

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO POR  
INJEÇÃO NA CORRELAÇÃO ESTRUTURA, PROPRIEDADES E  
CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DO POLIPROPILENO**

CRISTIANO LINCK

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2016

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO POR  
INJEÇÃO NA CORRELAÇÃO ESTRUTURA, PROPRIEDADES E  
CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DO POLIPROPILENO**

CRISTIANO LINCK

Tecnólogo em Fabricação Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais Poliméricos da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2016

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana  
Coorientador: Prof. Dr. João Antônio Pinto de Oliveira

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

---

Prof. Dr. Roberto Luiz Rodriguez Ferreira

---

Prof. Dr. Victor Emmanuel de Oliveira Gomes

---

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGE3M

*"Nada no mundo se compara à persistência. Nem o talento; não há nada mais comum do que homens malsucedidos e com talento. Nem a genialidade; a existência de gênios não recompensados é quase um provérbio. Nem a educação; o mundo está cheio de negligenciados educados. A persistência e determinação são, por si sós, onipotentes. O slogan "não desista" já salvou e sempre salvará os problemas da raça humana."*

*Calvin Coolidge*

**DEDICATÓRIA**

À Deus.

À minha família.

À minha noiva Tamires Pinto Alves

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Ruth.

Ao meu co-orientador Prof. João Antônio Pinto de Oliveira.

Aos meus alunos e colegas do IFSul e do Instituto SENAI de Inovação.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que me concedeu a vida, a saúde e motivação necessárias para que essa pesquisa fosse realizada;

A Prof<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana, pela orientação, dedicação, incentivo, motivação, confiança e paciência na realização dessa pesquisa.

Ao Prof. João Antônio Pinto de Oliveira, pela colaboração, incentivo, apoio e coorientação desta pesquisa.

Aos meus pais que sempre apoiaram e incentivaram meus estudos.

A minha amada, amiga e companheira Tamires Pinto Alves pelo apoio, motivação e compreensão.

Aos meus amigos e companheiros de pesquisa Igor Zucolotto Gonzaga, Diogo Estrázulas, Diego Abich Rodrigues e Eveline Raquel Pereira pelos conselhos em momentos de desabafo e cansaço, pelo apoio, ajuda, colaboração e motivação.

Aos colegas do LaPol Caroline Barbosa, Andrea Bercini e Bruno Bergel por toda ajuda prestada para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao SENAI, ao IFSul e aos meus alunos, grandes incentivadores e motivadores dos meus estudos.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- LINCK, C, ZUCOLOTTO, I, OLIVEIRA, J. A. P, SANTANA, R. M. C. Análise da influência da velocidade de injeção no controle geométrico de forma de peças injetadas em Polipropileno (PP): **4º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul (INOVTEC)**, 2015, Sapucaia do Sul, Rio Grande do Sul – Brasil. (Trabalho Completo ISBN: 2446-7618) (12 pgs – 205 a 216).

**SUMÁRIO**

1	INTRODUÇÃO .....	20
2	OBJETIVOS .....	22
2.1	Objetivo Geral.....	22
2.2	Objetivos Específicos .....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	O Plástico no Brasil e no Mundo .....	23
3.2	O Plástico e suas aplicações.....	26
3.3	Polímeros .....	28
3.3.1	Classificação dos polímeros .....	30
3.4	Poliolefinas .....	32
3.4.1	Polipropileno .....	33
3.5	O Processamento de Termoplásticos.....	37
3.5.1	Injeção .....	38
3.5.1.1	Molde.....	40
3.6	Controle de Qualidade.....	42
3.6.1	Tolerâncias .....	42
3.6.1.1	Tolerâncias Geométricas .....	43
3.6.2	Controle de Qualidade de produtos moldados por injeção .....	46
3.7	Parâmetros de Injeção.....	47
3.8	Defeitos em peças Injetadas .....	49
4	EXPERIMENTAL .....	51
4.1	Materiais .....	51
4.2	Metodologia .....	52
4.2.1	Seleção da peça .....	53
4.2.2	Injeção das amostras .....	55
4.2.3	Planejamento dos Ensaios para caracterização das amostras .....	56
4.3	Caracterização .....	57
4.3.1	Caracterização das Amostras .....	57
4.3.1.1	Ensaios Físicos e Morfológicos .....	58
4.3.1.1.1	Análise Dimensional e Geométrica.....	58
4.3.1.1.2	Gravimetria.....	59
4.3.1.1.3	Densidade .....	60
4.3.1.1.4	Grau de Cristalinidade.....	61
4.3.1.1.5	Ensaios Colorimétricos e Ópticos .....	62
4.3.1.2	Ensaios Mecânicos .....	65
4.3.1.2.1	Resistência ao Impacto .....	65
4.3.1.2.2	Dureza .....	65
4.3.1.3	Ensaios Reológicos.....	66
4.3.1.3.1	Índice de Fluidez do Fundido (MFI) .....	66
4.3.1.4	Ensaios Térmicos.....	67
4.3.1.4.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	70
5.1	Avaliação das Propriedades Físicas.....	70
5.1.1	Avaliação da Conformidade Geométrica.....	70
5.1.2	Avaliação da Massa .....	74
5.1.3	Avaliação da Densidade e Grau de Cristalinidade .....	76
5.1.4	Avaliação das Propriedades Colorimétricas e Ópticas.....	80
5.1.4.1	Parâmetros de cor L*, a*, b*, Brilho e $\Delta E$ .....	81
5.2	Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	87

5.2.1	Avaliação da Resistência ao Impacto .....	87
5.2.2	Avaliação da Dureza Shore D.....	89
<b>5.3</b>	<b>Avaliação das Propriedades Reológicas .....</b>	<b>91</b>
5.3.1	Avaliação do Índice de fluidez do fundido .....	91
<b>5.4</b>	<b>Avaliação das Propriedades Térmicas .....</b>	<b>92</b>
5.4.1	Avaliação do Comportamento Térmico pela Cristalinidade das Amostras.....	93
<b>5.5</b>	<b>Comparativo das propriedades avaliadas.....</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Principais produtores mundiais de polímeros.....	24
Figura 2. Principais setores consumidores de transformados de plásticos .....	26
Figura 3. Polimerização do monômero propileno .....	29
Figura 4. Aplicação do plástico por tipo de resina .....	29
Figura 5. Estrutura química das poliolefinas.....	32
Figura 6. Estrutura química do PP .....	34
Figura 7. Modelo estrutural do PP: esferas escuras representam átomos de carbono e esferas claras representam átomos de hidrogênio .....	35
Figura 8. Morfologia de um polímero semicristalino .....	35
Figura 9. Esquema para uma visão geral das estruturas e suas dimensões .....	36
Figura 10. Processos produtivos utilizados na transformação de termoplásticos .....	38
Figura 11. A máquina injetora e suas principais partes.....	39
Figura 12. Molde de injeção e suas principais partes.....	41
Figura 13. Simbologia e nomenclatura de tolerâncias geométricas .....	44
Figura 14. Cotagem Cartesiana .....	45
Figura 15. Cotagem Geométrica .....	46
Figura 16. Fluxograma resumido dos procedimentos adotados para a realização desta pesquisa .....	53
Figura 17. Peça utilizada no estudo .....	54
Figura 18. Molde utilizado no estudo.....	55
Figura 19. Injetora ROMI Primax 150.....	56
Figura 20. Sistema de fixação da peça .....	58
Figura 21. Balança Analítica de Precisão.....	59
Figura 22. Aparato para realização do ensaio para determinação da densidade das amostras .....	61
Figura 23. Representação do espaço cromático CIELab .....	63
Figura 24. Estrutura básica de um plastômetro.....	66
Figura 25. Equipamento e amostras coletadas no ensaio para determinação do índice de fluidez .....	67
Figura 26. Variação da Planeza das peças moldadas a 190°C e 230°C em função da velocidade de injeção.....	71
Figura 27. Variação da Circularidade das peças moldadas a 190°C e 230°C em função da velocidade de injeção.....	73
Figura 28. Variação da Massa das peças injetadas em duas temperaturas em função da velocidade de injeção.....	75
Figura 29. Variação da densidade para 190°C.....	77
Figura 30. Grau de Cristalinidade das amostras injetadas em duas temperaturas em função da velocidade de injeção .....	80
Figura 31. Variação da Luminosidade em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento .....	81
Figura 32. Variação verde-vermelho das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento .....	82
Figura 33. Amarelecimento das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento .....	84
Figura 34. Variação do brilho das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento .....	85
Figura 35. Variação da opacidade das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento .....	86

Figura 36. Resistência ao impacto em função da variação da velocidade de injeção das amostras injetadas a 190°C e 230°C.....	88
Figura 37. Variação da dureza em função da velocidade de injeção para 190°C e 230°C .....	90
Figura 38. Variação do MFI em função da variação da velocidade de injeção para as temperaturas de 190°C e 230°C .....	92
Figura 39. Curvas DSC sobrepostas das amostras avaliadas. ....	93

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1. Principais características e aplicações do PE, PP, PS, PVC, PU e ABS ..	31
Tabela 2. Propriedades Mecânicas do PP em Temperatura ambiente .....	36
Tabela 3. Conceitos de Qualidade .....	42
Tabela 4. Composição dos grupos e famílias.....	52
Tabela 5. Temperaturas de processamento das amostras .....	56
Tabela 6. Resumo de ensaios planejados para caracterização do material .....	57
Tabela 7. Identificação do sistema de cor utilizado pelo CIELAB.....	64
Tabela 8. Interpretação de resultados em ensaio óptico e colorimétrico.....	64
Tabela 9. Grau de Cristalinidade calculado a partir das densidades das amostras ..	79
Tabela 10. Comportamento das propriedades em relação ao aumento da velocidade de injeção para as duas temperaturas de processamento.....	95
Tabela 11. Comportamento das propriedades em relação ao aumento da temperatura de processamento .....	96

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1. Cálculo da densidade .....	61
Equação 2. Determinação do grau de cristalinidade em função da densidade .....	62
Equação 3. Diferença total entre cores nos eixos L*, a* e b* .....	65
Equação 4. Cálculo do Grau de Cristalinidade .....	68

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABPE	Associação Brasileira de Tubos Poliolefínicos e Sistemas
ABS	Copolímero de Acrilonitrila/Butadieno/Estireno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BNDS	Banco Nacional do Desenvolvimento
BR	Brasil
CIELab	Espaço de cromático L*a*b*
CIS	Commonwealth of Independent States (Comunidade de Estados Independentes)
EU	European Union (União Européia)
EUA	Estados Unidos da América
EPS	Poliestireno Expandido
HDPE	High-density polyethylene
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICI	Imperial Chemical Industrial LTDA
IF	Índice de Fluidez
IFRS	Instituto Federal do Rio Grande do Sul
IFSul	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

LDPE	Low density polyethylene (Polietileno de baixa densidade)
LLDPE	Linear low density polyethylene (Polietileno de baixa densidade linear)
MFI	Melt Flow Index (Índice de fluidez do fundido)
NAFTA	North American Free Trade Area (Área de livre comércio da América do Norte)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEMD	Polietileno de Média Densidade
PET	Politereftalato de Etileno
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinila
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\Delta$	Delta
$\%X_c$	Percentual de cristalinidade
$\Delta E$	Varição total de cor no espaço CIELab
$^{\circ}C$	Grau Celsius
$P$	Densidade
$P_a$	Densidade do polímero totalmente amorfo
$P_c$	Densidade do polímero totalmente cristalino
$^{\circ}C/min$	Grau Celsius por minuto
$a^*$	Eixo a do espaço cromático
Atm	Atmosfera
$b^*$	Eixo b do espaço cromático
$-CH_2-CH_3$	Radical etila
$-CH_3$	Radical metila
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
G	Gloss (brilho)
g	Grama
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
J	Joule
J/g	Joule por grama
K	Constante cinética da reação

$K^{-1}$	Unidade para coeficiente de dilatação térmica = 1/Kelvin
Kg	Quilograma
kg/dia	Quilograma por dia
$L^*$	Eixo L
Mn	Massa molecular numérica
MPa	Mega Pascal
N	Expoente de Avrami
Nm	Nanômetro
ppm	Partes por milhão
R	Constante universal dos gases
T (K)	Temperatura na escala kelvin
$T_c$	Temperatura de cristalização
$t_c$	Tempo de cristalização
$Tg\alpha$	Tangente do ângulo alfa
X(t)	Fração cristalizada no tempo t

## RESUMO

A injeção de termoplásticos é um processo bastante abrangente e visa a produção seriada de peças. A variabilidade produtiva desse processo pode gerar perdas industriais indesejáveis que poderão impactar sobre os preços dos produtos ou aumentar o descarte de peças pelo incorreto funcionamento de seus componentes. Sabe-se que as tolerâncias de projeto delimitam essa variabilidade, então, se há uma faixa permitida de variabilidade como ela pode ser controlada? Este questionamento levou ao desenvolvimento deste trabalho, que objetiva correlacionar os parâmetros de processamento de velocidade de injeção e temperatura de processamento com propriedades físicas, mecânicas e morfológicas do Polipropileno (PP). O GD&T (Geometrical Dimensioning and Tolerancing) delimita a faixa de variação aceitável da geometria das peças e foi verificado por meio da variação de planeza e circularidade. Além disso, a variação de massa e de colorimetria, de densidade e grau de cristalinidade, a resistência ao impacto e dureza e o índice de fluidez do fundido balizaram este estudo. Resultados mostram que a variação da velocidade de injeção possui influência positiva na variação de planeza, circularidade e massa para temperaturas de processamento mais baixas, enquanto para temperaturas de processamento mais altas, ela tem influência negativa, aumentando os erros. As velocidades de injeção não apresentaram mudanças significativas da densidade e do grau de cristalinidade, porém, quanto maior a temperatura de processamento, maior é a densidade e, conseqüentemente, maior é o grau de cristalinidade. A cor da peça é influenciada por ambos os parâmetros analisados e a resistência ao impacto é influenciada pela velocidade de injeção, enquanto a dureza possui influência direta do grau de cristalinidade e, conseqüentemente, da temperatura de processamento, que também possui influência significativa sobre o índice de fluidez. Assim, conhecendo a influência dos parâmetros de processamento na moldagem por injeção do PP, é possível combinar melhores propriedades físicas, mecânicas e reológicas, com menor custo e menores tempos de produção e de tomada de decisões.

Palavras-chave: Injeção, Propriedades, Estrutura, Processamento, Variabilidade.

## ABSTRACT

The injection molding of thermoplastics is a very comprehensive process and aims to mass production parts. The production variability of this process can lead to undesirable industrial losses may impact on the prices of products or increase the disposal of parts by the malfunction of its components. The design tolerances delimit this variability, so if there is a permitted range of variability as it can be controlled? This question led to the development of this work aimed at correlating the injection speed processing parameters and processing temperature with physical, mechanical and morphological properties of Polypropylene (PP). The GD&T (Geometrical Dimensioning and Tolerancing) delimits the acceptable range of variation of the geometry of the parts and has been verified by the change in flatness and circularity, furthermore, the weight variation and colorimetry, density and degree of crystallinity, resistance to impact and hardness and melt flow index. Results show that variation in the injection speed rate has a positive influence on the variation of flatness, circularity and mass to lower processing temperatures, while for higher processing temperatures it has negative influence increasing the errors. The injection speed rate had no significant changes of density and crystallinity, but the higher processing temperature increases the density and the degree of crystallinity too. The color of pieces is influenced by both the parameters analyzed and the impact resistance is affected by injection speed rate, while the hardness has a direct influence on the degree of crystallinity and hence the processing temperature, also has a significant influence on the melt flow index. Thus, knowing the influence of processing parameters in injection molding of PP is possible to combine the best physical, mechanical and rheological properties, with less cost and less time production and decision-making.

Keywords: Injection, properties, structure, processing, variability.

## 1 INTRODUÇÃO

A crença de que a natureza deve servir o ser humano contribuiu para o estado de degradação ambiental que hoje se observa. É comum citar a Revolução Industrial como um marco importante na intensificação dos problemas ambientais, pois a partir dela surgiu uma diversidade de substâncias e materiais que antes não existiam na natureza [1,2,3].

Dentre os novos materiais, surge o plástico com uma infinidade de aplicações devido as suas características. Um material que combina leveza, resistência, durabilidade, e que pode ser colorido e aditivado para melhorar sua performance. Contando, ainda, com fácil processamento e métodos de processamento que vem sendo desenvolvidos constantemente através dos anos que melhoram ainda mais o seu desempenho.

Os polímeros podem ser transformados em produtos por vários processos, cada qual dará ao produto final suas características básicas. Entre os mais populares é possível citar o processamento por injeção, que permite geometrias mais complexas e maior precisão dimensional e o processamento por extrusão, aplicado a perfis e filmes. Existem processos menos populares, como o processamento por sopro, aplicado na fabricação de produtos ocos, como frascos e garrafas e é normalmente utilizado na fabricação de embalagens, já a rotomoldagem é aplicada para produção de produtos de grandes dimensões e a termoformagem para produção de produtos com pouca espessura e com geometria simples.

Porém, por um lado o homem foi capaz de criar, desenvolver e consolidar a tecnologia no mercado de polímeros, tornando o mercado de resinas e a indústria de transformação um dos setores mais atraentes na economia atual, em contrapartida, faltou esforço, criatividade ou capacidade de usar racionalmente seus recursos na pesquisa de soluções para dois problemas evidentes: a necessidade de desenvolver novas fontes de energia, uma vez que as reservas de petróleo e gás são finitas; e a valorização da reciclagem dos resíduos poliméricos, visto que, seu processo de decomposição é longo e, portanto, crítico ao meio ambiente [4].

Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre a influência que os parâmetros de processamento de moldagem por injeção têm na

correlação estrutura e propriedades do polipropileno. Como as mudanças no processo influenciam na conformidade destas peças injetadas e suas causas.

Desta maneira, é possível reduzir os desperdícios industriais e melhorar a qualidade industrial de um modo geral, e, para isso, busca-se melhorar os processos de produção, por meio de alterações nos parâmetros de processamento. Desta forma além de reduzir o gasto energético do processo, também se reduz o percentual de peças não conformes que são descartadas e que, caso não sofram o processo de reciclagem primária na qual dependendo do material e das condições de processamento pode ocorrer algum tipo de degradação termomecânica oxidativa, podem parar em aterros sanitários. [5]

Para isso foram avaliados numa determinada peça propriedades físicas, mecânicas, reológicas e térmicas em duas condições de temperaturas para três velocidades distintas de injeção, possibilitando a seleção de uma melhor condição de processamento para dois panoramas diferentes, pois a alteração de parâmetros de processo é a primeira opção para modificar características de um produto com baixo custo e em um curto espaço de tempo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudo da influência de parâmetros de processamento (velocidades de injeção e temperaturas de processamento) com as propriedades físicas, morfológicas e mecânicas de peças injetadas de Polipropileno (PP) moldadas por injeção, visando determinar as melhores condições de processamento com base no projeto da peça.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Alguns objetivos específicos delimitam o desenvolvimento deste trabalho, buscando sempre atingir o objetivo geral previamente mencionado, são objetivos específicos:

- Avaliar conformidade geométrica de planeza e circularidade de peças injetadas em 3 velocidades de injeção diferentes sob temperaturas de processamento diferentes.
- Avaliar a massa de peças injetadas em 3 velocidades de injeção diferentes sob temperaturas de processamento diferentes
- Avaliar o índice de fluidez e densidade de peças injetadas em 3 velocidades de injeção diferentes sob temperaturas de processamento diferentes
- Correlacionar o Grau de Cristalinidade de peças injetadas em 3 velocidades de injeção diferentes sob temperaturas de processamento diferentes e como que estas influenciam na resistência ao impacto e dureza.
- Determinar melhores condições de injeção de acordo com requisitos de projeto da peça

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo traça um panorama sobre a presença dos plásticos no Brasil e no mundo, sua importância e suas aplicações. São apresentados conceitos relativos a polímeros termoplásticos e, poliolefinas, em especial o polipropileno (PP) que é objeto desse **estudo**. O presente capítulo apresentará também, de forma resumida, o processo de transformação de termoplásticos por injeção, além de considerações sobre qualidade na indústria, em especial as tolerâncias geométricas e os ensaios de caracterização de materiais.

#### 3.1 O Plástico no Brasil e no Mundo

A indústria química é considerada um dos mais importantes setores da economia brasileira e está entre as dez maiores do mundo. A indústria petroquímica faz parte da indústria química, se diferenciando pela aplicação do nafta ou do gás natural como matéria-prima básica para obtenção de seus produtos [6].

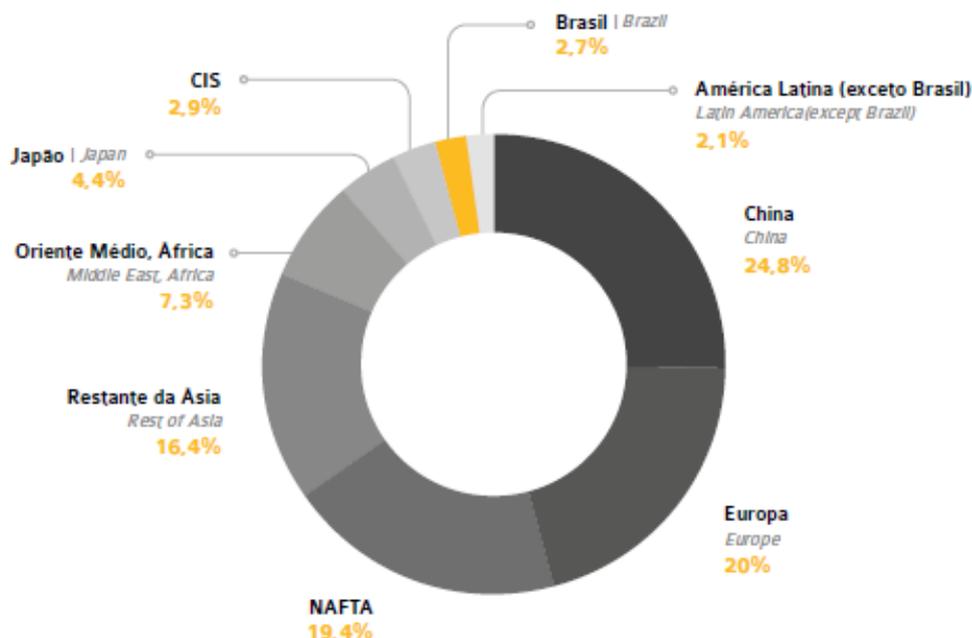
A indústria petroquímica está intimamente ligada à produção de polímeros. No Brasil, seu desenvolvimento é recente tendo como princípio a instalação de três polos petroquímicos na década de 70. Anteriormente, existiam unidades isoladas, produzindo poucos tipos de polímeros e sem grande representatividade no PIB nacional. Na década de 90 houve uma nova configuração da indústria e fortalecimento de grandes grupos em expansão como a Braskem S.A., que atualmente é a maior petroquímica das Américas, e hoje ocupa a oitava posição no ranking global em capacidade de resinas [6,7,8,9].

Ao longo dos últimos anos, a indústria de polímeros adquiriu um importante status em termos de produção e atualmente participa ativamente de diversos segmentos industriais, tais como têxteis, embalagens, eletroeletrônicos, automobilístico, entre outros. Entretanto, a quase totalidade dos polímeros produzidos e consumidos no Brasil são *commodities* ou *pseudo-commodities*, tais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) [8].

No ano de 2014 a produção mundial de plásticos chegou a 250 milhões de toneladas sendo o Brasil responsável por 6,5 milhões. O Brasil vem ganhando

espaço em termos mundiais, porém sua participação ainda é pequena quando considerada a dimensão do país, correspondendo apenas a 2,7% do volume produzido mundialmente, conforme demonstra a Figura 1. [10].

