciclos			
	1	2	3	4
PPR 100%	1,23	0,83	0,77	0,83
PPR 75%	0,87	0,87	0,77	0,83
PPR 50%	0,57	0,57	0,70	0,60
PPR 25%	0,57	0,47	0,57	0,40
PPR 0%	0,27	0,30	0,40	0,27

Fonte: Elaborado pela autora.
Notas:
(PPR: polipropileno recuperado)
Unidade do teor de cinzas: % (porcentagem).

O PP 100% virgem em seu primeiro ciclo é considerado puro, tendo como resultado 0,0% de cinzas quando feito teste em laboratórios, porém no teste realizado neste estudo, este valor já começou com um grau de contaminação, pois o mesmo foi reprocessado no misturador homocinético. Além desse motivo, outros fatores que possam ter contribuído para que houvesse essa quantidade de componentes não plásticos seriam: equipamento contaminado com algum resíduo de misturas anteriores, manuseio inadequado, forma de armazenamento, contato com o chão, entre outros.

Dentre os testes realizados de modo geral o PP virgem sempre apresentou os resultados mais vantajosos, porém percebe-se também que a adição de PP virgem com PP recuperado também tem suas vantagens como já citado anteriormente, por isso com base nos resultados é possível perceber que há sim a vantagem de adicionar PP virgem ao recuperado para obter mais resistência aumentando assim a qualidade do produto. A mistura mais adequada deverá passar por um pré-estudo primeiramente para ser discutido qual será a mistura mais vantajosa visando o custo/benefício para a empresa.

Outro fator que deverá ser levado em consideração é se há ou não a necessidade de alteração no processo para otimiza-lo.

6. CONCLUSÕES

Através do presente estudo conclui-se que é tecnicamente viável reciclar a caixa plástica de bateria chumbo-ácido até o quarto ciclo, sem perdas nas propriedades mecânicas que limitem o uso como matéria-prima na obtenção do produto.

O fator limitante ao processo de reciclagem é o elevado índice e fluidez, que pode apresentar problemas operacionais durante o processo de injeção das caixas de baterias.

A reciclagem das misturas deve ser feita preferencialmente com equipamento de baixo torque, para promover uma menor degradação mecânica.

O PP recuperado atualmente também é utilizado para outros tipos de fabricação de componentes sem ser apenas para caixas de baterias, como caixas para armazenamento de produtos em geral, brinquedos, entre outros.

Existem estudos para reutilização de plásticos provenientes de tampa de garrafa pet, pote de margarina, para ser utilizado como substituto do material virgem, sendo assim será possível trabalhar com o material virgem recuperado, reduzindo assim custos por ser um material com menor preço.

Portando quanto maior for a quantidade de material reciclado utilizado tanto na indústria automotiva quando em outros componentes plásticos, menor será o custo da matéria-prima gasto pela empresa e menor será o impacto ambiental causado pelos plásticos por não terem utilidade.

REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. Fundamentos Da Ciência dos Polímeros. **Polímeros: Engenharia Química**. Barueri, 2007. Disponível em: <http://books.google.com.br/books>. Acesso em: 07 nov 2014.

ALVES, M.R.A. **Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído**. Belo Horizonte,2009. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-88UQLN/disserta__o___marcos_roberto_a_alves.pdf?sequence=1. Acesso em: 08 nov. 2014

ANDRADE, M.B. **Caracterização das escórias provenientes da reciclagem de baterias de chumbo-ácido**. Programa de pós-graduação em química aplicada.Ponta Grossa,2011. Disponível em: <http://bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=650>. Acesso em: 20 nov 2014.

CÁCERES, C.A, CANEVAROLO, S.V. **Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis.** São Paulo, Polímeros, v. 19 n. 1, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282009000100017&script=sci_arttext>. Aceso em: 15 nov 2014.