**Figura 1.** Principais produtores mundiais de polímeros



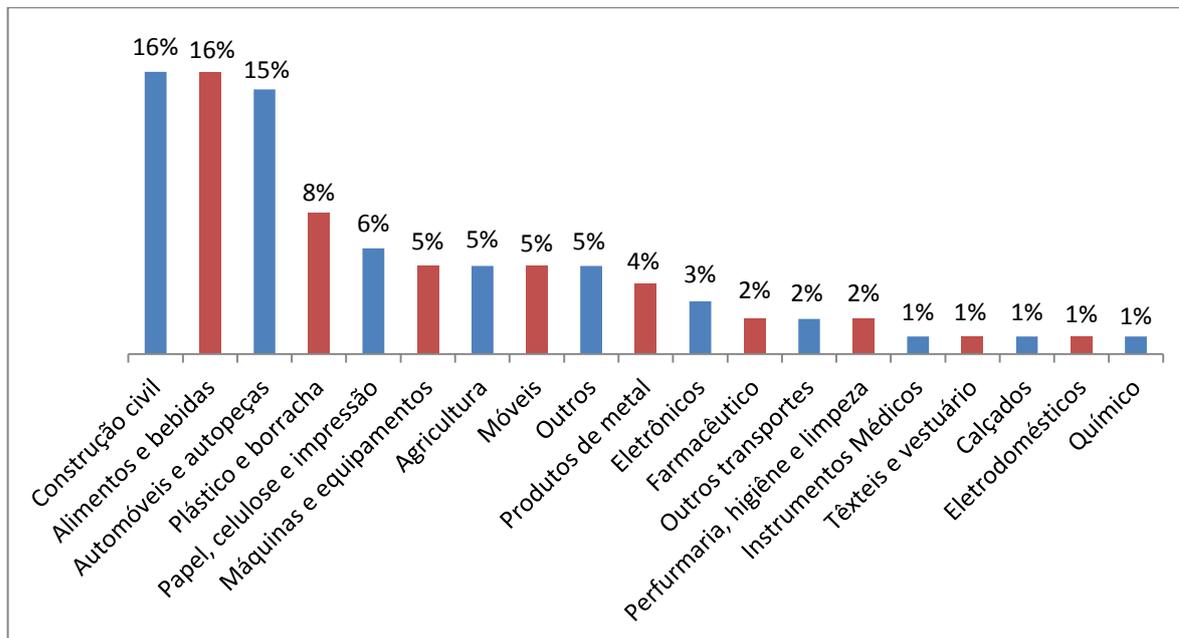
Fonte: ABIPLAST, 2016 [10]

Na América Latina, o Brasil ocupa posição de destaque como principal produtor de petroquímicos básicos além de ser detentor da maior capacidade de produção dos petroquímicos de segunda geração. Essa posição decorre da reestruturação da indústria petroquímica, aliada ao crescimento da demanda doméstica, consequente do crescimento da economia brasileira, da melhor distribuição de renda e de um maior poder de consumo para as classes C, D e E [9]. Em 2011, a indústria química contribuiu com 2,5% para o PIB do Brasil [10] e se estabeleceu como o quarto maior setor da indústria de transformação [6].

Em países desenvolvidos como os EUA e o Japão o consumo per capita de plásticos chega a 100 Kg/habitante/ano [8-10]. Em 2014, o consumo per capita de plástico no Brasil foi de 35 Kg/habitante/ano, sendo a média mundial 40 Kg/habitante/ano, contudo o setor de transformação de polímeros registrou redução

de 1,09% na geração de empregos formais, passando da terceira para a quarta posição dentre os setores da indústria de transformação que mais empregam no país envolvendo 352.249 trabalhadores em 11.590 empresas, devido a retração econômica brasileira [10].

A indústria petroquímica e os polímeros não são vantajosos apenas em termos econômicos e sociais para o país, conforme demonstrado pelos números expostos acima, mas também, pelas diversas razões que impulsionam o seu crescimento, desenvolvimento e uso. Dentre elas podemos citar, por exemplo, leveza, economia, segurança e facilidade de processamento, possibilidade e facilidade de sofisticação no design, reciclabilidade, entre outras. Características que tem chamado atenção de vários setores como pode-se observar na Figura 2 [11]

**Figura 2.** Principais setores consumidores de transformados de plásticos

Fonte: Adaptado pelo autor de ABIPLAST, 2016 [10]

### 3.2 O Plástico e suas aplicações

Devido a grande versatilidade que os plásticos apresentam, uma aplicação que fica evidente é na indústria automobilística. Quando é considerado o volume de materiais que compõem um automóvel verifica-se o aumento na utilização de materiais poliméricos na sua composição. A média de 30 quilos de polímeros empregada por veículo, na década de 70, passou a representar cerca de 180 quilos no final da década de 90 e estima-se que nos próximos anos esse valor ultrapasse os 200 quilos [7].

Atualmente, os automóveis possuem de 10% a 15% de plásticos em sua composição, com expectativa de aumento para 25% nos próximos anos. A redução do peso médio em cerca de 200 kg tem sido creditada à utilização de polímeros [12].

A preferência por polímeros na indústria automotiva é consequência da ampliação da sua utilização. Isso ocorre devido a sua contribuição para o desempenho do veículo, pois a redução de sua massa resulta na economia de combustível e consequentemente redução da emissão de dióxido de carbono proveniente do processo de combustão do motor, e, além disso, pelo aumento de

lucratividade para as montadoras. Desta maneira, todos os envolvidos no processo obtêm vantagem: cliente, meio ambiente e produtor [12,13].

Pode-se citar como vantagens do uso de polímeros a economia de combustível e de investimentos em produção, a possibilidade de sofisticação no design e o aumento da segurança [7].

Polímeros de engenharia podem ser empregados no lugar de metais, logo é possível reduzir em média 50 kg nos carros de passageiros de porte médio em curto prazo. Em médio prazo, cerca de 900 kg de aço e outros metais podem ser reduzidos para 300 kg, em virtude da utilização de materiais compósitos e soluções híbridas. Essa redução de peso pode aumentar rapidamente com os constantes desenvolvimentos de novos materiais [13].

Contudo, a indústria automobilística não é a única a se beneficiar das vantagens dos polímeros. A necessidade de soluções inovadoras na construção civil permitiu o desenvolvimento e a utilização de diversos materiais em obras com o propósito de melhorar tanto o desempenho técnico como o econômico dos empreendimentos. O plástico aparece como elemento fundamental neste setor, aumentando a sua participação a cada ano, pois possui a durabilidade necessária, a versatilidade de aplicação (sendo rígido ou flexível como o PVC) e o cuidado no acabamento, que são requisitos indispensáveis na construção civil [14,15,16].

A ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico estima, em seu último relatório (2014), que 16% dos plásticos transformados são dirigidos às demandas da construção civil [10,15,16].

A indústria alimentícia é outra grande beneficiada da produção de polímeros, consumindo 16% do que é produzido pelas indústrias de transformados de plásticos [10]. Nesse setor o material plástico é empregado em embalagens que conferem maior tempo de prateleira e proteção aos alimentos de contaminações durante o a estocagem, transporte, manuseio e venda. Dentro do setor alimentício há também o setor de bebidas gaseificadas que utilizam embalagens plásticas fornecendo propriedades de barreira, mantendo qualidade dos produtos produzidos por maior tempo [10,16].

Características como versatilidade, maleabilidade, durabilidade, custo-benefício e reciclabilidade, tornam os plásticos insubstituíveis na vida cotidiana. Uma função pouco lembrada dos plásticos é a de proteger, pois protegem o alimento desde sua

produção, estocagem, transporte até a nossa casa por meio das embalagens. Protegem, também, a água, já que estão presentes nas tubulações e garrafas e com isso promovem a proteção de doenças transmissíveis pela água. Protegem o meio ambiente, uma vez que impedem contaminações dos solos e lençóis freáticos quando usados em forma de mantas e revestimentos, além de promover a proteção contra as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que são reduzidas com a redução de peso tanto das embalagens como dos veículos que as transportam [16,17].

Assim, conforme demonstrado nesta primeira etapa do trabalho percebe-se que os polímeros podem ser utilizados nos mais diversos setores da economia para a produção dos mais diversos produtos. É importante ressaltar que para atender aos diversos setores com diferentes produtos e diferentes necessidades de uso e desempenho, se torna necessária a aplicação de diferentes tipos de polímeros e diferentes processos de transformação que serão discutidos a seguir.

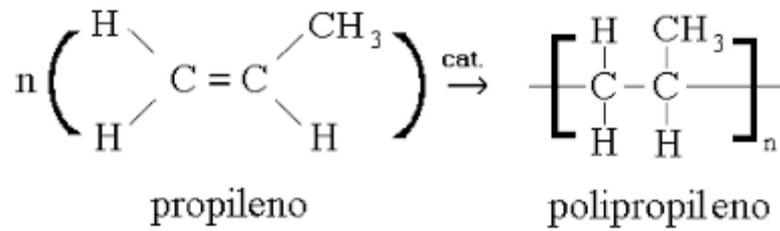
### **3.3 Polímeros**

Os materiais poliméricos constituem um importante grupo dentre os materiais de engenharia devido a sua facilidade de produção e a grande variabilidade de suas aplicações como foi discutido anteriormente. Esse grupo inclui os materiais como plástico e borracha variando de líquidos de baixa densidade até sólidos rígidos. Muitos destes materiais são compostos orgânicos quimicamente baseados em carbono, hidrogênio, e outros elementos não metálicos. Os polímeros geralmente tem estruturas moleculares muito grandes, possuem baixas densidades e podem ser extremamente flexíveis [17,18,19,20,21].

Polímeros podem ser classificados como materiais orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais, que apresentam cadeias de alta massa molar, formadas a partir de estruturas de baixa massa molar que se repetem inúmeras vezes. Estas estruturas são denominadas “meros”. Podem ser moldados na forma desejada e sua importância é observada no cotidiano onde uma infinidade de produtos plásticos sustenta uma intensa atividade industrial que gera muitos empregos [21,22,23,24].

A Figura 3 representa esquematicamente a polimerização do monômero propileno.

**Figura 3.** Polimerização do monômero propileno

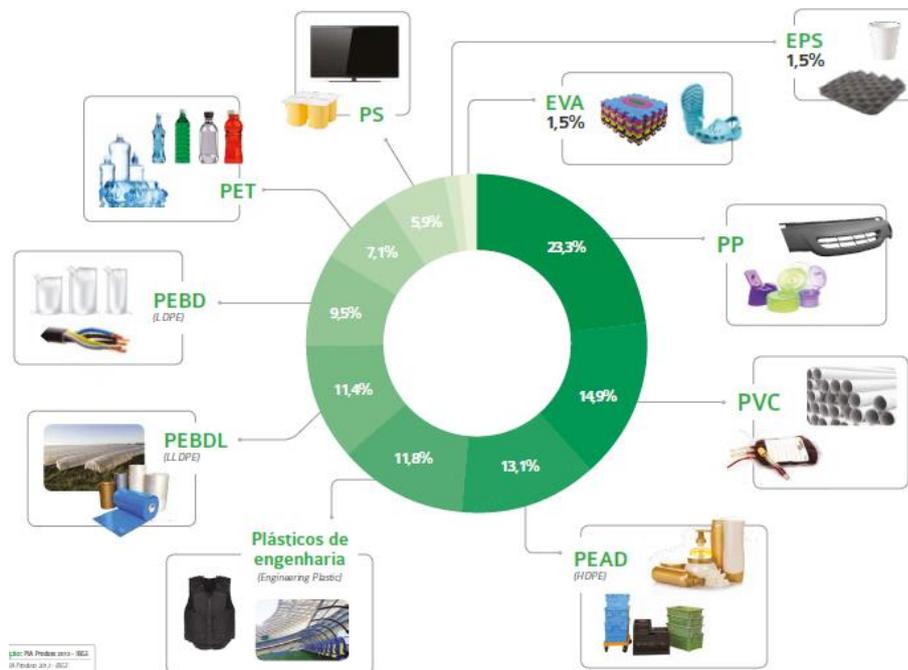


Fonte: Adaptado de Trombetta, 2010 [25]

O notável crescimento da indústria química no século XX deve-se ao desenvolvimento de processos de fabricação de polímeros sintéticos, no entanto, por serem produtos de origem industrial e não originados por processos naturais, tanto cientistas quanto a população têm questionado à capacidade da natureza para lidar com eles [23].

A Figura 4 elenca os principais polímeros utilizados pela indústria brasileira no ano de 2014, nesta imagem podemos perceber que o polipropileno foi o polímero mais utilizado na indústria.

**Figura 4.** Aplicação do plástico por tipo de resina



Fonte: ABIPLAST, 2016 [10]

### **3.3.1 Classificação dos polímeros**

Os polímeros podem ser classificados de inúmeras formas, dependendo do objetivo de quem os classifica. Normalmente a classificação decorre da estrutura química, do método de preparação, das características tecnológicas e do comportamento mecânico. Segundo as características tecnológicas os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos [11].

Termoplásticos são aqueles polímeros que podem ser fundidos e solidificados inúmeras vezes, com pouca variação de suas propriedades, podendo, então, ser reprocessados. Já os termofixos, são aqueles polímeros que após passarem pelo processo de cura, formam ligações cruzadas, impossibilitando a fusão ou dissolução sem que haja degradação de sua estrutura, em outras palavras são os polímeros que não possuem um processo de reprocessamento fácil [18].

Há uma infinidade de materiais poliméricos utilizados em escala industrial devido ao seu baixo custo e facilidade de processamento. Destes polímeros podemos citar o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o poliuretano (PU) e o Terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS). A Tabela 1, resume as principais características e aplicações desses polímeros [24,26,27].

**Tabela 1.** Principais características e aplicações do PE, PP, PS, PVC, PU e ABS

<b>Polímero</b>	<b>Principais Propriedades</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Poliétileno (PE)</b>	Baixo custo Elevada resistência química Maciez e flexibilidade Excelentes propriedades isolantes Baixa permeabilidade a água Atóxico Inodoro	PEBD: filmes, laminados recipientes, embalagens, brinquedos PELBD: embalagens de alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos. PEAD: garrafas, brinquedos, filmes, tubos, tanques de combustível, materiais hospitalares. PEUAPM: engrenagens, componentes para bombas de líquidos corrosivos, implantes de ossos artificiais.
<b>Polipropileno (PP)</b>	Elevada resistência química e a solventes Fácil moldagem e coloração Alta resistência a fratura por flexão ou fadiga Boa resistência ao impacto Boa estabilidade térmica (>15°C)	Brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, tubos para canetas, filmes orientados, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, autopeças.
<b>Poliestireno (PS)</b>	Fácil processamento Fácil coloração Alta resistência a ácidos e álcalis Baixa densidade e absorção de umidade Baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries.	Peças de máquinas e automóveis, gabinetes de TV e rádio, aparelhos eletrônicos, utensílios domésticos, brinquedos, isolantes térmicos, protetor de equipamentos.
<b>Poli(cloreto de vinila) (PVC)</b>	Baixo custo Elevada resistência à chama O processamento demanda cuidados	Tubos, carcaças de utensílios domésticos, revestimentos de fios e cabos, composição de tintas.
<b>Poli(tereftalato de etileno) (PET)</b>	Boa resistência mecânica, térmica e química. Boas propriedades de barreira Absorção de oxigênio de 10 a 100 vezes menor que outros polímeros	Garrafas para bebidas carbonatadas, óleos vegetais, produtos de limpeza, fibras, películas transparentes e altamente resistentes.
<b>Poliuretano (PU)</b>	Pode ser estendido para melhorar suas propriedades; Resistência a rasgos e impactos Estabilidade térmica	Materiais de revestimento, fibras, adesivos, borrachas, espumas plásticas, peças de automóveis.
<b>Terpolímero de acrilonitrila-butadienoestireno (ABS)</b>	Resistente à abrasão; Impermeável à água e ligeiramente permeável ao vapor Flexível A resistência química depende da composição da resina Estabilidade térmica	Confecção de móveis, componentes para a indústria automotiva, chassis de televisores, rádios, painéis

Fonte: Adaptado de Pereira, 2014 [11], Michaeli et al., 1995 [24] e Rodrigues, 1996 [27]

Pode-se afirmar que os termoplásticos são materiais de fácil reciclabilidade, pois apresentam a capacidade de fundirem na presença de calor e solidificarem no resfriamento, sendo que esse ciclo (fusão/solidificação) pode ser repetido inúmeras vezes sem grandes perdas de propriedades. Assim, os termoplásticos podem ser reaproveitados de muitas formas. Sabe-se que há poucas restrições para o uso de

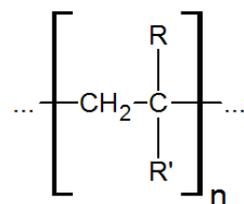
material plástico reciclado e que uma delas é a indústria alimentícia, pois de modo geral, o material reciclado não pode ser utilizado em embalagens que entrarão em contato direto com os alimentos para evitar possíveis contaminações. Porém, ele pode ser transformado em uma infinidade de outros produtos aplicáveis a inúmeras necessidades [28].

### 3.4 Poliolefinas

Atualmente, centenas de materiais poliméricos manufaturados são organizados em 11 classes químicas, conforme a base utilizada em seu processo de polimerização. Essas classes são acetais, acrílicos, amínicos, celulósicos, estirenos, fenólicos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, vinil e poliolefinas [23].

A composição química das poliolefinas é representada na Figura 5, onde R e R' são átomos de hidrogênio ou grupos alquila (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, etc.).

**Figura 5.** Estrutura química das poliolefinas



Fonte: Neto, 2014 [29]

As principais poliolefinas comerciais são o PEBD, PEAD, copolímeros de etileno, PP e copolímeros de propileno sendo plásticos de uso geral, chamados “*commodities*” [29,30].

O polietileno de baixa densidade, PEBD, foi o precursor da família das poliolefinas, obtido acidentalmente na ICI – Imperial Chemical Industrial LTDA em 1939, necessitando polimerização em fase gasosa, altas temperaturas e altas pressões. Anos depois, inovações fizeram a família das poliolefinas crescer. Em 1955, foi produzido, pela primeira vez, o polietileno de alta densidade utilizando catalisadores organometálicos de Ziegler-Natta, com polimerização na fase líquida, com temperaturas mais baixas e pressões mais próximas da atmosférica [31].

Hoje, embora as poliolefinas encontrem-se na fase madura de seu desenvolvimento, essas resinas continuam sendo protagonistas de importantes inovações no desenvolvimento de novos produtos e processos. Isso decorre da sua grande versatilidade, em termos de propriedades, do apelo ambiental, já que são recicláveis, e do baixo custo energético para produção e processamento quando comparadas a outros tipos de materiais [32].

As poliolefinas compreendem os plásticos mais comuns, aplicados para produtos diversos, desde embalagens até tubos para água e gás, aparelhos elétricos, revestimento de fios, fibras ou componentes para automóveis. Combinam propriedades como flexibilidade, resistência, baixo peso, impermeabilidade e fácil esterilização, essas características tornam esse material adequado e preferido para uma variedade de aplicações [33].

Em termos de produção mundial as poliolefinas tem papel de destaque, sendo o PP e PE os que mais se destacam. A demanda brasileira por poliolefinas (PE e PP) foi de 3,9 milhões de toneladas em 2015, 5% inferior ao ano anterior, embora em 2015 o volume de produção tenha atingido 4,2 milhões de toneladas, 4% superior ao registrado em 2014. Entre os polietilenos, as vendas foram impulsionadas pelos segmentos de filmes flexíveis para sacolas plásticas, os filmes especiais, destinados às embalagens de alimentos e *pet-food*, e pelo setor de rotomoldagem. Outro fator decisivo foi a utilização de polietileno na fabricação de tubulações para drenagem, em projetos de infraestrutura. Entre os segmentos da indústria brasileira de transformação que mais cresceram e influenciaram as vendas de PP, encontram-se: as embalagens rígidas (potes em geral), sacarias de rafia e componentes para a indústria automotiva onde a demanda é crescente [34,35].

### **3.4.1 Polipropileno**

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico de estrutura semicristalina do grupo das poliolefinas, de massa molar entre 80.000 e 500.000 g/mol, com densidade em torno de 0,90 g/cm<sup>3</sup> e índice de refração igual a 1,49. [25]

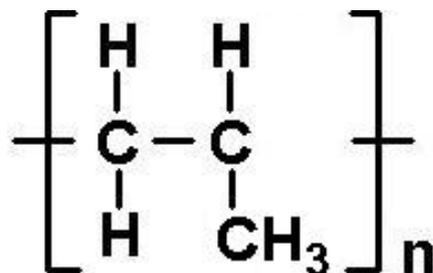
O PP é branco e opaco, possui baixo custo, elevada resistência química a solventes e grande versatilidade. Normalmente o PP é utilizado em aplicações como embalagens, sacaria, carpetes, seringas de injeção descartáveis, peças

automotivas, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos, tubos para cargas de caneta esferográficas, bocal de pistolas para aplicação de aerossóis, material hospitalar [19,20,21,25].

O PP é uma poliolefina monosubstituída, logo, contém uma série de carbonos assimétricos ao longo da cadeia. Desta forma, quando os radicais (CH<sub>3</sub>) da cadeia principal estão posicionados em apenas um dos lados da cadeia principal, ele é denominado isotático, quando estes radicais estão dispostos de forma alternada na cadeia principal, é denominado sindiotático, e quando não há nenhuma configuração periódica, tem-se o PP atático [20,25].

A versatilidade do PP é originada em grande parte à disponibilidade de sistemas catalíticos que permitem a produção deste polímero. Com o advento dos catalisadores metalocênicos de sítio único foi possível a síntese em grande escala de PP sindiotático, com estreita distribuição de massa molar, maior cristalinidade, entre outras características, por exemplo. No Brasil, o PP normalmente comercializado é o isotático, produzido na Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro por meio dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta de segunda, terceira ou quarta geração. O PP isotático é preparado a partir do monômero propileno em reação de poliadição com catalisador (triethylalumínio + TiCl<sub>3</sub>), por exemplo. A estrutura química do PP pode ser observada na Figura 6 e seu modelo estrutural pode ser observado na Figura 7.

**Figura 6.** Estrutura química do PP



Fonte: Neto, 2014 [29]

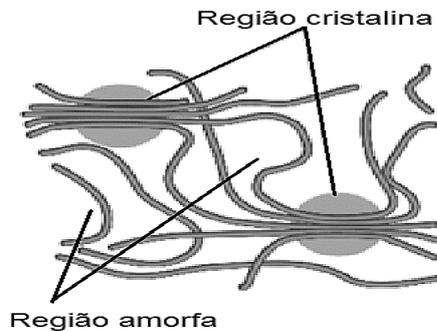
**Figura 7.** Modelo estrutural do PP: esferas escuras representam átomos de carbono e esferas claras representam átomos de hidrogênio



Fonte: Dreamstime, 2016 [36]

O polipropileno é um polímero semicristalino, ou seja, combina regiões amorfas e regiões cristalinas, conforme demonstrado na Figura 8.

**Figura 8.** Morfologia de um polímero semicristalino

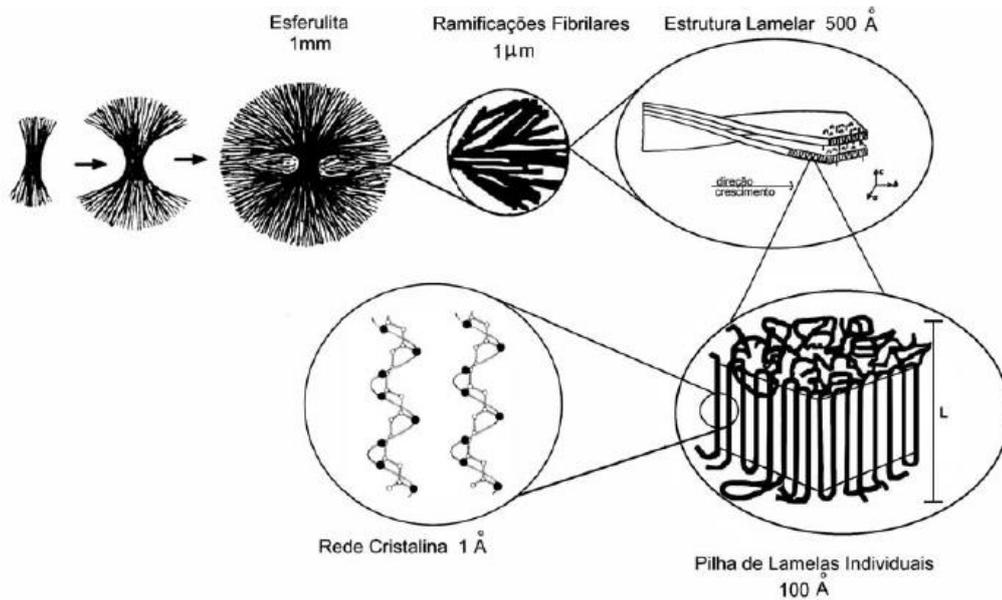


Fonte: Adaptado de Torres, 2007 [29]

A região cristalina é composta por moléculas organizadas dentro de lamelas que são interconectadas por moléculas de interligação que formam pontes inter lamelares compondo as regiões amorfas [25,26].

Esta integração pode ser percebida na Figura 9, na qual é possível perceber como as regiões amorfas e cristalinas se relacionam e quais as dimensões destas regiões.

**Figura 9.** Esquema para uma visão geral das estruturas e suas dimensões



Fonte: Adaptado de Machado, 2002 [37]

A Tabela 2 apresenta algumas características mecânicas no PP em temperatura ambiente

**Tabela 2.** Propriedades Mecânicas do PP em Temperatura ambiente

Característica	Valor
Gravidade Específica	0,90 – 0,91
Módulo de Young [GPa]	1,14 – 1,55
Limite de Resistência a Tração [MPa]	31 – 41,4
Limite de Escoamento [MPa]	31 – 37,2
Alongamento na ruptura [%]	100 – 600
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	0,86 – 0,936
Dureza [Rockwell R]	80 – 110
Resistência ao Impacto [Kg cm/cm]	2,7 – 12,0
Grau de Cristalinidade [%]	60 – 70

Fonte: Adaptado de Mano [20], Callister, 2008 [21], Albuquerque [38] e Canevarollo, 2002 [55]

Cabe ressaltar que as condições de processamento as quais os polímeros são submetidos influenciam na orientação das cadeias poliméricas que por sua vez interferem nas propriedades do produto final. Assim mudanças nos parâmetros de processamento representam mudanças nas características finais destes produtos [25].

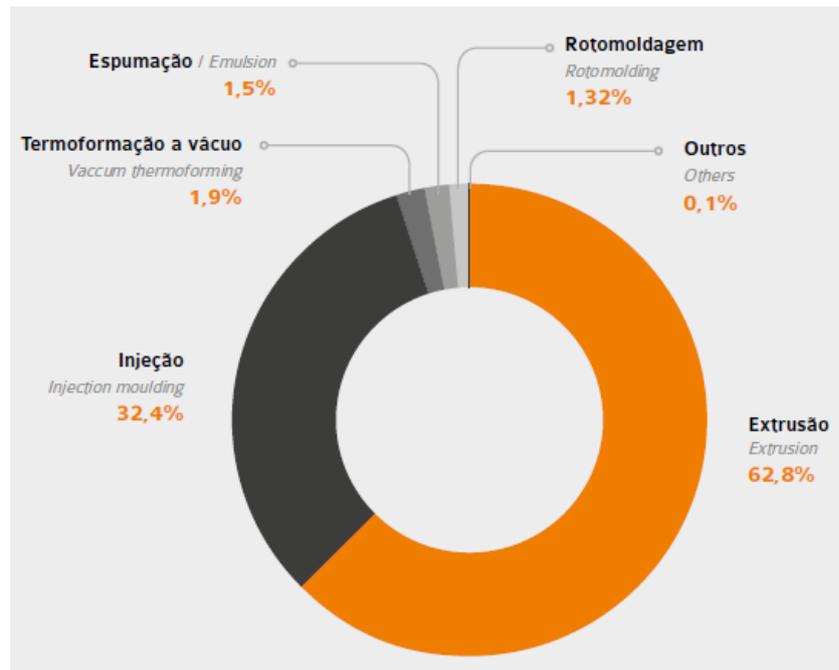
As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são fixadas durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditados durante a síntese, embora o processamento possa causar mudanças de propriedades relativas à mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização. As regiões semi-cristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as propriedades mecânicas. Processos de recristalização à temperaturas acima de 80°C influenciam a temperatura de deflexão térmica (Heat Deflection Temperature - HDT), a resistência ao impacto, densidade e módulo. [25]

O grau de cristalinidade de um polímero irá depender da massa molar, da estrutura da cadeia e do tratamento físico ao qual foi submetido. Quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, a rigidez, a resistência mecânica, térmica e a solventes. Já as regiões amorfas contribuem para o aumento da elasticidade, maciez e flexibilidade. [37]

### **3.5 O Processamento de Termoplásticos**

Na moldagem de termoplásticos, vários tipos de processos têm sido utilizados no setor de transformação de plásticos, sendo os mais populares os de extrusão e injeção, conforme demonstra a Figura 10.

. Outros processos também muito utilizados são o sopro, a termoformagem e a rotomoldagem [10].

**Figura 10.** Processos produtivos utilizados na transformação de termoplásticos

Fonte: ABIPLAST, 2016 [10]

### 3.5.1 Injeção

O processamento de moldagem por injeção é considerado um dos mais versáteis e modernos no campo da transformação e processamento de polímeros. A velocidade com que os avanços tecnológicos ocorrem nessa área surpreendem até mesmo os estudiosos envolvidos [21].

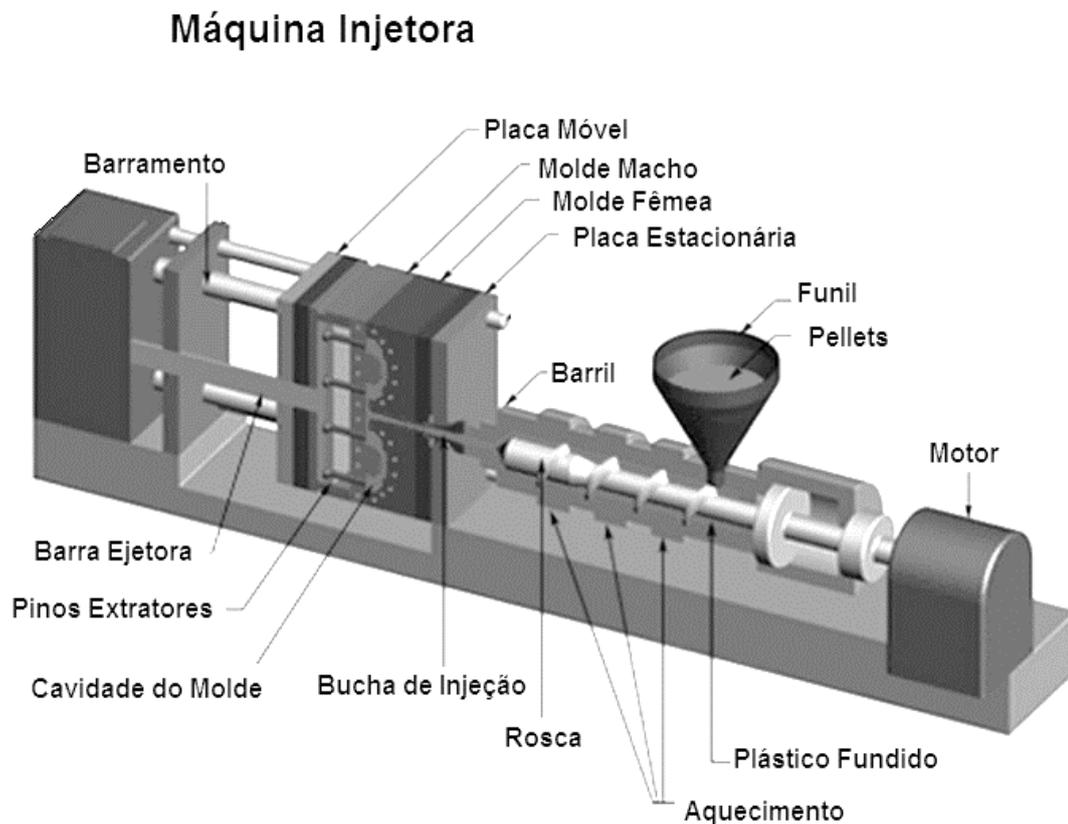
No processo de injeção a matéria-prima normalmente na forma de grânulos é depositada no funil de alimentação da máquina injetora onde é direcionado para dentro de um cilindro que contém um parafuso plastificador (também chamado rosca recíproca) que a transporta, promovendo seu cisalhamento, plastificação e homogeneização, culminando na fusão completa do material [21,39].

O material percorre o cilindro por meio do parafuso plastificador até sua outra extremidade, onde se encontra o bico de injeção. À medida que a rosca gira ela deposita o material plastificado à sua frente e também se move para trás, pois precisa criar espaço para o polímero que ela mesma fundiu e homogeneizou. Completada a dosagem do material o parafuso plastificador avança atuando como um pistão e injeta o material fundido dentro do molde fechado e vazio, ocupando sua cavidade [21, 39].

Decorridos alguns segundos, o molde se abre e libera a peça já fria e pronta e um novo ciclo recomeça. É, portanto, um processo intermitente. O tempo de espera no molde dependerá basicamente da espessura de parede e da eficiência do resfriamento efetuado, bem como da velocidade da injetora [53]. Esse processo permite a obtenção de produtos com detalhes específicos (roscas, furos, encaixes) com boa precisão dimensional [10].

A máquina injetora é composta basicamente por um funil de alimentação que entrega o material sólido ao cilindro revestido por mantas elétricas que o aquecem e transferem calor à massa fundida, um cilindro que comporta em seu interior uma rosca recíproca que transporta, funde, homogeneiza e injeta o material fundido dentro do molde. Um molde dá forma à massa fundida injetada a alta pressão e com velocidade controlada em seu interior, ele também é responsável pelo resfriamento e extração da peça moldada [21]. A Figura 11 ilustra a máquina injetora e suas principais partes.

**Figura 11.** A máquina injetora e suas principais partes



Fonte: Adaptado de Custompartnet, 2014 [40]

Algumas vantagens da moldagem por injeção que podemos citar são:

- A produção em alta escala que leva a redução de custos;
- A possibilidade de grande automatização do processo;
- As peças produzidas requerem pouco ou nenhum acabamento;
- Possibilidade de diferentes acabamentos superficiais e cores;
- Possibilita a moldagem de geometrias complexas;
- Possibilita utilização de insertos metálicos, se necessário;
- Baixa perda de matéria-prima;
- Boa precisão dimensional;

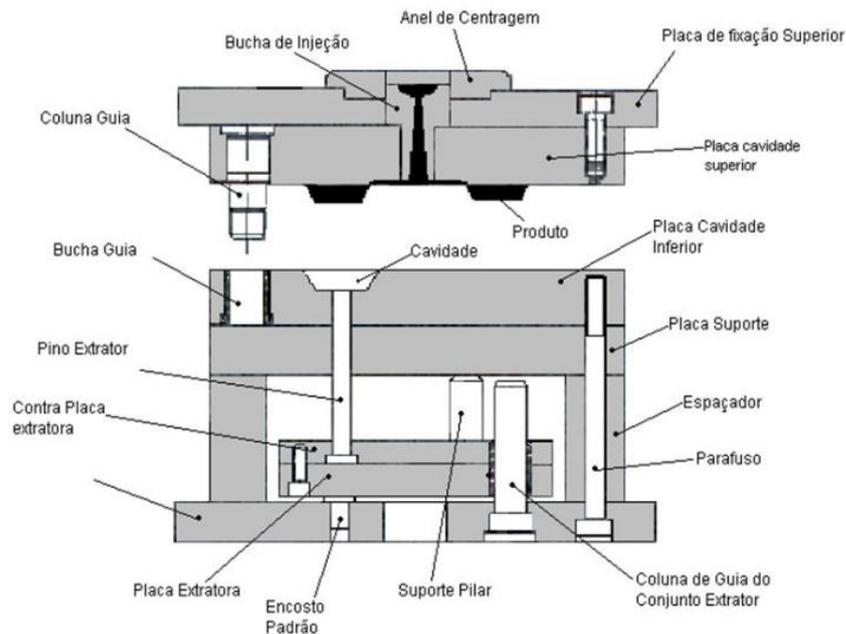
Como desvantagens, podemos citar:

- Margens de lucro estreitas devido à alta competitividade;
- Custo elevado do maquinário e periféricos;
- Custo elevado do ferramental;
- Falta de conhecimento do processo interfere na qualidade dos produtos; [40].

### **3.5.1.1 Molde**

O molde de uma injetora é a ferramenta que proporciona o formato final de um produto moldado. Esta ferramenta geralmente é composta da montagem de várias partes individuais que devem ser produzidos com materiais específicos conforme a função deste componente. [41]

Seu projeto deve ser realizado minuciosamente, em especial nas cavidades onde o produto é formado. Para isso existem vários cálculos técnicos e softwares de simulação para garantir o fluxo correto do material, sua conformação, refrigeração e extração. Assim a qualidade das peças injetadas pode ser garantida. [41] A Figura 12 mostra um molde de injeção e seus principais componentes.

**Figura 12.** Molde de injeção e suas principais partes

Fonte: Adaptado de Barbosa, 2016 [42]

Os principais componentes do molde são as cavidades o sistema de extração e o sistema de refrigeração. As cavidades dão forma ao produto moldado, para isso seu projeto leva em consideração o tipo de material a ser injetado para prever possíveis contrações e relaxações de tensões residuais advindas da injeção. [41,42,43]

O sistema de extração, composto pelos pinos extratores, placa e contra placa extratora tem objetivo de promover a retirada da peça das cavidades, os pinos extratores devem ser posicionados estrategicamente para não danificar as peças durante a extração. [41,42,43]

O sistema de refrigeração tem papel importante no que diz respeito a problemas de injeção ligados ao empenamento (erro de planeza, discutido neste trabalho), uma vez que ele deve ser dimensionado para promover a troca térmica de maneira uniforme e constante entre o molde e a peça moldada. [41,42,43]

Alguns componentes tem função secundária importante também, como as colunas e buchas guias, as placas de fixação e o anel de centragem. Todos estes componentes possuem função de posicionamento da ferramenta, indispensáveis para a moldagem correta dos produtos pelo processo de injeção. [41,42,43]

### 3.6 Controle de Qualidade

A qualidade, inicialmente parece ser fácil de ser definida, porém existem pontos de vista diferentes sobre este conceito, assim existem várias definições dependendo do enfoque dado, os principais conceitos estão relacionados por enfoque e por autor na Tabela 3.

**Tabela 3.** Conceitos de Qualidade

Enfoque	Autor	Conceito de Qualidade
Cliente	Juran	A qualidade consiste nas características do produto que vão ao encontro das necessidades dos clientes e, dessa forma proporcionam a satisfação em relação ao produto.
	Deming	A qualidade é a perseguição às necessidades dos clientes e homogeneidade dos resultados do processo. A qualidade deve visar às necessidades do usuário, presentes e futuras.
	Feigenbaum	Qualidade é a combinação de características de produto e serviços referentes a <i>marketing</i> , engenharia, fabricação e manutenção, através das quais o produto ou serviço em uso, corresponderão às expectativas do cliente.
Conformidade	Crosby	Qualidade quer dizer conformidade com as exigências, ou seja, cumprimento dos requisitos.
Produto	Abbott	As diferenças de qualidade correspondem a diferenças na quantidade de atributos desejadas em um produto ou serviço.

Fonte: Adaptado de MIGUEL, P. A. C, 2001 [44]

#### 3.6.1 Tolerâncias

As tolerâncias podem ser entendidas como a variabilidade permissível ou admissível de alguma característica. Existem 3 grandes tipos de tolerâncias: as dimensionais, as geométricas e as de acabamento superficial ou rugosidade. [45]

Cada qual controla a conformidade acerca de uma característica, por exemplo, as tolerâncias dimensionais dizem respeito a variação permissível da dimensão dos elementos, enquanto as tolerâncias de rugosidade representam a variação permissível do acabamento superficial das superfícies. [45]

### 3.6.1.1 Tolerâncias Geométricas

A variabilidade dimensional e geométrica é inerente ao processo e vários fatores podem influenciar nesta variabilidade. Pode-se citar máquinas, materiais, ferramentas, método, mão de obra, meio ambiente e medição. [45]

Para produzir fisicamente um produto ou peça deve-se desenvolver a especificação de maneira que uma linguagem adequada de informações transmita todas as restrições, metas e assim como em qualquer processo de fabricação, falhas “aceitáveis” para a concepção produto. Essa linguagem toma forma para as especificações de tolerâncias lineares e tolerâncias geométricas (GD&T/GPS) e são expressas nos desenhos de engenharia. [46]

Para garantir a conformidade e melhorar os índices de qualidade e aceitação de produtos podemos usar o GD&T, sigla em inglês para Dimensionamento Geométrico e “Toleranciamento”, que é uma linguagem de desenho que utiliza símbolos geométricos para expressar os requisitos funcionais do produto em termos de projeto de peças, ou seja, o chamado desenho geométrico é um claro desdobramento dos requisitos de aplicação do produto a partir do projeto. [47]

Stanley Parker, engenheiro naval da marinha britânica durante a Segunda Guerra Mundial, reconhecido como criador do sistema de GD&T, percebeu que conseguia montar peças reprovadas pela inspeção. No caso em que ele estava envolvido, ele percebeu que a inspeção estava sendo realizada exatamente conforme o desenho. O que estava errado era o conceito de peça boa e o conceito de peça ruim pelo sistema tradicional cartesiano (CD&T – Classical Dimensioning & Tolerancing). [47]

Segundo a ISO 1101:2012 e a ASME Y14.5:2009 existem várias tolerâncias dimensionais e geométricas, a norma brasileira oficial equivalente à ISO 1101 é a ABNT NBR 6409:1997, a qual exemplifica regras de Tolerâncias Geométricas. A Figura 13 traz a nomenclatura e simbologia usada pela ASME Y14.5:2009, que é a norma mais utilizada nas grandes montadoras de automóveis. [48]

**Figura 13.** Simbologia e nomenclatura de tolerâncias geométricas

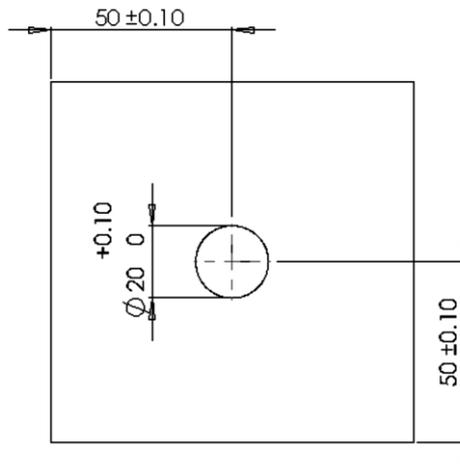
Aplicação	Tipo de Tolerância	Nome	Símbolo
Elementos Isolados	Forma	Retitude	—
		Planeza	
		Circularidade	
		Cilindricidade	
Elementos Isolados ou Associados	Perfil	Perfil de uma linha	
		Perfil de uma superfície	
Elementos Associados	Orientação	Inclinação	
		Perpendicularidade	
		Paralelismo	
	Posição	Posição**	
		Concentricidade	
		Simetria	
	Batimento	Batimento Circular	
Batimento Total			

\* Setas podem ser preenchidas ou não \*\* Pode ser associado ou isolado

Fonte: Adaptado de ASME Y 14.5, 2009 [48]

Wandeck e Sousa (2008) citam fatos temporais que auxiliaram para uma grande evolução do desenho de projetos mecânicos. A primeira impactante ocorreu em 1637 com o livro “Geometrie” do filósofo e cientista René Descartes, o qual introduziu o conceito de coordenadas retangulares, estabelecendo conceitos utilizados na especificação de produtos e nos desenhos técnicos, permanecendo por muitos anos a cotagem de desenhos como puramente resultado de dimensões lineares e cartesianas. [46]

Este tipo de cotagem pode ser observado na Figura 14.

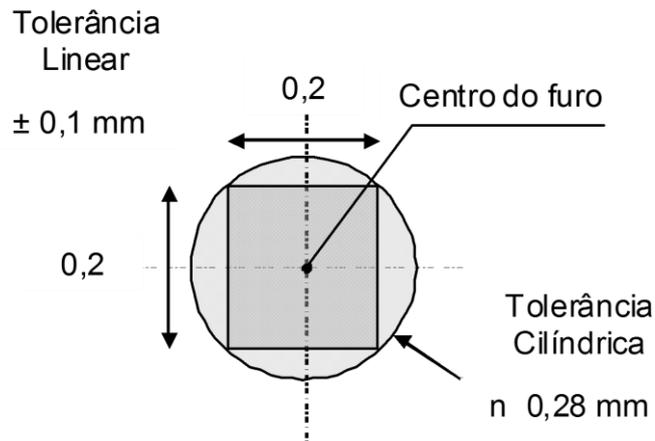
**Figura 14. Cotagem Cartesiana**

Fonte: Adaptado de WANDECK e SOUZA, 2008 [49]

Percebe-se, assim, que quando se tolera a posição de um furo, por exemplo, pelo método linear (cartesiano), limita-se e perde-se uma vasta possibilidade de valores que podem ocorrer devido a combinações de desvio nas coordenadas cartesianas e que estariam fora do especificado, as quais possivelmente não estariam fora da especificação cilíndrica testada e aprovada em diversas peças por meio de testes funcionais e de montagem. O percentual de perda de possíveis valores é calculado pela diferença entre as áreas do quadrado e do círculo de mesma diagonal. [49]

A cotagem geométrica pode ser observada na Figura 15.

**Figura 15. Cotagem Geométrica**



Aumento de 57% na área da zona de tolerância

Fonte: Adaptado de WANDECK e SOUZA, 2008 [49]

Com a percepção da limitação do sistema de tolerâncias convencional ficou evidente a necessidade do desenvolvimento de uma nova metodologia de especificação dos produtos, que possuísse uma abrangência mais completa do que mostrar somente as variações dimensionais permitidas e que possibilitasse que a partir da expressão da função primária do produto e do relacionamento funcional entre os elementos geométricos das peças (Orientação, Forma, Posição, Batimento), se chegar a uma descrição clara, única e aceitável em âmbito mundial para estes elementos. Assim surgiu o método de cotagem geométrica ou GD&T – Geometric Dimensioning and Tolerancing. [46]

### 3.6.2 Controle de Qualidade de produtos moldados por injeção

Todo projeto de um componente ou peça, requer, para a sua viabilização, um vasto conhecimento das características, propriedades e comportamento dos materiais. Os ensaios objetivam prever o comportamento do material em condições de trabalho. [50,51]

Assim existem várias especificações que podem ser realizadas para garantir que o material tenha o comportamento esperado. Estes ensaios podem ser realizados ou especificados tanto na etapa de projeto como de manufatura para garantir que o produto tenha comportamento condizente com o esperado. [20,51]

Os ensaios dividem-se de acordo com as características que podem ser avaliadas: são comuns ensaios mecânicos, reológicos, morfológicos, térmicos, entre outros para garantir a conformidade e a qualidade dos produtos e que serão discutidos no decorrer do trabalho.

### **3.7 Parâmetros de Injeção**

Existem diversos parâmetros de controle do processo de injeção, as variáveis de controle do processo alteram as características da matéria prima, como: orientação e relaxação molecular, morfologia, nível de compactação das regiões amorfas, nível de tensões residuais e estrutura química. [52,53]

Cada etapa de um processo de transformação é controlada por um conjunto de variáveis ou parâmetros de processo. São estas variáveis que garantem a qualidade e repetibilidade das propriedades externas como: dimensões, massa, propriedades mecânicas, propriedades óticas, propriedades elétricas, propriedades de barreira e acabamento superficial. Pode-se dizer que o processo de injeção é definido por quatro macrovariáveis que são:

- **Temperatura de Massa:** é a temperatura do polímero em si, não a temperatura que marca o termopar, porém usa-se essa como referência. Esta temperatura precisa ser consistente e homogênea, sendo ela mais influenciada pela tensão de cisalhamento.
- **Taxa de Resfriamento:** é a velocidade de perda de calor do material. Influencia diretamente no tamanho dos cristais e ou no grau de cristalinidade, ocasionando efeitos nas propriedades dimensionais, mecânicas e óticas do moldado, além de restringir o tempo de ciclo.
- **Pressão na Cavidade:** é a pressão do material no interior da cavidade. Variável que controla a quantidade de material que entra na cavidade e, conseqüentemente, a massa e a precisão dimensional das peças, além de influir nas tensões residuais e no empenamento.
- **Velocidade de Escoamento:** é a velocidade com a qual o material flui pela cavidade durante o preenchimento. Variável que influencia na taxa de cisalhamento tendo efeitos na temperatura da massa, na orientação molecular, na degradação e nas tensões residuais. A viscosidade do polímero diminui dramaticamente com o incremento na taxa de injeção. Altas

velocidades de injeção elevam a temperatura do material da frente de fluxo em relação ao que está na entrada na cavidade. [53]

Como citado anteriormente, esses parâmetros influenciam a cristalinidade do material, sendo que as condições de crescimento para a cristalinidade ideal raramente existem na prática sobre as circunstâncias do processo de injeção.