CAETANO, N.S.A. et al. **Reciclagem de baterias de chumbo-ácido-sua importância em nosso cotidiano**. III Encontro Científico e Simpósio de Educação Unisalesiano. Lins, 2011. Disponível em:<http://www.unisalesiano.edu.br/simposio2011/publicado/artigo0095.pdf>. Acesso em: 22 nov 2014.

COUTINHO, F. M. B. et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Rio de Janeiro, v. 13, nº 1, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v13n1/15064>. Acesso em: 08 nov 2014.

DE PAOLI, M. A, SPINACÈ, M. A. S. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 2005. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23041>. Acesso em: 08 nov 2014.

ELETROQUÍMICA e pilha. **Cola na web**, c2014. Disponível em: <http://www.coladaweb.com/quimica/eletroquimica/eletroquimica-e-pilha>. Acesso em: 20 nov. 2014.

ENGENHARIA DE MATERIAIS. **Degradação e estabilização de polímeros**. UFRGS, 2011. Disponível em: <http://www.chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/3212%20Termo-mec%C3%A2nica.html>. Acesso em: 08 nov 2014.

ENSAIO mecânico: impacto. **Infosolda**, c2000-2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos/210-ensaio-mecanico-impacto.html>. Acesso em 12 nov 2014.

ENSAIO mecânico: tração. **Infosolda**, c2000-2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos/209-ensaio-mecanico-tracao.html>. Acesso em: 20 nov 2014.

EQUIPAMENTOS para ensaios mecânicos destrutivos. **Emic**, 2007. Disponível em <http://www.emic.com.br/arquivos/catalogo_emic__pt_8ed_37552.pdf>. Acesso em: 18 nov 2014.

FERG, E.E. **The use and performance of recycling polypropylene in lead-acid battery cases.** Master of technology (chemistry), [S.l], [21--].

FERNANDES, J. D. et al. **Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido**. Taubaté, p. 234, 2011.

FELISBERTI, M.L. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química nova**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n1/27867.pdf>. Acesso em: 06 nov 2014.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Bluher, 2004.

NASCIMENTO, E. **Estudo da Degradação Termomecânica e Oxidativa da Blenda Polimérica PEAD/PS**. Unesp, Ponta Grossa, 2011. Disponível em: < http://www.bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=677>. Acesso em: 08 nov 2014.

NBR 8425/84. **Plásticos rígidos - Determinação da resistência ao impacto IZOD**. Março, 1984.

NBR 9023/85. **Termoplástico - Determinação do Índice de Fluidez**. Agosto, 1985.

NBR 9622/88. **Plásticos - Determinação das propriedades mecânicas à tração.** Outubro, 1988.

O QUE SÃO POLÍMEROS. **Química E.M.** Disponível em: <http://wmnett.com.br/quimica/pt/o-que-sao-polimeros/>. Acesso em: 04 nov 2014.

PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. **Chemkeys**. 2008. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: 04 nov 2014.

POLIPROPILENO. **Tudo sobre plásticos**, c2010-2014. Disponível em <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polipropileno.asp>. Acesso em: 25 nov. 2014.

PONTES, R.S. Baterias de chumbo. **Centro de ciencias exatas e da natureza – CCEN, Departamento de quimica UFPB**. Paraíba, 2009. Disponível em:

<http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/termodinamica2/material/M1_Baterias_de_chumbo_-_RONALDO_DA_SILVA_PONTES.pdf>. Acesso em: 10 nov 2014.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, Editora Artliber, São Paulo, 2000, p. 80 a 85. Disponível em: <www.degussa-fp.com>. Acesso em: 06 nov 2014.

RECICLAGEM de plástico, pilhas e baterias e lixo eletrônico. **Ecologia**, 2009. Disponível em <http://ecologia.icb.ufmg.br/~rpcoelho/BEDS/Seminarios/2SS2009/seminario_2_T1.pdf>. Acesso em: 20 nov 2014.

RECICLAGEM PP. **Recicla Brasil**, 2007. Disponível em: <http://reciclabrasil.net/pp.html>. Acesso em: 25 nov. 2014.