Isso ocorre, em partes, devido ao rápido resfriamento da superfície da peça devido ao contato com as paredes do molde que possuem baixa temperatura e causam um resfriamento rápido nas regiões que ficam em contato com esta parede e para evitar isto, seria necessária alta temperatura do molde, ocasionando baixos níveis de produtividade. [54]

Sabe-se que o tamanho dos esferulitos aumenta com a distância da superfície, devido à baixa taxa de resfriamento em direção ao interior da peça.

Outro fator relevante do mecanismo de cristalização é que devido à alta densidade de empacotamento nas regiões cristalinas, as ligações intermoleculares aumentam e isso se manifesta em um nível macroscópico, através de uma alta força e módulo de elasticidade, mas baixa deformabilidade. O empacotamento denso e ordenado das moléculas ocasiona aumento na densidade, o qual, por sua vez, causa um alto processo de contração.

Desta forma, o processo de contração devido à cristalização inicia a partir do centro dos esferulitos, então altas tensões de tração surgem nos contornos dos esferulitos. Como resultado, pontos fracos são formados na estrutura. Para evitar estes efeitos, esforços são realizados para obter a estrutura de esferulitos mais fina possível. Isto é realizado na prática adicionando agentes para aumentar a nucleação do material polimérico. Estes elevam a temperatura de cristalização para que a cristalização do fundido inicie mais cedo na refrigeração, resultando em um largo número de pequenos esferulitos. [54]

O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas pode ter uma influência bastante significativa sobre as propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos, pois quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de utilização. Em contrapartida, quanto mais elevado o

grau de cristalinidade, mais reduzidas serão as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, claridade óptica, etc. [55]

### **3.8 Defeitos em peças Injetadas**

A injeção de polímeros é influenciada por muitas variáveis, que podem estar, ou não, sob controle do operador. Estas variáveis podem gerar problemas de injeção.

Maraghi, R (1997) cita vários defeitos e causas em seu livro. Neste estudo cabe relatar que um dos principais problemas encontrados são os que dizem respeito ao empenamento das peças, pois alteram as características geométricas estudadas, além destes o mecanismo de cristalização e modificação de propriedades mecânicas também podem ser consequência de algumas características comuns estudadas em defeitos de peças injetadas. [21,52]

As principais causas estão na temperatura alta no molde, que pode gerar sobre-compactação, extração deficiente e rechupes e vazios, todos estes fatores contribuem para termos uma distorção da geometria ideal da peça. Em contrapartida temperaturas baixas no molde podem ocasionar baixa cristalinidade e altas tensões na peça. Por isso o ajuste dos parâmetros precisa ser bem estudado. [52]

Desta maneira, é percebido que fatores que influenciam na troca térmica entre molde e peça devem ser observados, uma vez que no núcleo do fundido vai ter uma temperatura diferente da periferia o que pode gerar essa diferença de propriedades que ocasiona empenamentos, cristalização incompleta e perda de propriedades mecânicas. [21,52]

Outra causa que é avaliada nesta pesquisa é a temperatura de processamento que quando é elevada, proporciona compactação excessiva, extração deficiente, rechupes e degradação térmica enquanto temperaturas baixas de processamento podem gerar peças não compactadas, cristalização incompleta, contração da peça (inclusive pós-moldagem), alto nível de tensões residuais além de perda de propriedades mecânicas que também são avaliadas neste estudo. Já as velocidades de injeção podem ocasionar degradação térmica, baixa viscosidade e marcas de queima quando forem muito altas. Velocidades baixas, em contrapartida, podem resultar em peças incompletas, acabamento superficial ruim e peças sem

compactação advinda do recalque, assim uma injeção mais rápida também tende a apresentar os mesmos problemas de uma temperatura mais alta uma vez que o efeito de dissipação viscosa ocorre aumentando gradativamente a temperatura, em especial em seções finas, comuns em molde de injeção. [52]

## 4 EXPERIMENTAL

No presente capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e realização dessa pesquisa.

### 4.1 Materiais

A matéria-prima utilizada foi o PP H 103 da Braskem, uma resina de polipropileno de alto índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção. Este produto apresenta excelente processabilidade e bom balanço rigidez/impacto. Possui Índice de Fluidez de 40 g/10min, a 230°C com 2,16 kg, conforme ASTM D1238. Advindo de doações da Braskem S.A. para o Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSul) – Campus Sapucaia do Sul.

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foram formados dois grupos de amostras, “A” e “B”, sendo “A” o grupo injetado a uma temperatura média de 190°C e “B” o grupo injetado a uma temperatura média de 230°C, essas temperaturas foram selecionadas por se tratarem de temperaturas abaixo e acima do indicado pelo fornecedor do material, tornando possível verificar a influência desse parâmetro nas propriedades e características avaliadas.

Foram injetadas 30 peças com três velocidades de injeções distintas, chamadas aqui de famílias, sendo uma velocidade baixa (20 mm/s), outra média (52 mm/s) e uma última alta (100 mm/s), totalizando 90 peças por amostra, pois estas três velocidades abrangem toda a possibilidade de variação desse parâmetro na máquina utilizada, possibilitando a avaliação da influência desse parâmetro nas propriedades e características avaliadas. As famílias ficam identificadas pelos números “1”, “2” e “3”. Entre cada mudança de parâmetro foram injetados 10 ciclos com o intuito de estabilizar o processo para cada condição proposta na pesquisa.

Para identificar as amostras nessa pesquisa, foram utilizadas siglas contendo a família e o grupo, respectivamente. Assim, por exemplo, a amostra “1A” é a peça injetada a 190°C na velocidade de 20 mm/s. A Tabela 4 demonstra a composição de todos os grupos e famílias.

**Tabela 4.** Composição dos grupos e famílias

	<b>GRUPO A</b>	<b>GRUPO B</b>
<b>1</b>	190°C – 20 mm/s	230°C – 20 mm/s
<b>2</b>	190°C – 52 mm/s	230°C – 52 mm/s
<b>3</b>	190°C – 100 mm/s	230°C – 100 mm/s

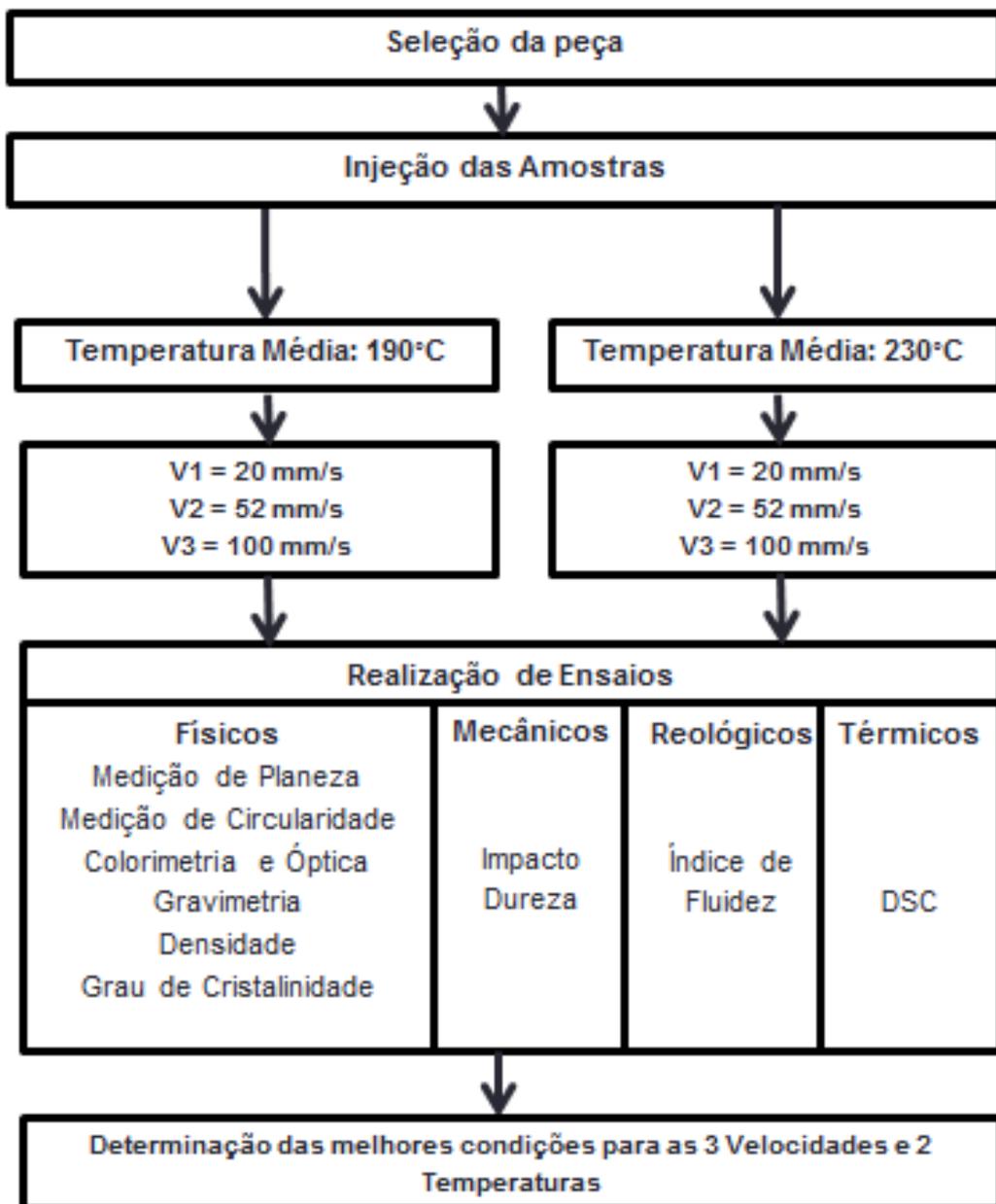
Fonte: Autor

## 4.2 Metodologia

Esse item aborda as técnicas utilizadas para a obtenção e preparação das amostras e ensaios de caracterização utilizados no desenvolvimento e realização da **pesquisa**.

A Figura 16 apresenta um fluxograma que resume as etapas de preparação de amostras e ensaios realizados.

**Figura 16.** Fluxograma resumido dos procedimentos adotados para a realização desta pesquisa



Fonte: Autor

#### 4.2.1 Seleção da peça

A seleção da peça se baseou inicialmente nas características geométricas passíveis de medição conforme a norma ASME Y14.5:2009, assim, buscou-se uma peça que tivesse uma superfície plana e outra cilíndrica, para realizar a medição das tolerâncias geométricas de forma de planeza e de circularidade. A Figura 17 mostra a peça selecionada.

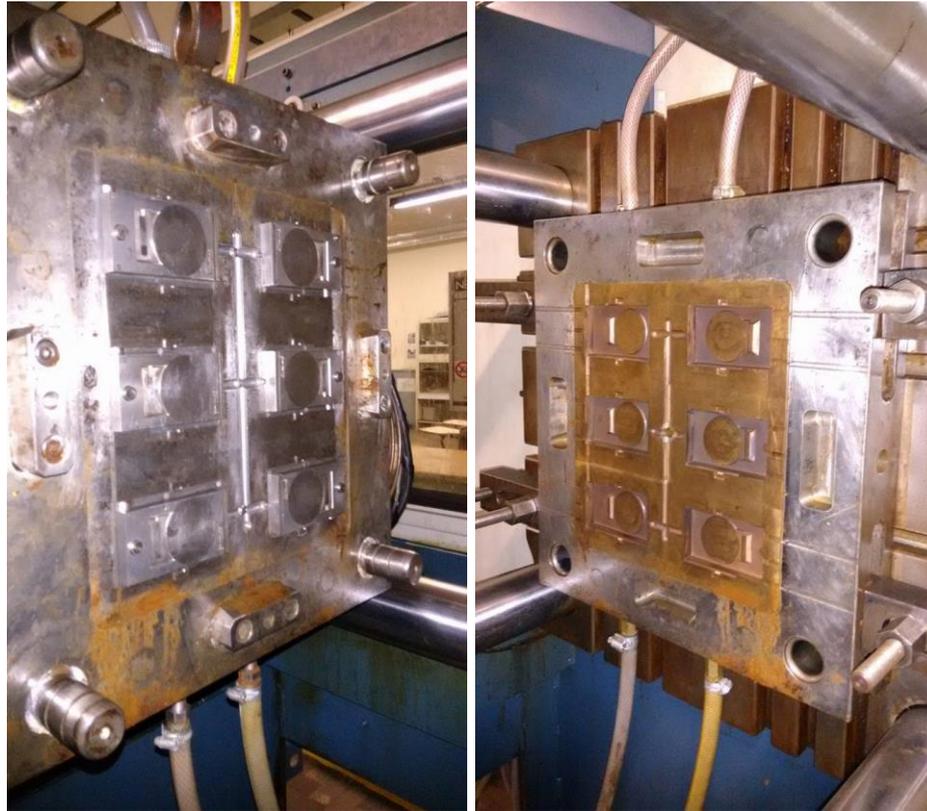
**Figura 17.** Peça utilizada no estudo



Fonte: Autor

Esta peça possui ainda regiões planas e uniformes para análise de colorimetria, e regiões com espessura constante das quais foram cortados os corpos de prova para os ensaios mecânicos de dureza e impacto, conforme as normas que regem estes ensaios. Os pontos pretos observados na Figura 17 representam o local de medição das características geométricas.

O molde que produz a peça utilizada neste estudo pode ser observado na Figura 18.

**Figura 18.** Molde utilizado no estudo

Fonte: Autor

#### 4.2.2 Injeção das amostras

As peças foram injetadas na injetora ROMI PRIMAX 150 do IFSul – Campus Sapucaia do Sul no dia 19 de Abril de 2016. Inicialmente foram injetadas as amostras do Grupo “A”, nas três velocidades e posteriormente do Grupo “B” nas mesmas velocidades, conforme observado na Tabela 4. Este critério de injeção foi adotado devido a maior facilidade em aumentar a temperatura do que diminuí-la no decorrer do processo.

Alguns parâmetros se mantiveram constantes para que fosse possível observar somente a influência da variação dos parâmetros estudados (velocidade de injeção e temperatura de processamento). Os parâmetros constantes da pesquisa são a dosagem em 80 mm e o tempo de resfriamento em 10 segundos, a temperatura no molde variou de 25,2°C a 26,8°C. A temperatura do cilindro foi programada conforme indicação do fornecedor do material sendo da zona 5 para o bico apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Temperaturas de processamento das amostras

	<b>GRUPO A (°C)</b>	<b>GRUPO B (°C)</b>
<b>Bico</b>	190	230
<b>Zona 2</b>	200	240
<b>Zona 3</b>	200	240
<b>Zona 4</b>	190	230
<b>Zona 5</b>	180	210

Fonte: Autor

A temperatura do molde se manteve constante entre as placas para garantir a comparabilidade do estudo. Assim, a temperatura foi controlada, ficando em torno de 26°C, conforme a indicação do fornecedor.

A injetora utilizada pode ser visualizada na Figura 19.

**Figura 19.** Injetora ROMI Primax 150

Fonte: Autor

#### 4.2.3 Planejamento dos Ensaios para caracterização das amostras

Com as amostras preparadas iniciou-se a separação, identificação e o encaminhamento para execução de cada um dos ensaios selecionados para o desenvolvimento e realização dessa pesquisa. A Tabela 6 resume os ensaios pré-definidos, os quais objetivam a caracterização do material.

**Tabela 6.** Resumo de ensaios planejados para caracterização do material

<i>Tipo de Ensaio</i>	<i>Método</i>
	ASME Y14.5: 2009 - Dimensioning and Tolerancing, Engineering Drawing and Related Documentation Practices [48]
<b><i>Físicos e Morfológicos</i></b>	ABPE/M001-98 Plásticos – Determinação da densidade de plásticos por deslocamento [56] baseado na ASTM D792 - 13 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement [57]
	ASTM D2244 – 14 Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates [58]
<b><i>Mecânicos</i></b>	ASTM D256-00 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics [59]
	ASTM D2240-05 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness [60]
<b><i>Reológicos</i></b>	ASTM D1238-13 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer [61]
<b><i>Térmicos</i></b>	ASTM D3418 – 12 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry [62]

Fonte: Autor

### 4.3 Caracterização

As técnicas de caracterização que foram aplicadas nas amostras formuladas a partir da injeção em temperaturas e velocidades diferentes possibilitaram a obtenção de dados que quando comparados permitiram a obtenção da melhor condição de injeção para atender as necessidades de projeto da peça em questão.

#### 4.3.1 Caracterização das Amostras

Para caracterização das amostras foram realizados ensaios físicos (densidade, cor e gravimetria), mecânicos (impacto e dureza), reológicos (MFI) e térmicos (DSC). Os detalhes e procedimentos adotados em cada ensaio são descritos a seguir.

#### 4.3.1.1 Ensaios Físicos e Morfológicos

Os ensaios físicos realizados nessa pesquisa foram medições dimensionais e geométricas, densidade, ensaios colorimétricos e ópticos, morfológicos e gravimétricos que objetivam verificar qual a influência real dos parâmetros de velocidade de injeção e temperatura de processamento na conformidade das peças moldadas por injeção.

##### 4.3.1.1.1 Análise Dimensional e Geométrica

As medições foram realizadas na Máquina de Medir por Coordenadas Mitutoyo Beyond 710 CNC com o software GEOPAK Win no Instituto SENAI de Inovação – Soluções Integradas em Metalmeccânica (ISI-SIM). Para o correto posicionamento da peça e garantia de repetibilidade de medições foi desenvolvido um método de fixação da peça que pode ser observado na Figura 20.

**Figura 20.** Sistema de fixação da peça



Fonte: Autor

A peça foi medida por meio de referência por alinhamento espacial conforme determina a norma ASME Y 14.5:2009.

O método utilizado foi o nivelamento através do plano superior da peça, o alinhamento de eixo pela lateral do dispositivo de fixação e a origem pela lateral da peça posicionada paralelamente a esquerda do eixo de alinhamento. Este método

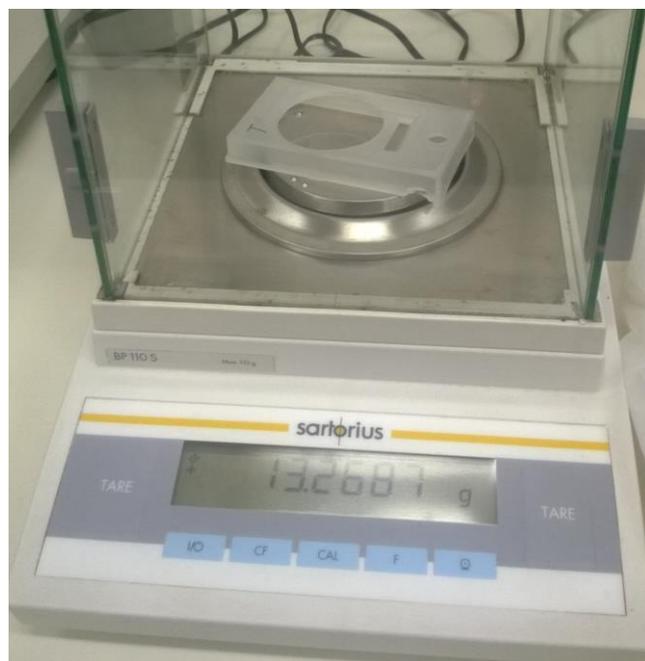
conhecido pelo software de medição como “plano-linha-linha” proporciona a referência (conhecida por “zero-peça”) para a medição automática dos elementos, diminuindo o erro causado pelo fator humano na medição.

Para medição do plano no qual foi analisada a planeza da peça associado também ao seu empenamento, foram utilizados 10 pontos tridimensionais com o objetivo de abranger a maior área possível para avaliação. Para medição do círculo, no qual foi analisada a circularidade, foram utilizados 8 pontos tridimensionais com o objetivo de abranger uma área consideradas compatível com o diâmetro analisado para as 30 peças de cada grupo de amostras.

#### **4.3.1.1.2 Gravimetria**

Para a avaliação da massa das peças foi utilizada uma balança analítica de precisão, da marca Sartorius, Modelo BP 110 S com 0,0001 g de resolução. A balança pertence ao Instituto Federal Sul-rio-grandese (IFSul) campus Sapucaia do Sul e pode ser observada na Figura 21. Foram pesadas todas as 30 peças de cada amostra com objetivo de reduzir os erros de amostragem.

**Figura 21.** Balança Analítica de Precisão



Fonte: Autor

#### **4.3.1.1.3 Densidade**

A determinação da densidade pelo método de Arquimedes, baseado na ASTM D792 - 13 [48] envolve unicamente medidas de massa, desse modo, a densidade pode ser determinada de forma precisa e exata, empregando-se para isso, uma balança analítica e um conjunto de aparatos e equipamentos [49].

Para a realização do ensaio de densidade com intuito de caracterizar as amostras selecionadas foram preparados corpos de prova, retirados da peça injetada com auxílio de uma serra manual e um estilete.

Foram utilizados 3 corpos de prova para cada família, selecionados aleatoriamente, com aproximadamente 4 gramas cada um, totalizando 18 corpos de prova. O teste foi realizado em triplicata pelo método abpe/M001 baseado na ASTM D792 – 13 no Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para realização do ensaio foi utilizada uma balança analítica eletrônica marca Marte modelo YA220 com 0,0001 g de resolução e os aparatos e equipamentos necessários para realização do ensaio como Becker, termômetro, suporte de imersão, recipiente de imersão e líquido de imersão [56, 57].

O ensaio foi realizado com banho de imersão em álcool etílico 96 a 23°C. Na Figura 22, visualizamos a balança eletrônica e os aparatos e equipamentos utilizados para realização do teste.

**Figura 22.** Aparato para realização do ensaio para determinação da densidade das amostras



Fonte: Pereira, 2014 [11]

A densidade do material foi determinada pela Equação 1:

$$\rho = \frac{a}{(a + w - b)} \times 0,8419$$

**Equação 1.** Cálculo da densidade

Onde:

“ $\rho$ ” é a massa específica do material em  $\text{g/cm}^3$ ;

“ $a$ ” é a massa do corpo de prova no ar;

“ $b$ ” é a massa aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool;

“ $w$ ” é a massa do arame parcialmente imerso no álcool;

“0,8419” é a massa específica do álcool 96 à 23°C

#### 4.3.1.1.4 Grau de Cristalinidade

A densidade no polipropileno pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade [62]. O grau de cristalinidade foi calculado, em função da densidade obtida, com aplicação da Equação 2 [64,65,66].

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \times \left( \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \times 100$$

**Equação 2.** Determinação do grau de cristalinidade em função da densidade

Onde:

X<sub>c</sub> é o % de cristalinidade do polímero

ρ é densidade da amostra

ρ<sub>a</sub> é a densidade do polímero totalmente amorfo

ρ<sub>c</sub> é a densidade do polímero perfeitamente cristalino

Os valores de ρ<sub>a</sub> e ρ<sub>c</sub> podem ser medidos por métodos experimentais, no entanto, a cristalização não pode ser prevista com facilidade para polímeros com estrutura simples, mesmo que altas taxas de resfriamento sejam aplicadas, nesse caso, é possível fazer uso de valores teóricos [20].

Para aplicação da Equação 2 foram considerados como valores atribuídos à densidades teóricas, para o polipropileno 100% amorfo (ρ<sub>a</sub>) 0,850 g/cm<sup>3</sup> [64] e 0,950 g/cm<sup>3</sup> [20,64] para o polipropileno 100% cristalino (ρ<sub>c</sub>), visto que a determinação dos valores para o polímero 100% amorfo e 100% cristalino é uma dificuldade que restringe, em muitos casos, o uso dessa técnica [64, 66]. Os valores utilizados para densidade das amostras (ρ) foram obtidos experimentalmente baseados na ASTM D792-13

#### **4.3.1.1.5 Ensaios Colorimétricos e Ópticos**

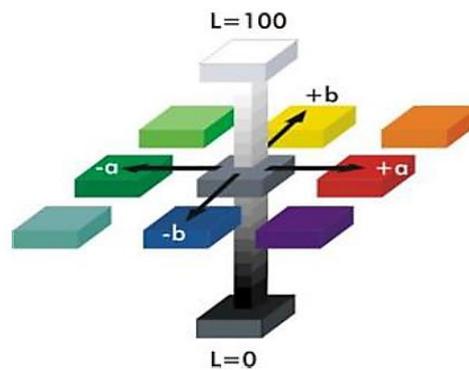
Nossos olhos são capazes de diferenciar até 10 milhões de tons, em contrapartida, não podemos lembrar-nos dos tons e, assim, a comparação torna-se algo difícil. Porém para muitas áreas na indústria, a cor é um requisito importante [68].

Desta maneira, as propriedades ópticas das amostras como cor e brilho foram avaliadas com auxílio do espectrofotômetro BYK – Gardner Spectro Guide modelo Sphere Golss, no LAPOL da UFRGS.

Foram submetidas ao ensaio três corpos de prova de cada amostra, selecionadas aleatoriamente, que foram ensaiadas em triplicata, totalizando 18 amostras.

A análise de brilho foi realizada com feixe de  $60^\circ$ , sobre o padrão branco com  $L=95,14$ ;  $a=-1,01$  e  $b=0,73$ , e opacidade sobre o padrão preto  $gloss\ G=95,1$  sendo  $a^*$ ,  $b^*$ , e  $L^*$  parâmetros do espaço cromático do CIE Lab que quantificam as alterações de cores. Os resultados obtidos são apresentados de acordo com o sistema de cor CIE Lab, formado por três eixos, conforme Tabela 7 e Figura 23.

**Figura 23.** Representação do espaço cromático CIE Lab



Fonte: BYK, 2015 [68]

**Tabela 7.** Identificação do sistema de cor utilizado pelo CIELAB

Eixo	Intervalo	Identificação
L*	0	Preto
	100	Branco
a*	-a	Verde
	+a	Vermelho
b*	-b	Azul
	+b	Amarelo

Fonte: Adaptado de BYK, 2015 [68]

O equipamento utilizado fornece os resultados como uma variação da cor em relação ao padrão, essa variação é representada por  $\Delta$ . A interpretação dos resultados é realizada conforme Tabela 8 e Equação 3.

**Tabela 8.** Interpretação de resultados em ensaio óptico e colorimétrico

Comparação	Interpretação
$\Delta a^* > 0$	a amostra é mais vermelha que o padrão
$\Delta a^* < 0$	a amostra é mais verde que o padrão
$\Delta b^* > 0$	a amostra é mais amarela que o padrão
$\Delta b^* < 0$	a amostra é mais azul que o padrão
$\Delta L^* = 0$	a amostra é preta
$\Delta L^* = 100$	a amostra é branca

Fonte: Adaptado de BKY, 2015 [68]

Como o ensaio foi realizado sob condições diferentes de processamento é necessário realizar a comparação entre as amostras.

Para que seja possível a comparação global entre as amostras é utilizada a Equação 3, capaz de calcular matematicamente a diferença de coloração a partir da magnitude da distância de dois pontos sendo cada um deles uma cor. Pitágoras definiu no plano que a distância entre dois pontos é a soma da raiz de seus quadrados, no espaço tridimensional vale o mesmo, assim,  $\Delta E$  é a raiz da soma das diferenças registradas em cada eixo. [39, 58]

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

**Equação 3.** Diferença total entre cores nos eixos L\*, a\* e b\*

Onde:

$\Delta E$  é a variação total de cor entre as amostras

$\Delta L$  é a variação total de cor entre as amostras no eixo L\*

$\Delta a$  é a variação total de cor entre as amostras no eixo a\*

$\Delta b$  é a variação total de cor entre as amostras no eixo b\*

Uma diferença de coloração  $\Delta E < 1$  não é perceptível ao olho humano e quando se obtém valores iguais ou inferiores a 10, podemos afirmar que as cores são semelhantes [39].

#### **4.3.1.2 Ensaio Mecânicos**

##### **4.3.1.2.1 Resistência ao Impacto**

Segundo a ASTM D256-06, essa técnica é aplicada para materiais termoplásticos com o intuito de determinar sua fragilidade por meio do impacto utilizando pêndulos do tipo martelo a fim de transformar energia potencial em energia cinética. Os resultados são relatados em termos de energia absorvida por unidade de largura da amostra e por unidade de área da secção transversal sob o entalhe [59].

Os ensaios de impacto foram realizados com base na norma ASTM D256-06 em equipamento da marca Ceast, modelo Impactor II, no LAPOL da UFRGS. Foram submetidos ao ensaio 7 corpos de prova de cada amostra, conforme a normas ASTM D256-06, utilizando martelo de 11J, o resultado obtido é a média de cada grupo.

##### **4.3.1.2.2 Dureza**

Segundo a ASTM D2240-05, esse método de ensaio baseia-se na penetração de um tipo específico de indentador que é forçado a penetrar no material sob

condições especificadas. A dureza do material está inversamente relacionada com a penetração e é dependente do módulo e o comportamento visco-elástico do material. Trata-se de um teste empírico destinado principalmente para fins de controle e comparação de amostras [60].

O ensaio de dureza foi realizado em equipamento Marca Woltest Sd 300, Shore D, baseado na norma ASTM D2240-05, no LAPOL da UFRGS.

Esse ensaio foi realizado em triplicata para cada uma das amostras que foram escolhidas aleatoriamente. Foram realizadas 10 medições em cada corpo de prova, sendo o resultado final definido pela média das médias de cada grupo.

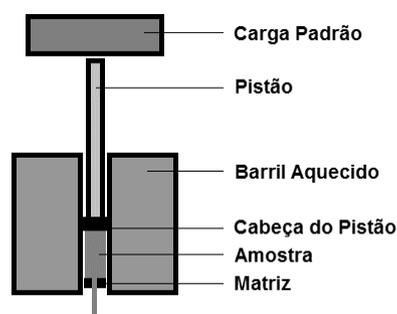
#### 4.3.1.3 Ensaios Reológicos

Nesta pesquisa foram realizados ensaios reológicos através do índice de fluidez.

##### 4.3.1.3.1 Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

O índice de fluidez representa a quantidade de massa, em gramas, de um polímero aquecido, que é capaz de escoar através de uma matriz com capilar calibrado, sob uma carga padronizada e constante em tempo padrão de 10 minutos. A Figura 24 representa a estrutura básica de um plastômetro utilizado nos ensaios para determinação do índice de fluidez.

**Figura 24.** Estrutura básica de um plastômetro



Fonte: PEREIRA, E. R, 2015 [11]

O valor do índice de fluidez é influenciado pelas propriedades físicas e de estrutura molecular do polímero (massa molar média, pela distribuição da massa

molar e pela presença de ramificações longas) e pelas condições de medição e realização do teste [57,61].

Esse ensaio foi baseado na norma ASTM D 1238, foi utilizado plastômetro Instron CEAST Division, Modular Melt Flow modelo 7026.000, com carga de 2,16kg, 230°C para todas as amostras e balança analítica eletrônica marca Marte modelo YA220, no LAPOL da UFRGS. Os ensaios foram realizados em triplicata com amostras selecionadas aleatoriamente. A Figura 25 apresenta o equipamento utilizado e as amostras. As amostras foram elaboradas através do corte manual de 2 peças injetadas, selecionadas aleatoriamente, para cada grupo e família totalizando a massa necessária para realizar o ensaio segundo a norma ASTM D 1238.

**Figura 25.** Equipamento e amostras coletadas no ensaio para determinação do índice de fluidez



Fonte: Autor

#### 4.3.1.4 Ensaios Térmicos

Segundo ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014), as análises térmicas, compreendem os estudos acerca das relações entre as propriedades de uma amostra e a sua temperatura quando a mesma é aquecida ou resfriada de forma controlada [69]. O calor retirado ou fornecido provoca mudanças em qualquer material, essas mudanças podem ser úteis e industrialmente importantes. O calor pode provocar queima ou deterioração e por isso é importante conhecer e compreender as mudanças térmicas e os limites de temperatura aos quais os materiais podem ser submetidos sem que haja comprometimento de suas propriedades [70].

As análises térmicas podem ser utilizadas tanto no controle da matéria-prima, quanto no produto acabado, possuindo potencial de emprego no desenvolvimento e na caracterização de novos produtos e avaliação dos processos produtivos. A técnica utilizada nessa pesquisa é o DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial [71].

#### 4.3.1.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC), objetiva registrar as temperaturas e o calor envolvido nas transições ocorridas na amostra ensaiada, quando a mesma é comparada a uma referência inerte.

O ensaio de DSC permite obter valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e das entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e de fusão ( $\Delta H_m$ ).

Para polímeros semicristalinos o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) pode ser calculado a partir do valor de  $\Delta H_m$  da amostra, e o valor teórico de  $\Delta H_m^\circ$  para o mesmo polímero, quando 100% cristalino, segundo a Equação 4 [72].

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100$$

**Equação 4.** Cálculo do Grau de Cristalinidade

Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem, respectivamente, ao processo de fusão e cristalização, enquanto mudanças graduais refletem transições do material como a transição vidro-borracha [73].

A partir da análise do termograma é possível identificar as temperaturas de transição vítrea (primeiro pico, endotérmico), cristalização (segundo pico, exotérmico) e temperatura de fusão (terceiro pico, endotérmico) [74].

Nesse estudo as análises térmicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas segundo ASTM D3418-12 em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC 6000 do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) campus Farroupilha.

Como recipientes padrão para amostras foram utilizados cadinhos de alumínio. Foi analisada uma amostra de cada parâmetro de aproximadamente 8 mg obtidas por meio do corte manual das peças injetadas.

A análise foi realizada através das etapas de primeiro aquecimento / resfriamento / segundo aquecimento com razão de aquecimento e de resfriamento de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (vazão de 20,0 mL/min), na faixa de 30° a 200 °C.

As condições de teste utilizadas nesse ensaio foram: primeiro aquecimento por 1 minuto a 30°C seguido de aquecimento de 30°C a 200°C com taxa de 20 °C/min, resfriamento de 200°C a 30°C com taxa de 20 °C/min, com o objetivo de determinar as temperaturas de cristalização obtidas a partir do pico de cristalização durante o resfriamento das amostras. Isotherma por 1 minuto a 30°C e segundo aquecimento de 30°C a 200°C com taxa de 20°C/min a fim de determinar a temperatura e entalpia de fusão ( $T_m$  e  $\Delta H_m$ ). Os valores de  $\Delta H_m$  foram obtidos a partir das áreas dos picos de fusão e  $T_m$  pelos picos de fusão das curvas das amostras.

O percentual de cristalinidade (%  $X_c$ ) foi calculado utilizando a Equação 4, onde,  $\Delta H_m$  representa a entalpia de fusão e  $\Delta H_m^\circ$  representa a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino, o valor de referência da entalpia de fusão das amostras de PP 100% cristalino ( $\Delta H_m^\circ$ ), foi obtido na literatura, considerado  $\Delta H_m^\circ 100\% = 209 \text{ J/g}$  [55].

## **5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados das propriedades físicas, mecânicas e reológicas das amostras de PP injetadas nas condições de processamento testadas.

### **5.1 Avaliação das Propriedades Físicas**

Nesse capítulo são apresentados os resultados dos testes físicos e realizados para estudo da densidade, propriedades colorimétricas e ópticas, morfológicas e gravimétricas das amostras de PP injetadas nas condições de processamento testadas. Para isso, foram realizadas análises comparativas entre as amostras obtidas com diferentes parâmetros de processamento por injeção.

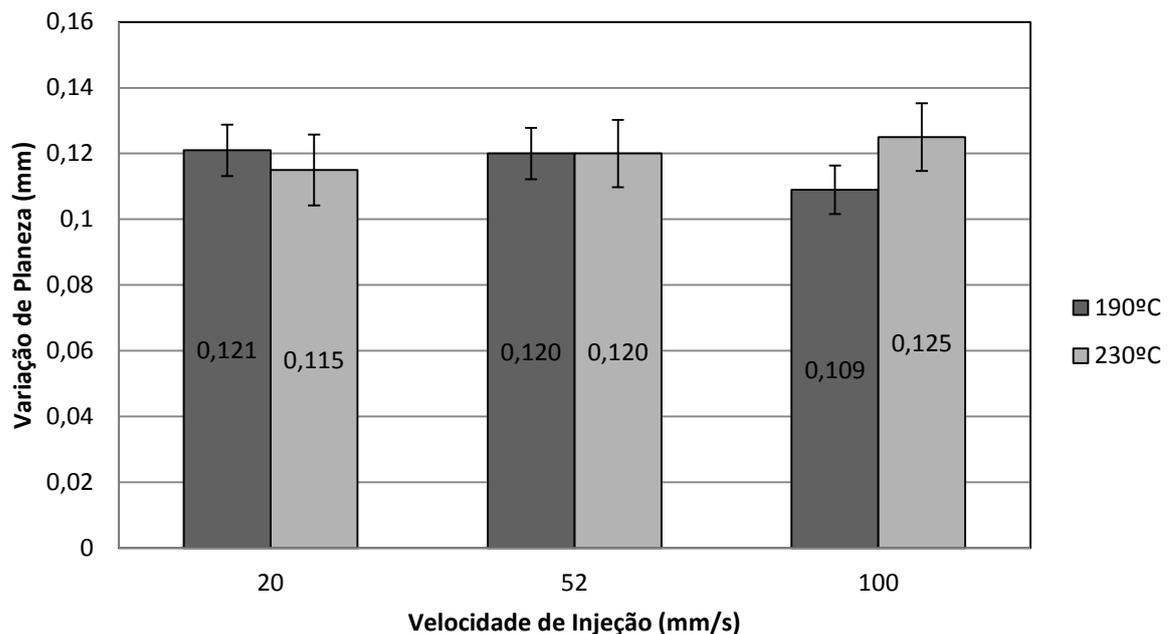
#### **5.1.1 Avaliação da Conformidade Geométrica**

As características de conformidade geométrica são uma tendência na indústria, em especial na automotiva, pois ela aumenta o índice de conformidade do produto e reduz retrabalhos e testes posteriores, bem como evita gerar documentações como desvios de qualidade. [75]

Para a medição das características geométricas a peça teve seus graus de liberdade travados pelo alinhamento espacial garantindo maior confiabilidade metrológica.

Os resultados da planeza das peças moldadas em função da variação das três velocidades de injeção para as amostras dos dois grupos, injetadas a 190°C e 230°C respectivamente, podem ser observados na Figura 26.

**Figura 26.** Variação da Planeza das peças moldadas a 190°C e 230°C em função da velocidade de injeção



Fonte: Autor

Observa-se que as amostras injetadas a 190°C apresentam uma redução da variação associada à planeza da peça, pois o aumento da velocidade de injeção provoca um preenchimento mais rápido, não permitindo muito tempo de troca térmica com as paredes do molde na etapa de refrigeração do processo. [21, 75]. Já nas amostras injetadas a 230°C pode-se verificar que o erro de planeza aumenta com o aumento da velocidade de injeção, podendo originar empenamento da peça.

Uma explicação para tal ocorrência é de que com a velocidade mais baixa e temperatura mais alta, o polímero tem o comportamento semelhante à da velocidade mais alta com a temperatura mais baixa. O fato de a velocidade ser mais alta provoca um acréscimo da taxa de cisalhamento que tende a aumentar a temperatura, assim quando o polímero está em uma temperatura de processamento mais elevada, como a de 230°C, não há tempo hábil para a refrigeração da peça durante o preenchimento, ocorrendo, assim o resfriamento pós-extração da peça e por isso a variação de planeza aumenta com o acréscimo da velocidade de injeção para esta faixa de temperaturas. [77]

Isto se deve ao fato de ocorrer uma menor troca térmica entre o molde e o material o que gera menores contrações e empenamentos, pois os gradientes de

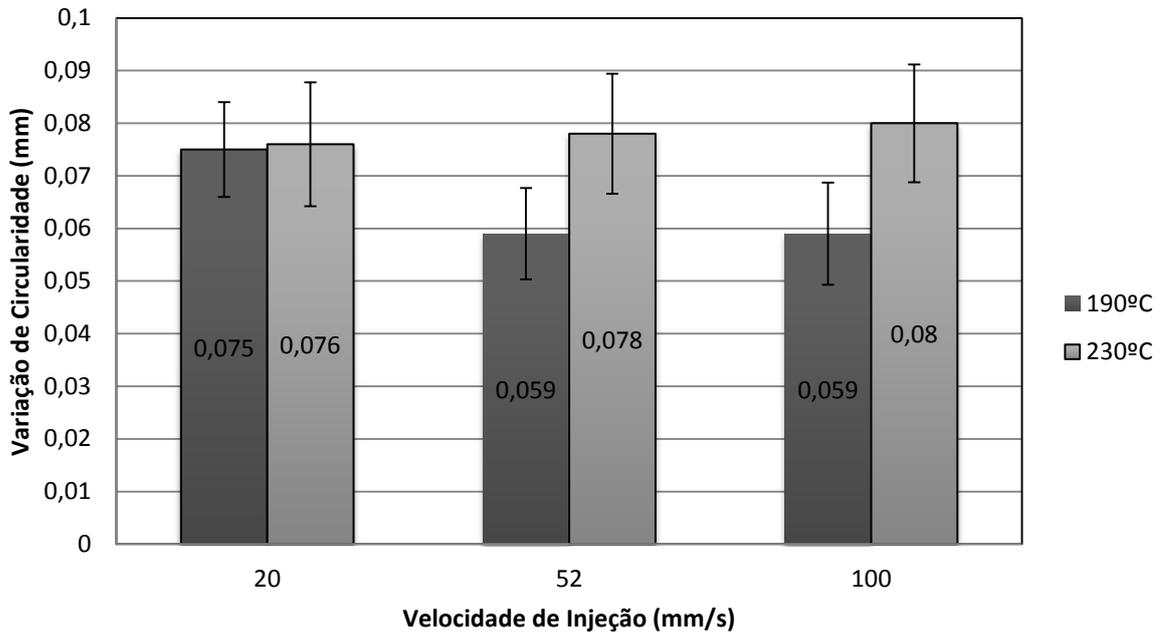
temperatura da cavidade do molde, além de provocarem o empenamento e formarem tensões internas, diminuem consideravelmente o desempenho da peça. Assim, ocorrem diferenças de solidificação ao longo da espessura da peça, onde a superfície do polímero injetado em contato com as áreas adjacentes do molde solidifica antes do que o centro da massa fundida que, por sua vez, continua a contrair-se gerando tensões de compressão nas camadas externas e provocando o empenamento da peça [21,43].

As causas do empenamento, que é o erro associado à planeza das superfícies das peças, frequentemente estão associados ao desenho da peça e sistema de refrigeração do molde. [21,43,63]

Desta maneira, observamos que as melhores condições de processamento para reduzir os erros de planeza, se situam entre a maior velocidade com a temperatura mais baixa e a menor velocidade com a temperatura mais alta, sendo preferível trabalhar com a temperatura inferior e a velocidade mais alta, pois além de melhores resultados acerca da conformidade geométrica, há também menos custo industrial envolvido com o aquecimento, por exemplo.

Outra característica avaliada foi a circularidade do furo maior da peça, a Figura 27 mostra a variação da circularidade para os dois grupos de amostras injetadas a 190°C e 230°C, em função da variação da velocidade de injeção.

**Figura 27.** Variação da Circularidade das peças moldadas a 190°C e 230°C em função da velocidade de injeção.



Fonte: Autor

Observa-se que, da mesma forma como a variação de planeza, a variação de circularidade diminui com o aumento da velocidade de injeção para a temperatura de processamento de 190°C. Já para as amostras processadas com a maior temperatura (230°C) houve um pequeno aumento da variação de circularidade. Comparando ambas variações, as mudanças mais pronunciadas da variação de circularidade em função do aumento da velocidade de injeção foram a baixas temperaturas de injeção.

A explicação para a redução da variação de circularidade com temperatura mais baixa em função do aumento da velocidade de injeção se deve ao fato, assim como na variação da planeza, de ocorrer uma menor troca térmica durante o preenchimento, ou também ao aumento da temperatura da massa fundida pelo efeito de dissipação viscosa que ocorre com o aumento da velocidade de injeção. Então embora haja um maior aquecimento proveniente do cisalhamento ele compensa o resfriamento ao longo do preenchimento provocando também menores distorções e, possivelmente, tensões internas, que diminuem as variações geométricas de um círculo ideal [21,43].

Quanto ao aumento do erro de circularidade, os estudos que envolvem este tema estão ligados a usinagem de polímeros, como o estudo de Krishnaraj et al [78], no qual foram variados os parâmetros de furação para determinar as condições ótimas de usinagem, sendo o diâmetro e circularidade do furo as características avaliadas. Os autores mostram que na medida em que se diminui o avanço se obtém furos mais próximos do diâmetro nominal. Isto pode ser atribuído, não só aos parâmetros mais leves, mas também ao maior calor gerado na deformação e pelo atrito, assim o atrito envolvido nas taxas de cisalhamento maiores promovidas pelo aumento da velocidade de injeção sob altas temperaturas pode ser uma explicação para este fenômeno. [78,79]

Desta maneira, observa-se que para peças com esta geometria, trabalhando-se com a temperatura mais baixa e a velocidade de injeção mais alta melhores resultados podem ser obtidos para os erros de forma avaliados neste estudo (planeza e circularidade).

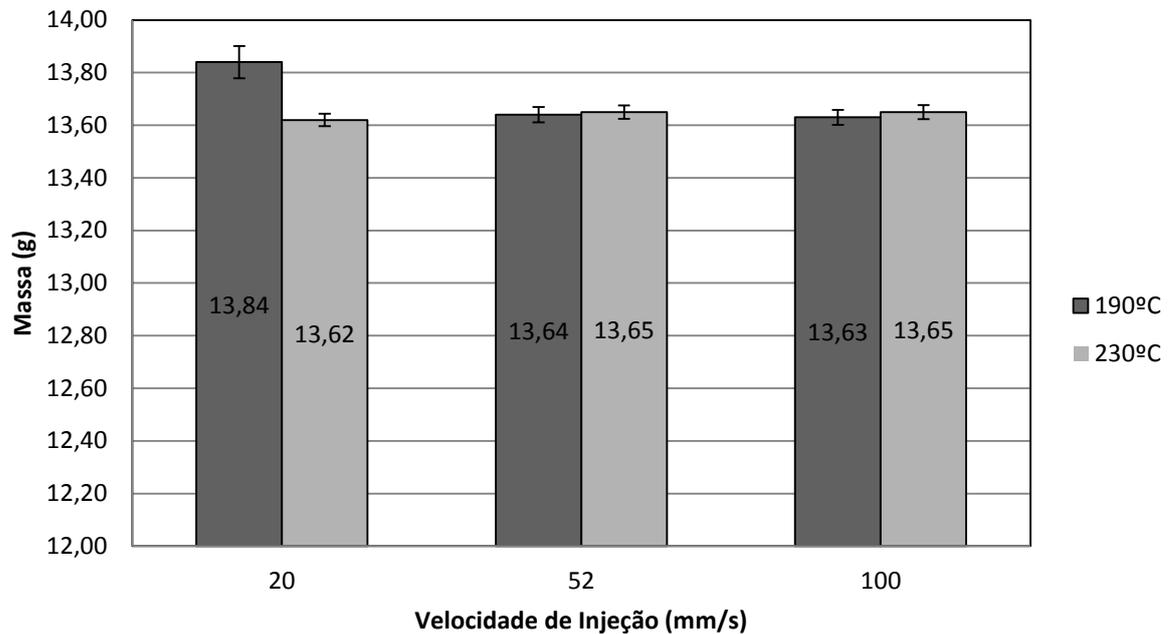
Uma outra alternativa para se obter condições ótimas de processamento é a utilização de uma temperatura mais alta de processamento com a velocidade de injeção mais baixa, que traz resultados semelhantes aos encontrados com a temperatura mais baixa e velocidade de injeção mais alta, porém esta situação não é recomendada uma vez que envolve mais gastos energéticos no processo.

### **5.1.2 Avaliação da Massa**

A avaliação da massa das peças é importante, pois impacta na quantidade de matéria-prima utilizada para produção das peças e isso, industrialmente falando, traz redução de custos produtivos e de descarte desta matéria. [21,75]

A Figura 28 mostra a variação dos valores de massa obtidos para o polímero injetado nas temperaturas médias de 190°C e 230°C, respectivamente, em função das três velocidades de injeção estudadas.