SILVA, L.R.O. Ensaio de tração a temperatura ambiente: diretrizes para a implementação da incerteza de medição. **ENQUALAB 2004 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios.** São Paulo, 2004. p. 1-3.

ANEXO A – MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO ***SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE***	*Seção:* **7.4** *Nº do Documento:*
	Título: **MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.**	**I.T.7.4-052**

1.0 OBJETIVO

Esta Instrução de Trabalho prescreve o método de determinação da sensibilidade relativa, a ruptura por impacto dos plásticos rígidos, conforme indicada pela energia despendida por um pendulo, de uma maquina de impacto, para romper sob o efeito de um único golpe, um corpo de prova.

2.0 APARELHAGEM

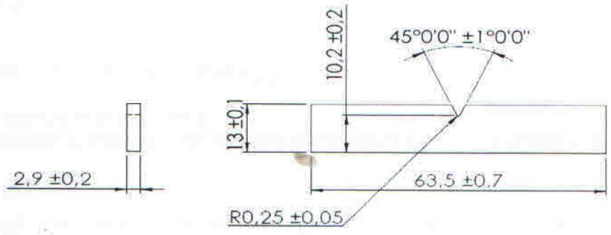
A maquina de ensaio deve ser do tipo pendular, conforme o equipamento GQ-024 (Pendulo de Impacto) de construção rígida.

3.0 PROCEDIMENTO

3.1 Corpos-de-prova

O corpo-de-prova deve ter as dimensões mostradas na Figura 1 e o entalhe será feito em uma plaina de modo que:

- A espessura do material plásticos restantes na barra sobe o entalhe deve ser 10,2 +/- 0,2mm.
- O entalhe deve ter 2,54 +/- 0,05m,m de profundidade, sendo que uma volta na escala granulada da plaina equivale a 1mm.
- Ao final retirar a rebarba do corpo de prova proveniente do corte.



ESPESSURA EM METRO 0,0029 ±0,0002

3.2 Ensaio de resistência ao impacto IZOD.

1.° - Utilizar 08 corpos-de-prova moldado por injeção (molde M 074 – cód. DV 1001) e entalhado conforme 3.1..

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
	Título: MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.	*Nº do Documento:* I.T.7.4-052

2.° - Estimar a energia de ruptura para o corpo de prova em questão, e selecionar um pendulo de energia adequada. (o corpo de prova não deve absorver mais de 75% da energia do pendulo)

3.° - Medir a espessura de cada corpo de prova na região do entalhe com um paquímetro.

4.° - Fixar rigidamente o corpo de prova entalhado na morça com o gabarito e com a linha de centro do entalho no nível da superfície de fixação, de forma que o impacto se efetue na face que apresenta um entalhe.

5.° - Soltar o pendulo

6.° - Dividir a energia indicada na escala do pendulo pela espessura do corpo de prova em metro, para se obter a resistência do impacto (j/m) do mesmo.

7° - Obter os valores de resistência ao impacto IZOD, através da media dos resultados obtidos.

OBS: No caso de não rompimento do corpo de prova não deve ser utilizado nenhum valor numérico como resultado e sim desprezado o mesmo.

Em caso de resultados fora do especificado, reprovar o material em questão e comunicar os envolvidos

ANEXO B – MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO.

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
	Título: MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	*Nº do Documento:* I.T.7.4-061

1.0 DOCUMENTO DE REFERÊNCIA

Procedimento padrão .
Norma NBR 9622/88

2.0 PROCEDIMENTO

1.° - Colocar o elemento de calibração de tração e ligar a máquina 15 minutos antes de iniciar os ensaios, destravar o sistema motriz introduzindo a chave de trava no local correspondente girando-se no sentido horário.

2.° - Prender as garras na célula de carga e no sistema de tracionamento..

3.° - Medir com a escala a distancia entre garras que é especificada 115 +/- 2,0 mm (com corpo de prova), acertar o posicionador de fim de curso o mais próximo possível desta distancia.

4.° - Subir o posicionador de fim de curso inferior até o ponto que mesmo encoste na haste solitária da travessa móvel, deixa-lo nesta posição.

5.° - Posicionar a chave na posição "normal".

6.° - Colocar a chave de seleção em modo **I**

7.° - Atuar sobre o ajuste de forma a obter leitura zero no indicador de carga.

8.° - Introduzir o corpo de prova nas garras (sem rebarbas ou defeitos visíveis que possa falhar os resultados ou prejudicar sua fixação à garra), e prende-lo.

9.° - Acionar o comando de quitação.

10.° - Selecionar a velocidade para cada tipo de material conforme tabela 1.

11.° - Dar inicio ao ensaio através do comando subir.

12.° - No momento da ruptura a maquina para automaticamente.

13.° - Repetir os itens 9°. A 15°. Para ensaiar o corpo de prova do mesmo tipo do anterior.

14.° - Cálculo para determinação da resistência a tração (nas rupturas ou no limite de escoamento):

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
		Nº do Documento:
	Título: MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	I.T.7.4-061

$$R.T. = \frac{F.P.}{A_o}$$

ONDE:

R.T. = Resistência a Tração(Kgf/Cm2).
F.P. = Força na ruptura ou no limite de escoamento (Kgf).
A o = Área mínima original da secção transversal do corpo de prova (0,3805Cm2).

Nota: O resultado estará em Kgf/Cm2, multiplicar por 0,0980665 para obter o resultado em Mpa.

16° - Realizar no mínimo 5 ensaios.

17° - Temperatura para ensaios 23 ° C +/- 2°C e 50 % +/- 5% de umidade relativa do ar.

18° - Obter os valores através da média dos resultados.

TABELA "1" – VELOCIDADE DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA A TRAÇÃO

A velocidade de ensaio será determinada pela especificação do material a ser ensaiado.

- VELOCIDADE A:	1,0 mm/mn.	+/- 25%
- VELOCIDADE B:	5,0 mm/mn.	+/- 25%
- VELOCIDADE C:	50,0 mm/mn.	+/- 10%
- VELOCIDADE D:	500,0 mm/mn.	+/- 10%

A velocidade **A** devera ser usada para materiais rígidos.
A velocidade **B** devera ser usada para materiais rígidos e semi-rígidos.
A velocidade **C** devera ser usada para materiais não rígidos.
A velocidade **D** devera ser usada para materiais moles, cujo comportamento se assemelhe ao da borracha.

Velocidades recomendadas para ensaios para de alguns materiais.

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
		Nº do Documento:
	Título: **MÉTODO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO**	**I.T.7.4-061**

- POLIESTIRENO:	5 mm/Min.
- ABS:	5mm/Min.
- SAN:	5mm/Min.
- POLIPROPILENO:	50 mm/Min.
- POLIAMIDAS:	50 mm/Min.
- POLICARBONATO:	50mm/Min.

OBS:

Em caso de resultados fora do especificado, reprovar o material em questão e comunicar os envolvidos

ANEXO C – DETERMINAÇÃO DO INDICE DE FLUIDEZ

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* **7.4** *Nº do Documento:*
	Título: **DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ**	**I.T.7.4-055**

1.0 DOCUMENTOS RELACIONADOS

Norma NBR 9023/85

2.0 PROCEDIMENTO

Ligar o aparelho (Plastômetro) e selecionar a temperatura em 230° e o tempo de corte com 30 segundos. Esses resultados são de acordo com a tabela de especificações do material. (polipropileno);

O aparelho deve estar limpo (cilindro, pistão e matriz);

Antes de iniciar o ensaio o diâmetro interno da matriz deve ser verificado com dispositivo passa ou não-passa;

Introduzir no orifício do cilindro de 6 a 8 gramas de resina. (O corpo de prova pode ser em qualquer forma grânulos, pó, tiras etc.), desde que permita a sua introdução no orifício do cilindro do aparelho. Durante o carregamento, compactar o material com a ferramenta apropriada.