**Figura 28.** Variação da Massa das peças injetadas em duas temperaturas em função da velocidade de injeção



Fonte: Autor

A análise de massa mostrou que, para a faixa de temperatura de 190°C, quanto maior a velocidade de injeção menor a massa das peças. Isso ocorre pelo fenômeno de compactação do material, que se evidencia devido ao tempo excessivo em que o molde foi preenchido nos casos de velocidades de preenchimento baixas, gerando o empacotamento do material até a solidificação do ponto de injeção. [75,77]

Com a temperatura de processamento mais alta, de 230°C, ocorreu o oposto do observado com a temperatura de processamento a 190°C. Houve um leve aumento da massa das peças e isso pode ser explicado pelo fato do polímero estar mais fluido, se aproximando de um fluido newtoniano, causando maior entrada de material para dentro do molde, o que eleva o peso das peças. [77]

Outro fator que pode ser relatado é que com o aumento da velocidade de injeção, sob altas temperaturas, a taxa de cisalhamento se eleva, gerando um fluxo turbulento do material, impactando no rearranjo molecular que tende a aumentar a massa da peça. [20,77]

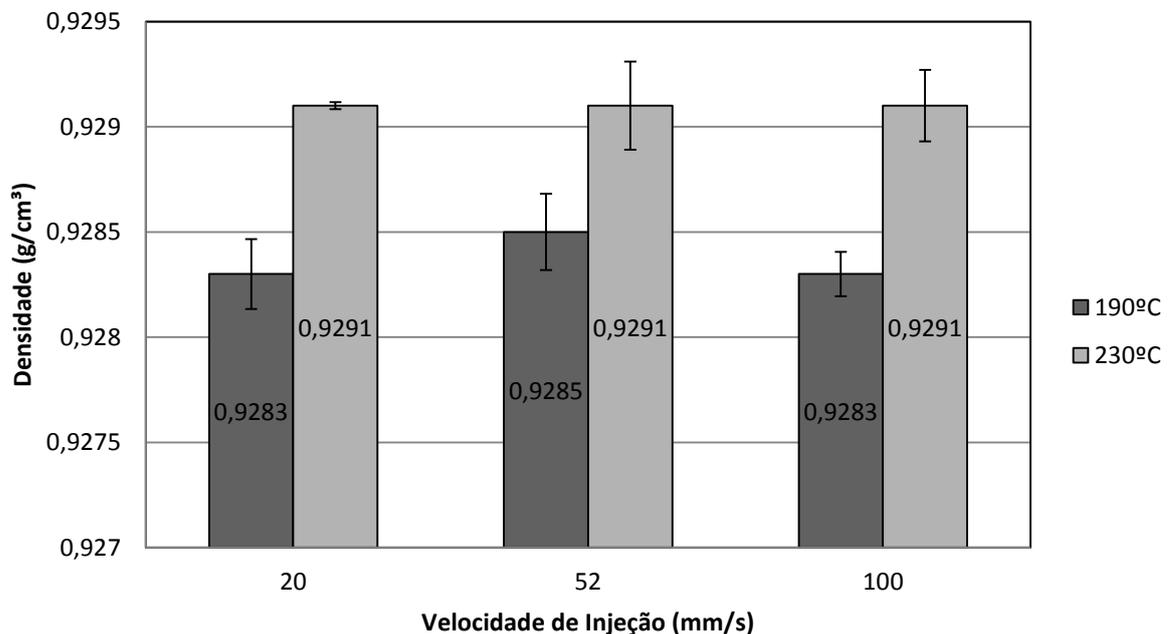
Sabe-se que maiores temperaturas e velocidades de injeção resultam em menores viscosidades e, conseqüentemente, menor perda de carga durante o processamento e isto resulta em maior massa das peças. [52]

E, novamente, é possível observar que as melhores condições de processamento situam-se na menor temperatura de processamento com a maior velocidade de injeção ou então na maior temperatura de processamento com a menor velocidade de injeção, sendo esta última opção a que apresentou peças com menores massas, em função de uma menor viscosidade alcançada com a temperatura mais alta. [77]

### **5.1.3 Avaliação da Densidade e Grau de Cristalinidade**

A densidade absoluta dos sólidos e líquidos é uma propriedade específica, assim cada substância pura terá uma densidade própria que a identifica e a diferencia de outras substâncias. A densidade de um sólido é função da temperatura e, principalmente, da natureza da sua estrutura cristalina, tanto que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades [80].

A Figura 29 mostra a variação da densidade em função das velocidades para as temperaturas médias de 190°C e 230°C respectivamente.

**Figura 29.** Variação da densidade para 190°C

Fonte: Autor

Podemos perceber que para a temperatura média de 190°C, a densidade teve, na média, baixa variação em função das velocidades de injeção, sendo esta diferença, de 0,0002 g/cm<sup>3</sup>, considerada irrelevante para a pesquisa, pois ela pode ser atribuída as amostras selecionadas para o estudo, que poderiam ter pequenos vazios internos imperceptíveis na hora da seleção.

Para a temperatura de 230°C podemos perceber que, assim como para a temperatura média de 190°C não houve variação de densidade entre as velocidades estudadas. Nota-se, inicialmente, que a densidade aumentou em relação a temperatura média de 190°C, mas pode-se observar que a densidade não possui relação com as velocidades de processamento no processo de injeção.

Os valores de densidade estão adequados ao polímero, tanto para a temperatura média de 190°C quanto para a temperatura média de 230°C, pois segundo Canevarollo (2002) a densidade dos polipropilenos isotáticos situam-se entre 0,86 g/cm<sup>3</sup> e 0,936 g/cm<sup>3</sup> considerando as fases amorfas e cristalinas e o PP H103, utilizado na pesquisa, possui, segundo o fabricante, densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> o aumento da densidade em relação ao material não processado por ser atribuída ao próprio processamento. [76]

O aumento da densidade em função do aumento da temperatura de processamento pode ser explicado pelo fato do polímero, a uma temperatura mais elevada, possuir menor viscosidade. Isto indica que o polímero demora mais tempo para resfriar, o que permite o rearranjo das cadeias moleculares para se empacotarem e formar maior quantidade de regiões cristalinas. Em contrapartida, poderá haver irregularidades na planeza, rechupes e até vazios, pois as camadas superiores em contato com o molde resfriam mais rápido do que a parte interna, onde ocorre o rearranjo das cadeias (diminuindo o volume livre), criando tensões que puxam as camadas superiores, ocasionando essas deformações, isso explica também o motivo da alta variação de planeza para a temperatura mais alta. [64,77].

De qualquer forma, a variação de densidade verificada em função da variação da velocidade de injeção entre as amostras foi muito pequena sendo a diferença entre a maior e menor densidade encontrada de apenas  $0,0002\text{g/cm}^3$  para a temperatura média de  $190^\circ\text{C}$ . Na temperatura média de  $230^\circ\text{C}$  não houve variação perceptível em função da variação de velocidades de injeção. Porém é possível perceber que a temperatura de injeção tem forte influência na densidade do material.

Algumas das propriedades dos polímeros podem ser estimadas a partir do valor de sua densidade, pois essa é uma consequência da natureza semicristalina dos polímeros [76]. A densidade é um dos mais antigos métodos utilizados para determinar o grau de cristalinidade dos polímeros, sendo, a grande maioria, diferenciados pelas suas densidades. Sabe-se que o polipropileno é um polímero semicristalino, contendo, portanto, fases amorfas e cristalinas e que o grau de cristalinidade afeta diretamente a densidade dos polímeros. Dessa forma buscou-se comparar as densidades obtidas por diferentes parâmetros de processamento e quantificar o quanto isto pode ser modificado pela alteração destes parâmetros.

Os resultados do grau de cristalinidade obtido a partir das densidades das amostras e determinadas pela Equação 2 são apresentados na Tabela 9, onde é possível evidenciar que as amostras injetadas a  $230^\circ\text{C}$  possuem maior grau de cristalinidade com 80,90% de cristalinidade. Este valor está em concordância com o valor da densidade uma vez que estas também são as mais densas entre as analisadas.

**Tabela 9.** Grau de Cristalinidade calculado a partir das densidades das amostras

	<b>GRUPO A</b>	<b>GRUPO B</b>
<b>1</b>	80,10	80,90
<b>2</b>	80,32	80,89
<b>3</b>	80,15	80,90

Fonte: Autor

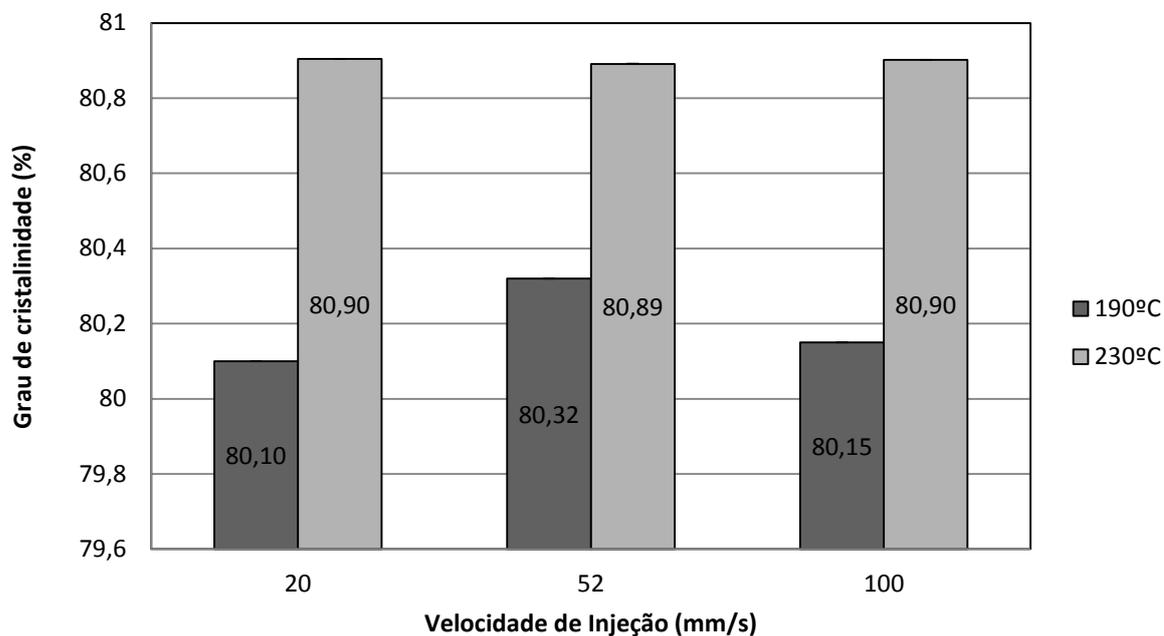
A densidade é uma propriedade que pode ser utilizada para demonstrar mudanças na estrutura e grau de uniformidade. As mudanças de densidade podem ocorrer devido à cristalinidade, perda de plastificante ou absorção de solvente [65]. Neste estudo as amostras não estão relacionadas ao uso ou perda de solventes e/ou plastificantes, podemos dizer que a variação da densidade das amostras poliméricas deve-se principalmente à variação da cristalinidade que é fortemente influenciada pelo tempo de resfriamento e configuração das cadeias poliméricas [20].

Sabe-se que o empacotamento das cadeias poliméricas é mais efetivo em regiões cristalinas do que em regiões amorfas, podemos relacionar que a densidade global do polipropileno, assim como de outras poliolefinas como o polietileno, aumenta de acordo com o grau de cristalinidade. [20]

Conforme discutido anteriormente, a densidade do polipropileno pode ser considerada proporcional ao grau de cristalinidade [20].

A Figura 30 apresenta os resultados demonstrados anteriormente na tabela 9 para grau de cristalinidade em função das três velocidades de injeção estudadas nas duas temperaturas de processamento, é possível perceber que o gráfico segue a mesma tendência do gráfico de densidade, observado na Figura 29.

**Figura 30.** Grau de Cristalinidade das amostras injetadas em duas temperaturas em função da velocidade de injeção



Fonte: Autor

Vale ressaltar ainda que os valores obtidos para densidade estão de acordo com os apresentados por Canevarollo [76] e Mano [20]. O grau de cristalinidade está um pouco acima do apresentado por Mano [20] que indica uma faixa de variação de 60% a 70%. No presente trabalho, a variação encontrada foi de 80,10% a 80,90% para o grau de cristalinidade calculado a partir do método da densidade experimental e variação de densidade na faixa de 0,9283 g/cm<sup>3</sup> a 0,9291 g/cm<sup>3</sup>.

#### 5.1.4 Avaliação das Propriedades Colorimétricas e Ópticas

A aparência visual é uma característica essencial para os materiais poliméricos, pois com o passar do tempo ou quando degradados podem apresentar perda de brilho, amarelecimento, fissuras dentre outros efeitos que reduzem sua vida útil [81].

Por este motivo, o aspecto visual é algo que geralmente é controlado nas indústrias, geralmente este controle é realizado de uma maneira mais rudimentar por meio de comparação com padrões de cores. Neste estudo buscou-se avaliar de

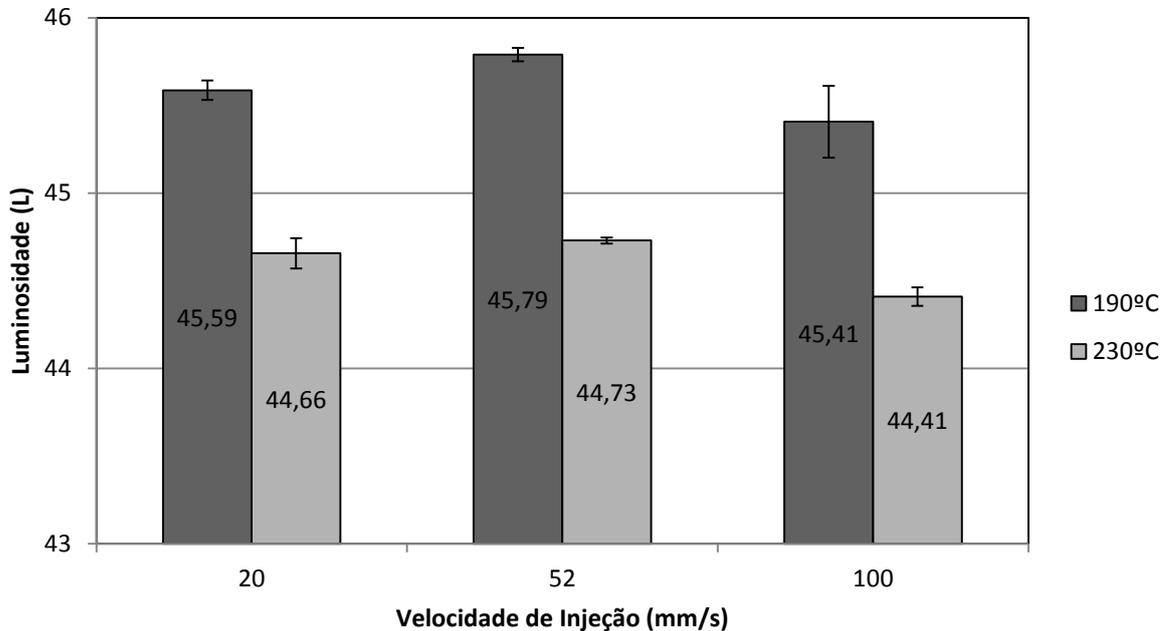
maneira quantitativa qual a influência da velocidade de injeção e da temperatura de processamento na coloração de peças injetadas sem pigmentação.

Os valores obtidos para a variação da cor foram analisados primeiramente em cada eixo de cor “L\*”, “a\*” e “b\*” no espaço cromático CIE Lab e posteriormente pelo valor total representado por  $\Delta E$ , representado na Figura 23. O fator “G”, também será apresentado e se trata de um valor numérico que se refere ao brilho das amostras.

#### 5.1.4.1 Parâmetros de cor L\*, a\*, b\*, Brilho e $\Delta E$

A Figura 31 apresenta os valores referentes à variação de “L\*”, que representa luminosidade ou claridade, para as amostras injetadas nas temperaturas de 190°C e 230°C em função da variação da velocidade de injeção, cuja variação de escuro a claro foi demonstrado na Figura 31.

**Figura 31.** Variação da Luminosidade em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento



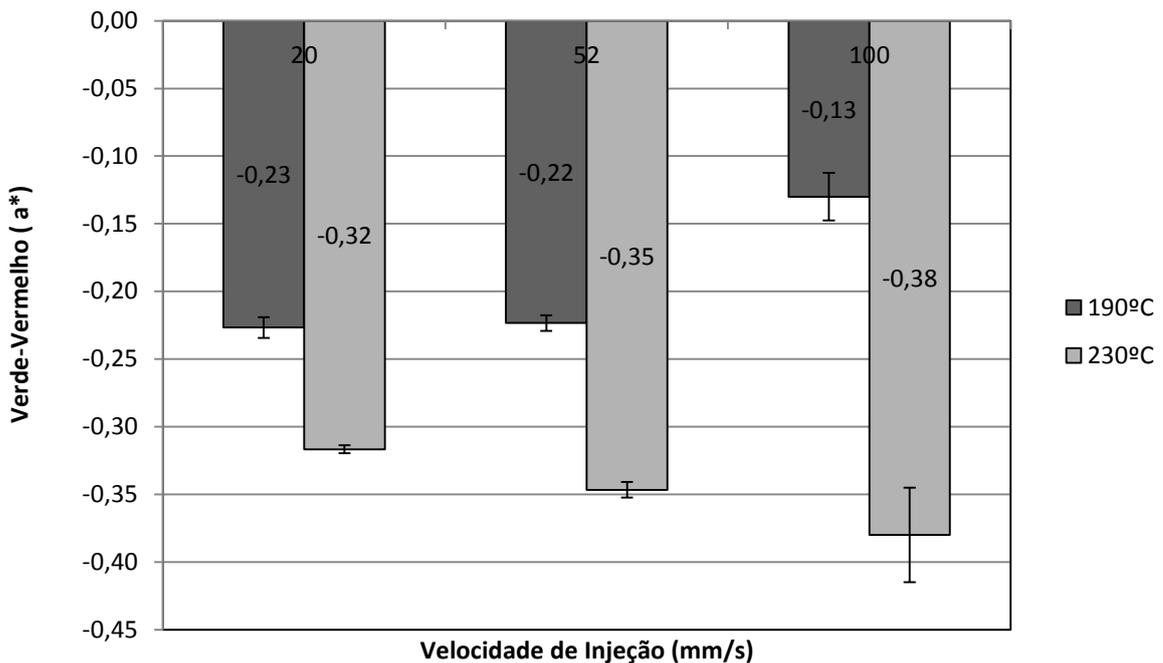
Fonte: Autor

Fica evidente que há pouca variação de luminosidade em função da variação da velocidade de injeção, porém é possível verificar que a temperatura tem papel

importante neste requisito, já que houve um decréscimo da claridade das amostras injetadas com o aumento da velocidade de injeção. Uma possível explicação para esse fenômeno deve-se ao fato de que a coloração branca é resultado de um maior espalhamento de luz provocado pela formação de superfície rugosa e/ou presença de fissuras, assim como o efeito opaco que também é causado pela mesma razão. A perda de luminosidade pode ser atribuída ao efeito de degradação do material sob temperaturas mais altas, refletido na presença de incrustações e sujidades favorecidas pela superfície rugosa formada pela degradação do polímero. [82]

A Figura 32 apresenta a variação de cor no eixo “a\*”, no qual “-a\*” significa uma coloração cada vez mais verde e “+a\*” uma coloração cada vez mais vermelha, em função da variação das velocidades de injeção para as duas temperaturas de processamento aplicadas neste estudo.

**Figura 32.** Variação verde-vermelho das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento



Fonte: Autor

Observando o gráfico verificamos que as amostras de maneira geral apresentam coloração com tendência mais esverdeada, verifica-se também que a velocidade de injeção tende a diminuir o esverdeamento para a temperatura de processamento média de 190°C enquanto o tende a aumentar em função do

acréscimo da velocidade de injeção para a temperatura de processamento média de 230°C.

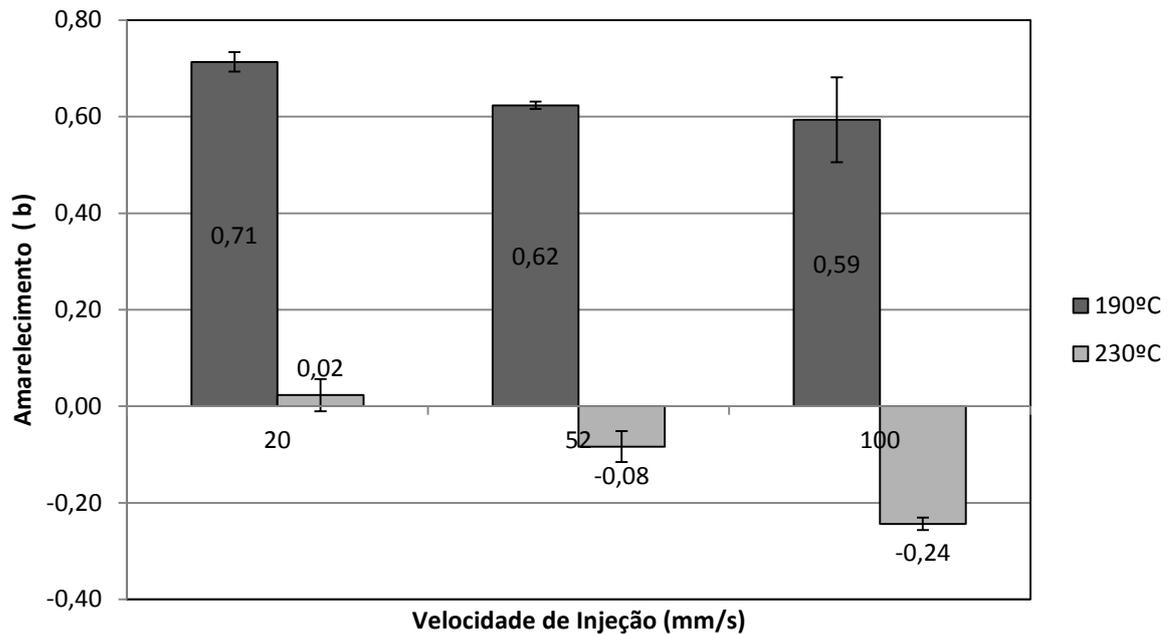
Também é possível verificar que com a temperatura de processamento mais elevada a peça tende a ter valores maiores de coloração esverdeada em relação a temperatura de processamento mais baixa.

Apesar de serem apresentados dados quanto a variação verde-vermelho essas cores não foram observadas visualmente nas peças injetadas, ainda assim, a amostra pode apresentar valores de irradiação verde-vermelho imperceptíveis ao olho humano uma vez que essas podem estar mascaradas por valores positivos de “b\*” que indica presença de coloração amarelada, observada visualmente.

Nardi (2004) na sua dissertação de mestrado afirma que pequenas quantidades de verde-vermelho podem contribuir para um resultado “amarronzado” ou “alaranjado” no estudo de “b\*” [83]. Logo, os valores são apresentados para fins de comparação matemática dos dados obtidos pelo instrumento de medição, pois estas cores não foram visualmente observadas.

Na Figura 33 é possível analisarmos o amarelecimento das amostras em função da variação da velocidade de injeção para as duas temperaturas de processamento analisadas através do parâmetro “+b\*”. Sendo que valores para “-b\*” representam uma coloração cada vez mais azul à medida que os valores se afastam da origem ao ponto que “+b\*” representa uma coloração cada vez mais amarela à medida que os valores se afastam da origem.

**Figura 33.** Amarelecimento das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento



Fonte: Autor

O índice de amarelecimento “b\*” é uma indicação clara da ocorrência de reações de oxidação [67] e é frequentemente associado ao envelhecimento de polímeros [84,85].