Introduzir o pistão no cilindro, apertar o botão vermelho e com um peso de 1100 gramas aplicar uma pressão no pistão de modo que tenha um filamento isento de bolhas.

Decorrido os 180 segundos o aparelho irá emitir um som, , retirar o peso de 1100 gramas e fornecer uma carga de acordo com a Tabela A2 e 2 – página 2 de 3 e 3 de 3.

Assim que atingir a marca superior do pistão, apertar o botão preto no plastômetro e iniciar a coleta das amostras do material.

Serão coletados 04 amostras, com o intervalo de tempo de 30 segundos cada coleta, de modo que o comprimento de cada porção cortada seja preferencialmente entre 10mm e 20mm (cortar a cada 5 segundos).

Depois de retiradas, as amostras devem ser pesadas individualmente em uma balança semi-analítica de precisão 0,001 gramas.

Depois de pesadas as 04 amostras, é retirado à média da seguinte maneira

$$\frac{\text{Amostra 1} + \text{Amostra 2} + \text{Amostra 3} + \text{Amostra 4}}{4}$$

Após encontrar o resultado das medias, fazer a seguinte conta:

Revisão Nº:	*Elaborado por:*	*Data:*	*Aprovado por:*	*Data:*	*Página:*
					1 de3

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
	Título: DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ	*Nº do Documento:* I.T.7.4-055

$$\text{Índice de Fluidez} = \frac{600 \times \text{média das amostras.}}{\text{Intervalo de tempo em segundos (30 seg.).}}$$

A unidade do Índice de Fluidez é "g/10 Minutos".

Tabela "1" – Relação entre o índice de fluidez, massa da amostra no cilindro e intervalo de tempo.

Índice de Fluidez (gr/10 Min)	Massa da Amostra no cilindro (gramas)	Intervalo de tempo (segundos)
0,1 a 0,5	4 a 5	240
> 0,5 a 1,0	4 a 5	120
> 1,0 a 3,5	4 a 5	60
> 3,5 a 10	6 a 8	30
> 10	6 a 8	5 a 15

Tabela "A2" – Procedimentos que tem sido usados para alguns matérias:

MATERIAIS	CONDIÇÕES
Polietileno	1, 3, 4, 5, 6, 7 e 18
Poli (acetais vinílicos)	2
Ésteres de Celulose	3, 4, e 7
Poliestireno	6, 8, 11 e 13
ABS	8 e 19
Acrílicos	9, 11 e 13
Polipropileno	4, 5, 6, 12, 14 e 20
Poliamidas	10 e 16
Policarbonatos	17
Policlorotrifluoretileno	15
EVA	2 e 4
SAN	19

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
		Nº do Documento:
	Título: DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ	I.T.7.4-055

Tabela "2" – Indicação das condições de ensaio

Condição	Diâmetro da Matriz (mm)	Temperatura de ensaio T (°C)	Fator da Matriz K (g.mm²)	Tempo de referencia S	Carga M (kg)
01	1,180 – 1,200	190	46,4	600	2,160
02	2,090 – 2,100	150	464	600	2,160
03	2,090 – 2,100	190	70	600	0,325
04	2,090 – 2,100	190	464	600	2,160
05	2,090 – 2,100	190	1075	150	5,000
06	2,090 – 2,100	190	2150	600	10,000
07	2,090 – 2,100	190	4640	600	21,600
08	2,090 – 2,100	200	1075	600	5,000
09	2,090 – 2,100	200	2150	600	10,000
10	2,090 – 2,100	230	70	600	0,325
11	2,090 – 2,100	230	259	600	1,200
12	2,090 – 2,100	230	464	600	2,160
13	2,090 – 2,100	230	820	600	3,800
14	2,090 – 2,100	230	1075	120	5,000
15	2,090 – 2,100	265	2700	600	12,500
16	2,090 – 2,100	275	70	600	0,325
17	2,090 – 2,100	280	4640	600	21,600
18	2,090 – 2,100	190	1075	600	5,000
19	2,090 – 2,100	220	2150	600	10,000
20	2,090 – 2,100	230	1075	600	5,000