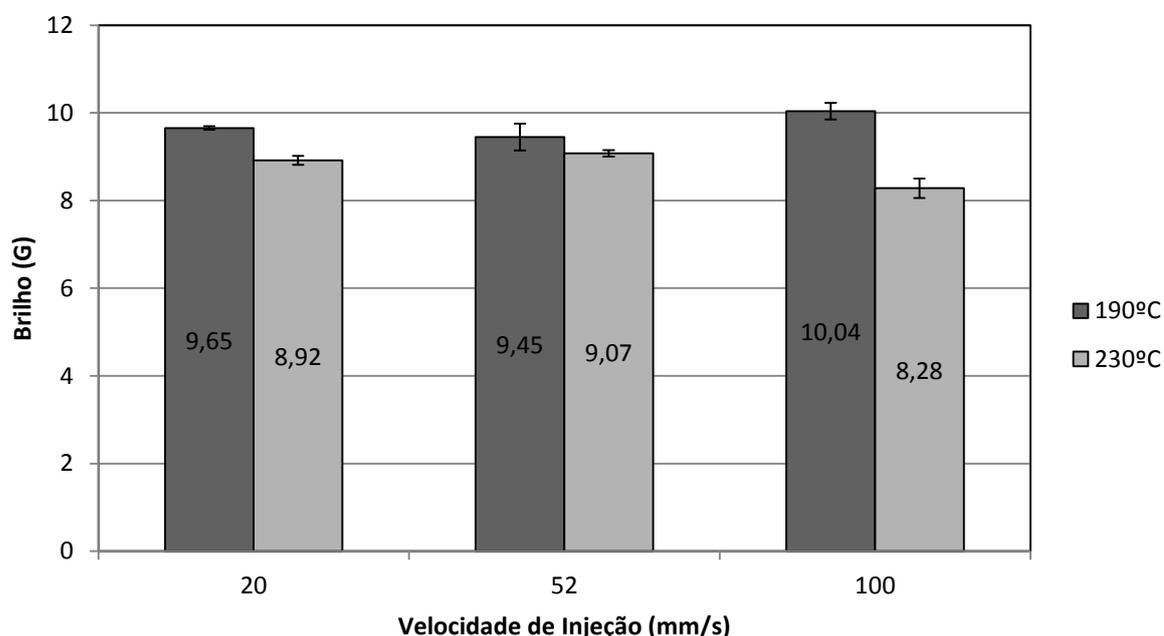
A partir da análise da Figura 33 verifica-se que as peças injetadas a 190°C possuem um maior amarelecimento e que este amarelecimento vai diminuindo com o aumento da velocidade de injeção, já as peças injetadas a 230°C apresentam um menor índice de amarelecimento quando comparadas as peças injetadas a 190°C e que também diminui com o aumento da velocidade de injeção.

Pereira (2015) na sua dissertação de mestrado discute a possibilidade do amarelecimento ser mais influenciado pelo processamento do que por formulações de amostras, assim o aumento gradativo do amarelecimento pode ser explicado pelo fato das amostras terem passado por um processo termo-oxidativo que demonstra a influência que o processamento tem no requisito cor. [11]

Assim, percebe-se a clara influência da temperatura, uma vez que as altas velocidades de injeção tendem a aumentar a temperatura do fundido pelo fenômeno conhecido como dissipação viscosa. [20, 77]

Na Figura 34, analisamos “G” que indica o brilho de cada amostra em função das condições de processamento avaliadas. Quando se deseja uma superfície brilhante, basta poli-la, mas, quando se espera um aspecto opaco ou fosco, basta dar um acabamento áspero para a superfície do molde. Assim, como era esperado, verificou-se a perda de brilho na superfície das peças injetadas sob temperaturas mais elevadas de processamento, em função da maior irregularidade da superfície das amostras como demonstrado na maior variação de planeza na Figura 27.

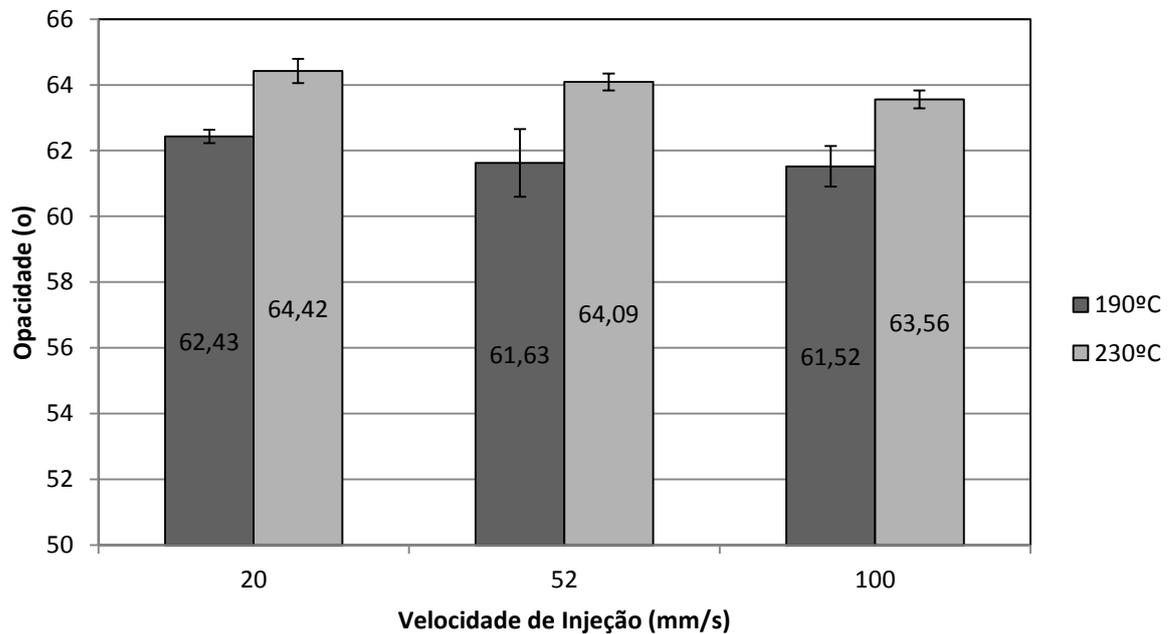
**Figura 34.** Variação do brilho das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento



Fonte: Autor

Outro parâmetro verificado foi a opacidade das peças injetadas cujos valores podem ser observados na Figura 35. A opacidade tende a ter uma resposta inversa ao brilho, ou seja se a peça fica mais brilhosa com a variação de um parâmetro o esperado é que, em contrapartida, ela fique menos opaca também. Sabe-se que a opacidade depende da espessura da peça e do grau de cristalinidade. Observa-se que o aumento da opacidade ocorre com o aumento da temperatura de injeção que decorre do maior grau de cristalinidade quando comparadas as peças injetadas a 190°C. Estes resultados confirmam os resultados referentes ao grau de cristalinidade apresentados na Figura 30.

**Figura 35.** Variação da opacidade das peças em função da variação da velocidade de injeção e temperaturas de processamento



Fonte: Autor

Desta maneira, podemos observar que os efeitos termo-oxidativos do processamento tem influência na opacidade da peça também. Desta maneira, é possível afirmar que quanto maior a temperatura de processamento do material, maior será sua opacidade e menor será o seu brilho.

Quanto a velocidade de injeção, se notou pouca diferença, com uma tendência a diminuição da opacidade em função do aumento da velocidade de injeção, fenômeno que pode ser explicado pelo tempo de residência do material no cilindro, que sob velocidades mais altas tende a ter menor residência e assim menor efeito degradativo.

Por fim, foi observada a variação de  $\Delta E$  que capta a variação da cor no todo, considerando para isso as variações sofridas não somente num único eixo, mas sim, considerando todo o espaço cromático nos eixos "L\*", "a\*" e "b\*" de forma conjunta, desta maneira, pode-se afirmar que propriedades macroscópicas refletem os efeitos da degradação, assim a análise geral das alterações sofridas pode dar indícios do estado ou qualidade do material. [11]

O resultado encontrado para  $\Delta E$  foi de aproximadamente 1,70. Sabe-se que uma diferença de coloração  $\Delta E < 1$  não é perceptível ao olho humano e quando se obtém valores iguais ou inferiores a 10, podemos afirmar que as cores são semelhantes [39].

De acordo com os cálculos realizados, embora haja variações nos três eixos “L\*”, “a\*” e “b\*” além de variação no brilho e opacidade, de forma geral as cores continuam sendo consideradas semelhantes entre si. O que para uma comparação com padrões de cores não afetariam a aprovação das peças analisadas em um controle de qualidade menos rigoroso e mais comum no ramo industrial.

## **5.2 Avaliação das Propriedades Mecânicas**

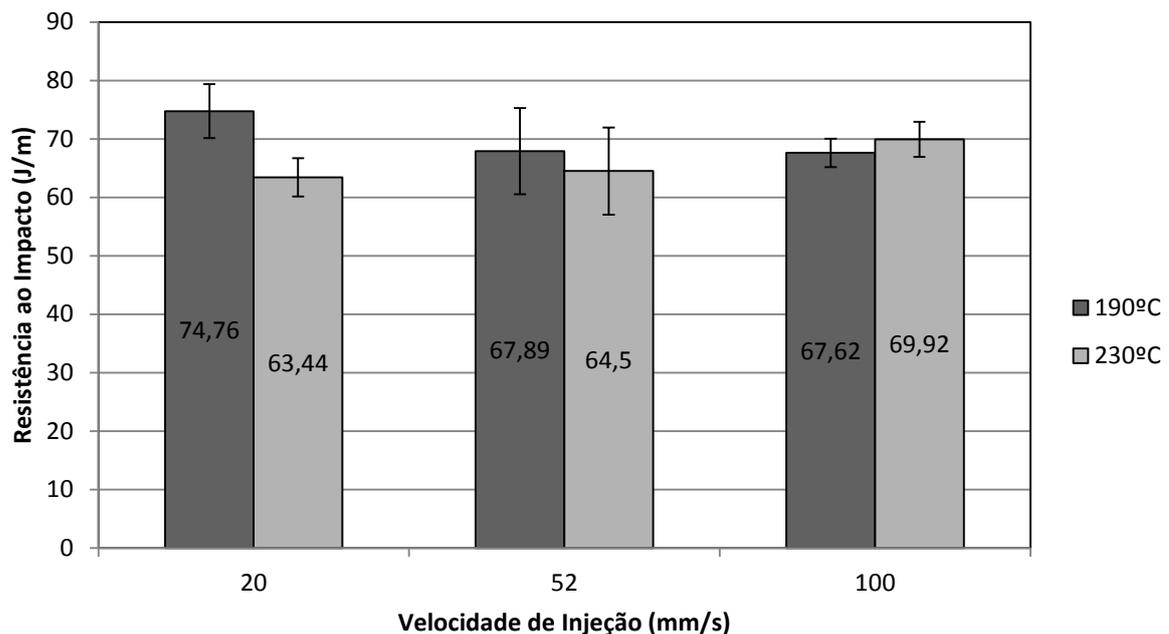
Nesse capítulo são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos realizados (impacto e dureza) das peças moldadas em função da variação das três velocidades de injeção usadas para as amostras dos dois grupos (injetadas a 190°C e 230°C).

### **5.2.1 Avaliação da Resistência ao Impacto**

A resistência ao impacto de um material polimérico é uma característica de grande importância, pois, na maioria das aplicações, artefatos poliméricos estão sujeitos a solicitações extremas, em um curto espaço de tempo [59]. Embora os ensaios de impacto não forneçam uma correlação muito próxima do desempenho em serviço, é possível utilizá-los como comparativo para diferentes amostras, desde que todas as amostras sejam sujeitas as mesmas condições de ensaio [75,86].

A Figura 36 apresenta os resultados médios da resistência ao impacto das amostras injetadas a 190°C e 230°C com a variação da velocidade de injeção. As amostras foram ensaiadas sob as mesmas condições para fins comparativos.

**Figura 36.** Resistência ao impacto em função da variação da velocidade de injeção das amostras injetadas a 190°C e 230°C



Fonte: Autor

Foi verificado que, para a temperatura média de 190°C, os resultados obtidos no ensaio de impacto Izod das peças injetadas na velocidade de 20 mm/s possuem maior resistência ao impacto do que as injetadas a 52 mm/s, que, por sua vez, tem maior resistência ao impacto do que as peças injetadas a 100 mm/s, isso pode ser explicado pela elevação da temperatura devido ao efeito da dissipação viscosa e, o consequente, efeito termo-oxidativo ao qual as peças foram expostas que impacta na resistência ao impacto. Além disso, também ocorre um aumento das tensões residuais com o aumento da velocidade de injeção o que reduz a resistência ao impacto. [52]

Para a temperatura média de 230°C verifica-se que a resistência ao impacto aumenta com o aumento da velocidade de injeção. Uma explicação para este fenômeno é que o tempo de residência do material no cilindro é menor, em função da redução da viscosidade do material sob altas temperaturas e em função da própria velocidade de injeção que, com seu acréscimo, proporciona este menor tempo de residência. Com isso o material fica menos tempo exposto ao efeito termo-oxidativo citado por Pereira (2015) em sua dissertação de mestrado o que pode explicar este leve aumento na resistência ao impacto. [11]

Outro fator relevante é que a maior temperatura de processamento proporciona maior relaxação das tensões residuais, diminuindo as mesmas e contribuindo para elevar a resistência ao impacto com o aumento da velocidade de injeção para a temperatura média de 230°C. [52]

Analisando as informações fornecidas pela Figura 36 verifica-se que a resistência ao impacto tem relação com temperatura de processamento, pois amostras injetadas a 230°C tendem, em geral, a ter menor resistência que as amostras injetadas a 190°C. Isto reflete a influência que a temperatura de processamento tem no grau de cristalinidade avaliado no item 5.1.3 no qual a temperatura de processamento mais elevada resultou num aumento do grau de cristalinidade, devido ao maior tempo de resfriamento que propiciou o rearranjo das cadeias moleculares e a formação de mais regiões cristalinas que, por sua vez, influenciou o aumento da rigidez e, conseqüentemente, menor resistência ao impacto [87].

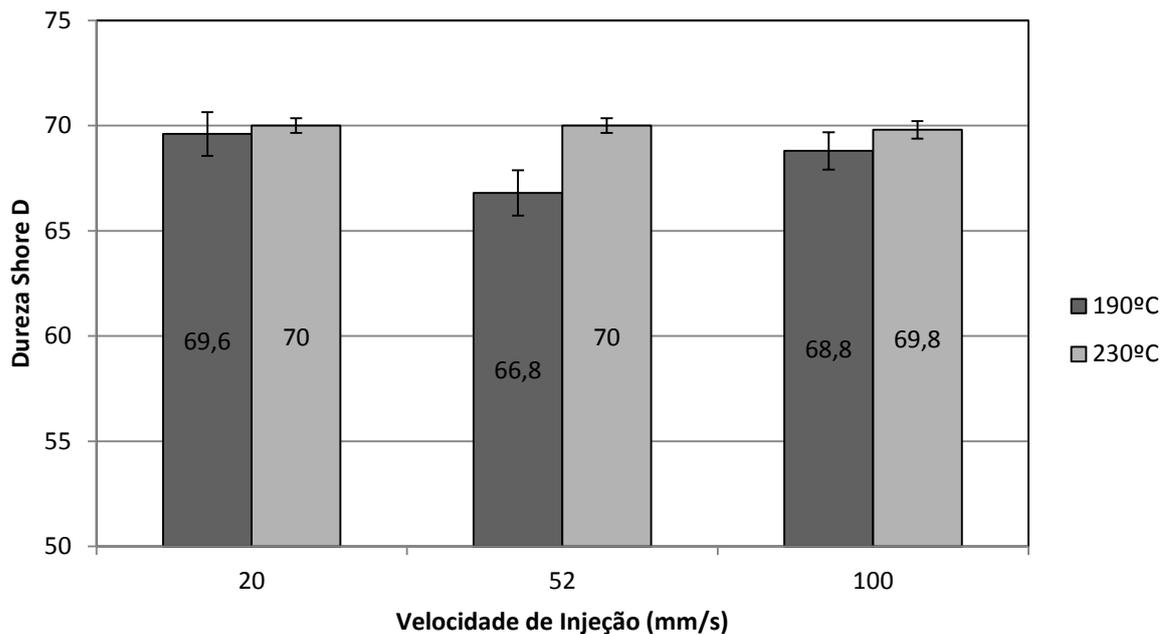
Os valores encontrados para resistência ao impacto estão de acordo com a faixa descrita na literatura, situada numa faixa de 27 J/m até 120 J/m. O comportamento ficou conforme o esperado, visto que a resistência ao impacto e a cristalinidade estão associados de forma que a resistência ao impacto diminui com o aumento do grau de cristalinidade [88,89].

Vale reforçar que dentre os ensaios físicos os testes de impacto devem ser avaliados em conjunto com os demais testes. Para aplicações que exijam maiores solicitações de resistência ao impacto recomenda-se o uso de menor velocidade de injeção e menor temperatura, conforme demonstram os testes realizados.

### **5.2.2 Avaliação da Dureza Shore D**

Segundo Garcia, Spin e dos Santos (2012) a dureza representa a resistência imposta por uma superfície à penetração de um instrumento com dimensões e carga determinadas. [51]

A Figura 37, exhibe os resultados das médias de dureza realizadas em 3 corpos de prova de cada amostra injetada a 190°C e a 230°C.

**Figura 37.** Variação da dureza em função da velocidade de injeção para 190°C e 230°C

Fonte: Autor

Pela análise dos dados expostos na Figura 37 percebe-se que há uma leve redução da dureza com o aumento da velocidade de injeção para a temperatura de 190°C. Esta redução pode estar associada com a leve redução da cristalinidade observado no item 5.1.3, pois a cristalinidade e a dureza são diretamente proporcionais. [90].

A leve variação de dureza para a temperatura de 230°C observada na Figura 37 se relaciona também, como na temperatura de 190°C, a variação do grau de cristalinidade observada no item 5.1.3.

A relação da temperatura de processamento fica evidente através da comparação da variação de dureza para ambas as temperaturas de processamento estudadas neste trabalho em função da variação da velocidade de injeção. Estes resultados são coerentes com os resultados de impacto, pois a 230°C as amostras foram mais rígidas, com maior dureza e, conseqüentemente, com menor resistência ao impacto.

Na literatura encontramos a faixa de 80 a 110 Rockwell R para o PP [38] que equivale de 70 a 80 Shore D. Na ficha técnica do PP utilizado nesse estudo o resultado apresentado é de 101 Rockwell R que equivale a aproximadamente 77 Shore D, os valores de tolerâncias não são apresentados.

Como discutido anteriormente, sabe-se que dureza e cristalinidade estão relacionadas de forma que à medida que a cristalinidade aumenta, aumenta também a dureza, o módulo elástico e resistência ao escoamento [90]. Da mesma forma que regiões não cristalinas e presença de reticulações contribuem para reduzir a dureza [19].

Nessa pesquisa, portanto, pode-se atribuir a variação da dureza no grupo à própria variação de densidade e, conseqüentemente, a variação do grau de cristalinidade promovido pela diferença das temperaturas de processamento utilizadas. Assim se a aplicação da peça em questão exigir maior dureza, devemos concentrar nosso processamento em condições que promovam esta característica, neste caso com a maior temperatura de processamento. Embora, nesse caso, as durezas podem ser consideradas as mesmas, pois, segundo a norma, há uma tolerância de medição de  $\pm 5$  Shore D.

### **5.3 Avaliação das Propriedades Reológicas**

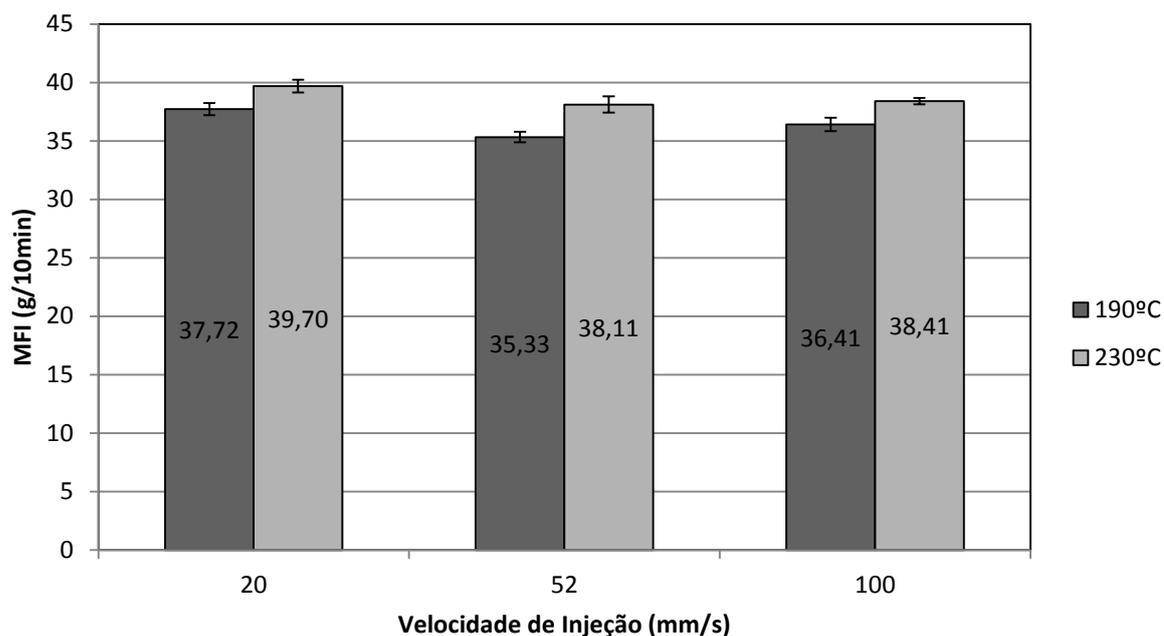
Nesse item serão apresentados os resultados dos ensaios reológicos realizados através do índice de fluidez do fundido nas diferentes velocidades de injeção e temperaturas de processamento das peças injetadas.

#### **5.3.1 Avaliação do Índice de fluidez do fundido**

O índice de fluidez é a medida da massa de polímero em gramas, capaz de fluir através de um capilar de geometria conhecida, durante um determinado tempo sob uma determinada temperatura. Assim, associa-se um maior índice de fluidez a uma melhor processabilidade do material em questão [91].

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de MFI em função da variação da velocidade de injeção para a temperatura de 190°C.

**Figura 38.** Variação do MFI em função da variação da velocidade de injeção para as temperaturas de 190°C e 230°C



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 38 percebemos uma variação baixa do índice de fluidez em relação à velocidade de injeção utilizada no processamento para as temperaturas médias de 190°C e de 230°C.

Assim fica evidente que a velocidade de injeção não apresenta influência significativa na variação do MFI das amostras, porém se compararmos os valores em relação a temperatura de processamento verificamos uma provável relação, pois para uma temperatura de processamento mais alta temos um aumento do Índice de Fluidez do material, isso ocorre devido a facilidade de processamento atingida com uma redução da viscosidade obtida pelo aumento da temperatura. [19,20,21,77]

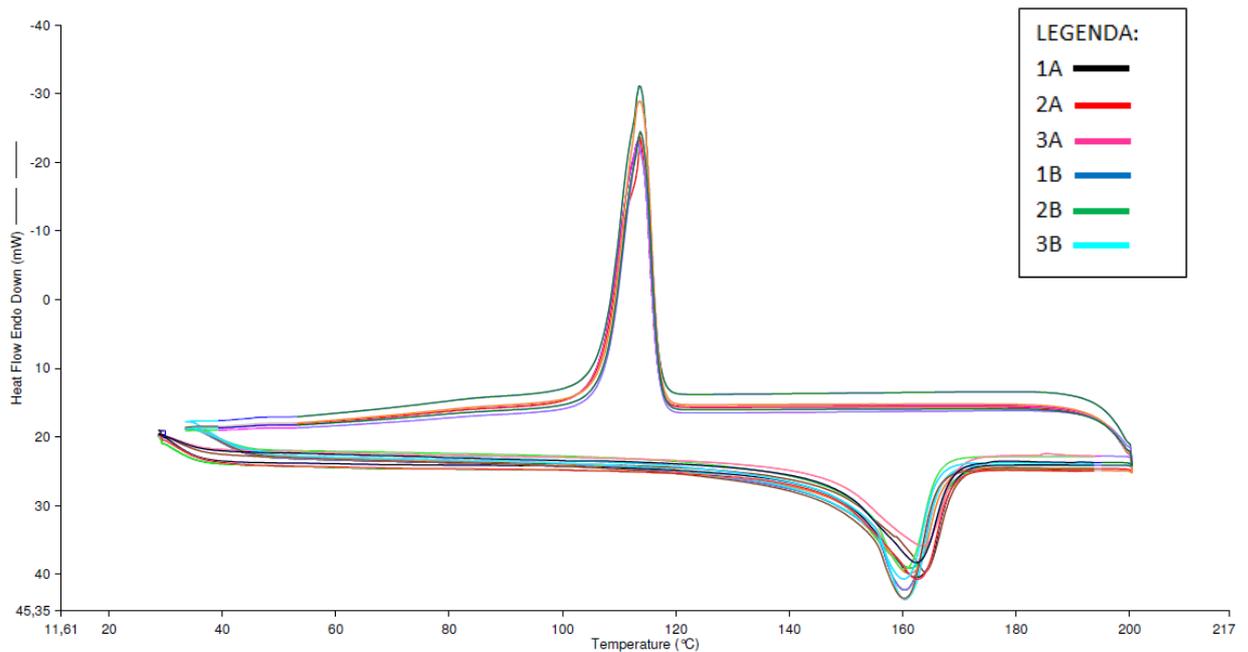
#### 5.4 Avaliação das Propriedades Térmicas

Nesse capítulo serão apresentados os resultados das análises térmicas comparativas por calorimetria entre as diferentes amostras injetadas com os parâmetros analisados nessa pesquisa, bem como, os resultados referentes às análises comparativas entre o Grau de Cristalinidade calculado com base nas densidades e o Grau de Cristalinidade com base na entalpia de fusão do polímero.