OBS:

Em caso de resultados fora do especificado, reprovar o material em questão e comunicar os envolvidos

ANEXO D – IMPUREZAS METÁLICAS – IDENTIFICAÇÃO DO FERRO E CHUMBO

	INSTRUÇÃO DE TRABALHO *SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE*	*Seção:* 7.4
	Título: IMPUREZAS METÁLICAS – IDENTIFICAÇÃO DO FERRO E CHUMBO	*Nº do Documento:* IT – 7.4 - 056

1.0 DOCUMENTO DE REFERÊNCIA

- Procedimento padrão.

2.0 PROCEDIMENTO

1.° - Em cadinho de porcelana previamente limpo, seco e tarado, pesar aproximadamente 2,0 gramas quando o polipropileno virgem ou 1,0 grama quando polipropileno recuperado.

2.° - Levar ao forno mufla, em capela de exaustão de gases, a 675°C durante uma (1) hora.

3.° - Retirar o cadinho da mufla e deixar esfriando em um dessecador , em seguida adicionar 5ml de acido nítrico concentrado e aproximadamente 10ml de água destilada , ferver de 10 a 15 min esfriar.

4.° - Filtrar e homegenizar em um balão volumétrico de100 ml. (leitura do ferro)

5.°- Com uma pipeta de volumetria, transferir 10 ml (item 4) para um outro balão volumétrico de 100ml e completar com água destilada até o menisco. (Leitura do chumbo)

6.° - Determinar ferro e o chumbo em espectrofotômetro de Absorção Atômica.

OBS:

Em caso de resultados fora do especificado, reprovar o material em questão e comunicar os envolvidos

Revisão Nº:	*Elaborado por:*	*Data:*	*Aprovado por:*	*Data:*	*Página:*

ANEXO E – RELATÓRIO DE ANÁLISES DO LABORATÓRIO QUÍMICO – PP RECUPERADO

	Relatório de Análises do Laboratório Químico	DATA DE PRODUÇÃO 07/07/2014
Descrição do Material:	PP RECUPERADO PRETO	

	Resultados				Especificações
AMOSTRA	183509	183510	183511	183512	
Ferro (ppm)	114 ppm	108 ppm	130 ppm	111 ppm	Máx. 250 ppm IT-7.4-056
Chumbo (ppm)	562 ppm	679 ppm	526 ppm	567 ppm	Máx. 1.000 ppm IT-7.4-056
Cinzas (%)	0,70%	1,20%	0,50%	1,00%	Máx. 2,0% IT-7.4-059
Indice de fluidez	9,85 g/10min	10,93 g/10min	9,86 g/10min	9,89 g/10min	6 à 11 g/ 10 min
Resistência de Impacto	APROVADO	APROVADO	APROVADO	APROVADO	Máx. 0,5 metros IT-7.6-065
MIX SEMANA	MIX 06	MIX 06	MIX 06	MIX 06	Laudo do mix dos lotes da semana de Tração e Impacto
APROVADO	X	X	X	X	
REPROVADO					

Obs.		
		Responsável: Diego Falcão

IT 76053

ANEXO F – RELATÓRIO DE ANÁLISES LABORATÓRIO FÍSICO/QUÍMICO – POLIPROPILENO VIRGEM

	Relatório de Análises Laboratório Fisico / Químico	DATA DE PRODUÇÃO 2/06/2014
Descrição do Material:	POLIPROPILENO COPO HETEROFÁSICO (VIRGEM)	

N.F.:	Lote:SPRA4D096E			Qtde: 01 Amostra
(X) matéria - prima	( ) processo			( ) Pesquisa

Resultados					Especificações
AMOSTRA	S.A 182957				
Índice de fluidez	5,50 g/10min				5 à 7 g/ 10 min ABNT NBR 8425/84
APROVADO	X				
REPROVADO					

Obs.		
		Diego Falcão

IT 76053