### 5.4.1 Avaliação do Comportamento Térmico pela Cristalinidade das Amostras

. As curvas obtidas pelo ensaio podem ser observadas na Figura 39, nas quais percebe-se um comportamento similar para todas as amostras.

Figura 39. Curvas DSC sobrepostas das amostras avaliadas.



Fonte: Autor

Os resultados obtidos da curva de DSC para cada amostra são apresentados na Tabela 10. Os cálculos do grau de cristalinidade foram realizados considerando a entalpia padrão de fusão para o polímero 100% cristalino (teórica) igual a  $\Delta H_m^\circ = 209$  J/g que é o valor mais mencionado na literatura, embora alguns autores indiquem o valor de 207 J/g também [55].

**Tabela 10.** Resultados obtidos a partir do ensaio de DSC

	<i>1° Aquecimento</i>			<i>Resfriamento</i>			<i>2° Aquecimento</i>		
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>1A</b>	163	76,2	37,4	113	92,5	44,3	160	75,6	36,2
<b>2A</b>	163	74,7	35,8	113	96,0	45,9	160	77,1	36,9
<b>3A</b>	162	66,9	32,0	113	92,9	44,5	160	73,6	35,2
<b>1B</b>	160	78,2	37,4	113	96,9	46,3	160	82,9	39,6
<b>2B</b>	164	75,1	35,9	113	86,8	41,5	161	80,9	38,7
<b>3B</b>	162	78,8	37,7	113	97,8	46,8	160	80,4	38,5

Fonte: Autor

De acordo com a Tabela 10, verifica-se que a faixa de temperatura de fusão no 2° aquecimento das amostras analisadas nessa pesquisa variou de 160,04°C à 161,06°C. Considerando que, de acordo com a literatura, a temperatura de fusão PP varia na faixa de 160°C à 165°C [55], verifica-se, portanto, que todos os valores estão dentro da faixa especificada.

Quanto à entalpia de fusão, percebe-se, de modo geral, um aumento no segundo aquecimento em relação ao primeiro, o que é esperado uma vez que no primeiro aquecimento há a influência da história térmica. O mesmo ocorre também para o grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

O grau de cristalinidade calculado a partir da Equação 4, via DSC, variou de 35,2% a 38,7% no segundo aquecimento. Estes valores estão de acordo com o apresentado na literatura, pois se encontram um pouco abaixo da faixa indicada entre 40% e 70% [76]. Este fato pode ser explicado pelo próprio processamento do material que tende a diminuir o grau de cristalinidade em relação ao polímero não processado.

Comparando com os resultados do grau de cristalinidade, obtidos via densidade, observados na Figura 30, percebe-se uma tendência comum entre os resultados das duas técnicas aplicadas, embora para resultados obtidos por meio da densidade a faixa apresentou valores maiores, com variação de 80,1% a 80,9%. Isso ocorre porque ao estimar o grau de cristalinidade de polímeros por diferentes técnicas pode-se obter valores diferentes, uma vez que, a cristalinidade não pode

ser medida experimentalmente em termos absolutos. O que se mede, efetivamente, é o índice de cristalinidade que é dependente da técnica utilizada [76,92].

### 5.5 Comparativo das propriedades avaliadas

Este capítulo tem o objetivo de compilar todos os dados expostos neste estudo e organizar de forma sistemática as informações para uma consulta rápida para usos industriais. A Tabela 11 mostra a relação entre as propriedades estudadas, para as duas temperaturas de processamento, considerando o aumento da velocidade de injeção.

**Tabela 11.** Comportamento das propriedades em relação ao aumento da velocidade de injeção para as duas temperaturas de processamento

<b>Propriedade</b>	<b>190°C</b>	<b>230°C</b>
Erro de Planeza (mm)	↓	↑
Erro de Circularidade (mm)	↓	↑
Massa (g)	↓	↑
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Estável	Estável
Grau de Cristalinidade (%)	Estável	Estável
Luminosidade (L)	↓	↓
Verde-Vermelho (a*)	↑	↓
Amarelecimento ( b*)	↓	↓
Brilho (G)	↑	↓
Opacidade (o)	↑	↓
Resistência ao Impacto (J/m)	↓	↑
Dureza (Shore D)	Estável	Estável
MFI (g/10min)	Estável	Estável

Fonte: Autor

Pela análise da Tabela 11 verificamos que algumas das propriedades não tem variação perceptível com alteração dos parâmetros de velocidade de injeção. Por isso foi necessário criar outra tabela que indique qual o comportamento apresentado

das propriedades em função do aumento da temperatura. A Tabela 12 mostra a relação entre as propriedades estudadas considerando o aumento da temperatura de processamento.

**Tabela 12.** Comportamento das propriedades em relação ao aumento da temperatura de processamento

<b>Propriedade</b>	<b>Comportamento</b>
Erro de Planeza (mm)	↑
Erro de Circularidade (mm)	↑
Massa (g)	↑
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	↑
Grau de Cristalinidade (%)	↑
Luminosidade (L)	↓
Verde-Vermelho (a*)	↓
Amarelecimento ( b*)	↓
Brilho (G)	↓
Opacidade (o)	↓
Resistência ao Impacto (J/m)	↓
Dureza (Shore D)	↑
MFI (g/10min)	↑

Fonte: Autor

Desta forma, percebemos que alcançar as condições ideais para os requisitos de qualidade da peça com este tipo de geometria pode ser difícil, porém é possível mesclar algumas características de processamento, para garantir o que é de interesse comum. Lembrando que para alcançarmos benefícios em algumas propriedades devemos abrir mão de outras. [21]

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs a análise da relação entre a estrutura obtida por diferentes parâmetros de injeção e as propriedades resultantes destas alterações de parâmetros para o polipropileno.

Conclui-se que a velocidade de injeção não apresentou mudanças significativas nas propriedades físicas e mecânicas.

Já a variação da temperatura de processamento possui uma influência maior na estrutura do polipropileno que, por sua vez, influencia diretamente em algumas propriedades físicas, mecânicas e reológicas avaliadas.

Pode-se afirmar que, relativo as características geométricas quanto maiores a velocidade de injeção para a temperatura de 190°C menores os erros de planeza e circularidade. Já para a temperatura de 230°C ocorre o oposto e os erros tendem a aumentar com o aumento da velocidade de injeção.

O mesmo comportamento foi observado para variação da massa das peças injetadas, que para a temperatura de 190°C diminui com o aumento da velocidade de injeção e para a temperatura de 230°C aumenta de acordo com o aumento velocidade de injeção.

As velocidades de injeção não apresentaram mudanças significativas da densidade e do grau de cristalinidade, porém quanto maior a temperatura de processamento maior a densidade e conseqüentemente maior o grau de cristalinidade.

Os resultados colorimétricos e ópticos das peças injetadas foram influenciados significativamente tanto pela velocidade de injeção quanto pela temperatura de processamento.

A resistência ao impacto é influenciada pela velocidade de injeção, para a temperatura de processamento de 190°C quanto maior a velocidade de injeção menor a resistência ao impacto. Já para a temperatura de 230°C ocorre efeito contrário, a resistência ao impacto aumenta com o aumento da velocidade de injeção.

A dureza possui influência direta do grau de cristalinidade então a variabilidade da dureza é dependente da temperatura. Quanto maior a temperatura de processamento, maior a densidade e o grau de cristalinidade e maior a dureza. A velocidade de injeção não apresentou influência significativa.

O índice de fluidez não apresentou variação em decorrência do aumento da velocidade de injeção para ambas as temperaturas, porém percebe-se a forte influência da temperatura, pois à medida que se aumenta a temperatura de processamento aumenta-se também o Índice de Fluidez do material.

Assim, deve-se buscar a melhor condição de processamento de acordo com os requisitos do projeto da peça em questão. Desta maneira, é possível combinar melhores propriedades físicas, mecânicas e reológicas, com menor custo e menores tempos de produção e de tomada de decisões.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A correlação entre estrutura e propriedades depende também da geometria da peça estudada, recomenda-se o estudo com peças de diferentes geometrias da estudada. Outra sugestão é ampliar a avaliação das características geométricas visto que as tolerâncias geométricas são uma tendência industrial.

Outros ensaios podem ser aplicados como os de tração, flexão, ensaios térmicos e de microscopia que não puderam ser realizados devido às limitações gerais e as limitações geométricas da peça selecionada para essa pesquisa.

Esse estudo destacou o processamento do PP homopolímero, novos estudos podem contemplar outras resinas, especialmente outras *commodities* muito utilizadas em indústrias no Brasil e no mundo.

Estudos acerca da utilização de aditivação nas formulações de materiais também são recomendados, visto que podem alterar a estrutura do material e conseqüentemente as propriedades do mesmo.

Estudos de DOE (Design of Experiments) aplicados na injeção podem ser realizados para aprimorar a análise dos parâmetros de influência.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PEARSON EDUCATIONAL DO BRASIL. **Gestão Ambiental**, São Paulo: Ed. Pearson 2012.

[2] CAMPOS, V. F. **TQC: Controle da Qualidade Total**. 4. ed. Belo Horizonte: Bloch, 1994.

[3] BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial: Conceitos, modelos e instrumentos**. São Paulo: Saraiva, 2004.

[4] PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: Como Fazer da Reciclagem um Negócio Lucrativo**. São Paulo: ArtLiber, 2004.

[5] LIMA, M. H. A. C. **Reciclagem de resíduos urbanos: plásticos – metais – Vidros: Estudo de caso na cooperativa central Tietê**. São Paulo, 2009. Centro Paula Souza, Centro Tecnológico da Zona Leste.

[6] ABIQUIM. **Indústria química no Brasil**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/pdf/indQuimica/AIndustriaQuimica-SobreSetor.pdf>>. Acesso em: 18 de Junho de 2016.

[7] HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro: vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.

[8] CERQUEIRA, V.; HEMAIS, C. A. Estratégia Tecnológica e a Indústria Brasileira de Transformação de Polímeros. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Rio de Janeiro: vol. 11. nº 3, p. E7-E10, 2001.

[9] BRASKEM. **Breve história dos Polos Petroquímicos**. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/show.aspx?idCanal=YlvXIS7BgoLxL7WvVwvP5A==#01>>. Acesso em: 18 de Maio de 2016.

[10] ABIPLAST. **Indústria Brasileira de Transformação de Material Plásticos**. Disponível em: <

[http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf)>. Acesso em: 06 de Maio de 2016.

[11] PEREIRA, E.R. **Viabilidade Técnica do Reaproveitamento e Valorização das Borrás de PEAD Provenientes do Processo de Injeção de Termoplásticos**. 2015. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2015.

[12] MILLER, L. et al. Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector. **Journal Materials**, v.7, n. 8, p. 5883-5902, Ago. 2014.

[13] MONARO, R.L.G.; LIMA, M. C. Plásticos de engenharia como agentes competitivos na indústria automobilística. **Revista Intellectus**, v. 1, n. 26, p. 31-45, Jan. 2014.

[14] THE LIGHTWEIGHTING AUTOMOTIVE MARKET. **Revista Reinforced plastics**. p. 14-21, Mar. 2009.

[15] CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA. A utilização de plásticos na construção civil, 40, 2012, Belém. **Anais...Pará: COBENGE**, Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental.

[16] ANTONY L. et al. Applications and societal benefits of plastics. **Journal Royal Society Publishing**, London, p. 1-7, Set. 2009.

[17] ABIPLAST. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil\\_2010.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf) >. Acesso em: 03 de Junho 2016.

[18] FELDMAM, D. **Polymeric Building Materials**. London: Elsevier Applied Science, 1989.

[19] MANO, E. B.; Mendes, L. C. São Paulo **Introdução a polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Bücher, 1999.

[20] CALLISTER, J. W. D. **Materials Science and Engineering**. An introduction 30. Ed. New York: John Willey & sons, 1994.

[21] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

[22] FERREIRA, A. B. H. Dicionário on-line. Disponível em: <<http://www.dicionariodoaurelio.com/polimero>>. Acesso em: 23 de Maio de 2016.

[23] CADORE, S. MATOSO, E. et. al. Espectrometria Atômica e a determinação de Elementos Metálicos em Materiais Poliméricos. **Revista Química Nova**. V. 31, p.1533-1542. São Paulo, 2008.

[24] MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995.

[25] TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

[26] TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregados em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007. 180f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

[27] RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**. Washington: Taylor & Francis, 1996.

[28] ALMEIDA, A. B. **Madeira Plástica: Estudo da viabilidade Técnico e Econômica a partir do resíduo sólido**. 2013. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[29] NETO, R. B. et. al. **Poliolefinas**. Disponível em: <[HTTP://www.iq.ufrgs.br/solid.html](http://www.iq.ufrgs.br/solid.html)>. Acesso em: 28 de Maio de 2016.

[30] MARCONCINI, M. M. *et al.* **Caracterização de compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açaí.** Emprapa, 2008. Disponível em: <<https://sigaa.ufrn.br/sigaa/verProducao?idProducao=91582&key=2ceff50a2a2d969d207b8ed2529fb1fd>> Acesso em: 14 de Junho de 2016.

[31] CRUZ, C. V. M. **Estudo das Propriedades de Barreira em Filmes de Nanocompósitos obtidos de blendas de PEAD/PEBDL com Montmorilonita Organofílica.** 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Área de Concentração de Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

[32] ENDRES, L. **Síntese e caracterização de PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno.** 2004. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[33] REPSOL Disponível em: <[http://www.repsol.com/pt\\_pt/corporacion/conocer-repsol/canal-tecnologia/aplicamos-nuevas-tecnologias/quimica/Poliolefinas.aspx](http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/canal-tecnologia/aplicamos-nuevas-tecnologias/quimica/Poliolefinas.aspx)> Acesso em: 10 de Junho de 2016.

[34] SANTOS, A. C.C. **Avaliação das propriedades e aplicações do Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM).** 2011. 33f. Dissertação (Monografia) – programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – PEI, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

[35] BRASKEM. Disponível em: < [https://www.braskem.com.br/relatorio-anual-2015?utm\\_source=Site&utm\\_medium=BannerDestaque&utm\\_campaign=Informe2015-Brasil](https://www.braskem.com.br/relatorio-anual-2015?utm_source=Site&utm_medium=BannerDestaque&utm_campaign=Informe2015-Brasil)>. Acesso em: 15 de Junho de 2016.

[36] DREAMSTIME, 2016. Disponível em: < <http://pt.dreamstime.com/ilustrao-stock-plstico-do-polipropileno-polypropene-pp-estrutura-qumica-li-image48133556> >. Acesso em: 14 de Junho de 2016.

[37] MACHADO, G. **Estudo da Morfologia e cristalinidade em Polipropileno Isotático a deformação uniaxial em temperatura ambiente.** 2002. Tese

(Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2002.

[38] ALBUQUERQUE, J.C. **O plástico na prática: Manual de aplicações dirigida a pessoal envolvido em manutenção, projetos, nacionalização e compras.** Editora Sagra, ISBN: 85-241-0260-8 – Porto Alegre, 1990.

[39] MACEVOY, B. **Modern Color Models.** Disponível em: <<http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>>. Acesso em: 14 Fevereiro 2015.

[40] CUSTOMPART. **Injection Molding,** Disponível em: <<http://www.custompartnet.com/wu/InjectionMolding>>. Acesso em: 22 Junho de 2016.

[41] MENGES, G, MICHAELI, W, MOHREN, P. **How to make injection molds.** Third Edition. Hanser Publishers, Munich, 2001.

[42] BARBOSA, E. J. A. **Processos de fabricação – Introdução aos moldes de injeção plástica.** Apresentação. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/3471159/>. Acessado em: 30 de Junho de 2016.

[43] HARADA, Julio. **Moldes para injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos.** São Paulo: ArtLiber, 2004.

[44] MIGUEL, P. A. C. **Qualidade: Enfoques e Ferramentas.** 1ª Edição. Editora ARTLIBER, ISBN: 8588098040, 272 pg, 2001.

[45] SCARRABONI, A et al. **Telecurso 2000: Curso profissionalizante: Mecânica: Metrologia.** Rio de Janeiro: Fundação Roberto Marinho, 2003. 244p.

[46] MOURA, R. S, **Ganhos associados ao uso das especificações e tolerâncias geométricas em projetos mecânicos.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Engenharia Mecânica – Instituto Federal Sul-rio-grandense – Campus Sapucaia do Sul (IFSul). Sapucaia do Sul, 2016.

[47] NETO, G. S. **GD&T: Por que?** Disponível em: [http://www.setecnet.com.br/qualidade/includes/GD&T\\_Porque.pdf](http://www.setecnet.com.br/qualidade/includes/GD&T_Porque.pdf). Acesso em: 20 de Abril de 2014.

[48] ASME Y 14.5. The American Society of Mechanical Engineers, **Dimensioning and Tolerancing**, 2009.

[49] WANDECK, M, SOUSA, A. R. **Análise Funcional E Metrológica Dos Princípios De Taylor E Da Independência Na Especificação E Controle Geométrico De Produtos**. Anais do 1º Congresso Internacional De Metrologia Mecânica, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

[50] CAMARGO, R **Estudo Da Otimização Dimensional Para Controle De Projeto Robusto Em Sistema De Análise De Tolerância**. 176 pg. Dissertação (Mestre em engenharia de produção) - Universidade Metodista De Piracicaba, Faculdade De Engenharia, Arquitetura E Urbanismo. Programa De Pós Graduação Em Engenharia De Produção, 2010.

[51] GARCIA, A, SPIM, J. A, SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC,ISBN: 978-85-216-2067-9, 2012.

[52] MARAGHI, R. **Defeitos de moldagem na injeção de plásticos**. Adaptação e tradução para o português, Teodoro Dias Junior. 134 páginas, Publicação: Plassoft Tecnologia Ltda, CDU: 621.74.004.64-036 – Salvador, 1997.

[53] CAVALHEIRO, A. Z. **A influência dos Parâmetros de Moldagem na Estrutura e Propriedades de peças de paredes Espessas e Finas de Polipropileno Isotático Injetadas em Moldes Protótipo Fabricados por Vazamento de Resina Epóxi**. 2007. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

[54] ERHARD, G. **Designing with Plastics**. ISBN-10: 1569903867. Munich: Hanser Publishers, 2006.

[55] CANEVAROLLO, Jr., S. J. Técnicas de **Caracterização de Polímeros**. Artliber, São Paulo, 2007.

[56] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TUBOS PLÁSTICOS. **Determinação da densidade de plásticos por deslocamento**.

[57] ASTM D792 – 13. **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**.

[58] ASTM D2244 – 14. **Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates**.

[59] ASTM D-256-10. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**.

[60] ASTM D 2240-05. **Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness**.

[61] ASTM 1238-13. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**.

[62] ASTM D3418-12. **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**.

[63] ANDREW, J. Peacock **Handbook of Polyethylene: Structures Properties and applications**. New York, jan. 2000. Apud: Torres Amelia A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregados em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007, 19f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

[64] DENARDIN, E. L. G. **Rearranjo Estrutural de PET durante compressão plana**. 2004. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[65] AKCELRULD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª Ed. São Paulo: Manole, 2007.

[66] MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007. 66f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

[67] WHITE, J. L.; CHOI, D. **Polyolefins Processing, Structure Development and Properties**. Munich: Hanser Publishers, 2005.

[68] BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS. **Colors is measured**. Disponível em: <[http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/color/en/Intro\\_Solid\\_Color.pdf](http://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/color/en/Intro_Solid_Color.pdf)>. Acesso em: 18 Janeiro de 2016.

[69] TREVOR, L. ET al. **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)**. Disponível em: <[http://www.degruyter.com/dg/viewarticle.fullcontentlink:pdfeventlink/\\$002fj\\$002fpac.2014.86.issue-4\\$002fpac-2012-0609\\$002fpac-2012-0609.pdf?format=INT&t:ac=j\\$002fpac.2014.86.issue-4\\$002fpac-2012-0609\\$002fpac-2012-0609.xml](http://www.degruyter.com/dg/viewarticle.fullcontentlink:pdfeventlink/$002fj$002fpac.2014.86.issue-4$002fpac-2012-0609$002fpac-2012-0609.pdf?format=INT&t:ac=j$002fpac.2014.86.issue-4$002fpac-2012-0609$002fpac-2012-0609.xml)>. Acesso em: 19 de Agosto de 2016.

[70] DENARI, G. B. C.; GOMES, E. T. **Princípios e Aplicações de Análises Térmicas**. 2012, 48f. Dissertação ( Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em engenharia Química, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2012.

[71] PEREIRA, T. M. **Caracterização térmica TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual de hormônios bio-idênticos estírol e estradiol**. 2013. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2013.

[72] MACHADO, M. L. C. et al. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxitirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Mackenzie, v. 20, n 1, p. 65-71, 2010.

[73] FISCHER, Jerry M. **Handbook of molded part shrinkage and warpage**. 1a ed. Norwich-EUA, Ed. Plastics Design Library, 2002.

[74] PERKI-ELMER, **Manual Aplications**. Connecticut, jan. 1986. Apud: DENARDIN E.L.G. **Rearranjo estrutural de PET durante compressão plana**. Tese (Doutorado em Engenharia) – programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[75] LINCK, C; ZUCOLOTTO, I; OLIVEIRA, J. A. P; SANTANA, R. M. C. **Análise da influência da velocidade de injeção no controle geométrico de forma de peças injetadas em Polipropileno (PP)**. 4º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul (INOVTEC), 10 a 12 de Novembro, 2015. Anais Pg 205 a 216. ISBN: 2446-7618, 2015.

[76] CANEVAROLLO, J. S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, 3 ed. Artliber, 2013

[77] BRETAS, R. E. S; ÁVILA, M. A. D, **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2ª Edição. EDUFSCar, São Carlos, 2010.

[78] KRISHNARAJ, V.; PRABUKARTHI, A.; RAMANATHAN, A.; ELANGHOVAN, N.; SENTHIL KUMAR, M.; ZITOUNE, R. & DAVIM, J. P. - **Optimization of machining parameters at high speed drilling of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) laminates** - Compos. Part B Eng., 43, p.1791 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.007>.

[79] GUTIERREZ, J. C. H; RUBIO, J. C. C; FARIA, P. E. DE; DAVIM, J. P. **Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas**. *Polímeros* [online]. 2014, vol.24, n.6, pp. 711-719. ISSN 0104-1428.

[80] MAZALI, I. O. **Laboratório de Química do Estado Sólido, Métodos Processos e Técnicas - Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes**. Disponível em: <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meprotec\\_densidade\\_arquimedes.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf)>. Acesso em 19 de Julho de 2014.

[81] RIBEIRO, M. V. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos as intempéries**. 2004. 192f. Dissertação (Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São, São Paulo, 2004.

[82] DE PAOLI, A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acesso em: 14 de Fevereiro de 2016.

[83] NARDI, D. T. **Estudo da formação de cor em polímeros irradiados com feixe de elétrons**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[84] SCHARNESKY, C. C. **Estudo da Degradação de Artefatos de Borracha Natural Aditivada com Nanocargas**. 2013. 88f. TCC (Engenharia de Materiais) – Programa de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[85] FOSTER, R. S. **Correlação de Propriedades Físicas e Óticas de Filmes Planos de PEBDL sob diferentes condições de processamento**. 2012. 51f. TCC (Engenharia de Materiais) – Programa de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

[86] CORREA, C. A.; et. al. Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado. **Revista Polímeros**. São Carlos, v.9, n.1, p. 76-84, 1999.

[87] LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**. Chicago, ASM International, p. 482, 2003.

[88] INNOVA. **Manual de injeção**. Disponível em: <[http://www.innova.ind.br/upload/others/files/Manual\\_de\\_Injecao.pdf](http://www.innova.ind.br/upload/others/files/Manual_de_Injecao.pdf)>. Acesso em: 17 de Maio de 2016.

[89] FERRO, V. P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6,6 com e sem reforço de fibra de vidro.** 2003. 74f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares associada à universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[90] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **Nuclear and Space Radiation Effects on Material.** Disponível em: <<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19710015558.pdf>>. Acesso em: 22 de Maio de 2016.

[91] TIGGEMANN, H. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico.** 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2012.

[92] HAGE, J. E.; CANEVAROLLO, S. J. **Caracterização de Polímero.** Artliber, São Paulo, 2004.