

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ANA PAULA MULLER ARAUJO
Engenheira Química

RECICLAGEM DE POLIAMIDA EM ARTEFATOS DE ENGENHARIA

Porto Alegre

2017

ANA PAULA MULLER ARAUJO

RECICLAGEM DE POLIAMIDA EM ARTEFATOS DE ENGENHARIA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Dra Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-coordenador: Dr. Afonso Reguly

Araujo, Ana Paula Muller

RECICLAGEM DE POLIAMIDA EM ARTEFATOS DE ENGENHARIA – ANA PAULA MULLER ARAUJO – 2017.

63 f.: Il.; 30cm.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2017.

Orientadora Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

1. Poliamida; 2. Reciclagem; 3. Fibra de vidro; 4. Plástico de Engenharia

I. de Camargo Forte, Maria Madalena, orient. II. Título.

ANA PAULA MULLER ARAUJO

RECICLAGEM DE POLIAMIDA EM ARTEFATOS DE ENGENHARIA

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: 24 / 10 / 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/PPGEM

Prof^a. Dr^a. Ruth Campomanes Santana – UFRGS/PPGEM

Dr^a Alessandra Baldissera – UFRGS/EE/DEMAT

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre iluminar o meu caminho.

Aos meus pais queridos e amados, Romualdo e Cleci, e aos meus irmãos Ricardo e Rogério, que sempre me apoiaram nos momentos difíceis e pelos constantes incentivos aos estudos e ao conhecimento.

Ao meu marido Roberto por todo amor, apoio e incentivo.

Ao meu filho Gabriel, minha principal inspiração para conclusão deste trabalho.

A todos amigos e familiares pela compreensão nos momentos de ausência.

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, pela compreensão, apoio, incentivo e paciência ao me orientar no trabalho desta dissertação.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela possibilidade de pesquisa e desenvolvimento.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) pelo apoio técnico nos ensaios de tração, DMA, TGA e DSC, em especial aos bolsistas Ana Kelly e Maikson pela dedicação na realização dos testes.

Ao Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros pela confecção dos corpos de prova de poliamida.

À empresa Coman pela colaboração e realização do reprocessamento do material (poliamida), em especial à técnica Angela.

À empresa Dana Indústrias Ltda pela oportunidade, incentivo e recursos disponibilizados para a execução do trabalho.

TRABALHO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

ARAUJO, A.P.M; FORTE, M.M.C. **Reciclagem de Poliamida em Artefatos de Engenharia.** 13º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal, RN, 2015.

RESUMO

Polímeros termoplásticos têm sido cada vez mais utilizados como material de engenharia, e a poliamida 66, poli (hexametileno adipamida) (PA66), tem participação expressiva na confecção de artefatos ou peças técnicas para a indústria automotiva. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi reaproveitar como matéria-prima, para confecção de peças novas, poliamida 66 com 35% de fibra de vidro proveniente de tampas de válvulas de motor sucateadas pela indústria automotiva. As misturas de poliamida virgem (PA66FV35) e de poliamida reciclada (PA-Rec) foram preparadas contendo 5%, 10%, 20% de PA-Rec, e comparadas com o material virgem. A mistura destes materiais foi processada em extrusora de rosca simples e injetada para confecção de corpos de prova. As composições PA66FV35/PA-Rec foram avaliadas por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmico - Mecânica (DMA) e ensaio de tração. Verificou-se uma maior influência de PA-Rec na propriedade módulo de elasticidade (tração) e para os módulos de perda e armazenamento (DMA). Em relação à tensão de ruptura, houve uma maior variação para as amostras com mais de 10% de PA-Rec. Para os demais ensaios não houve diferença significativa entre as cinco diferentes composições. Foi verificado que é possível adicionar até 5% de material reciclado na produção de tampas de válvulas de motores, sem que haja perda das propriedades do material, portanto há viabilidade de utilização de poliamida reprocessada em escala de produção. O reaproveitamento de PA66FV35 na confecção de peças novas além de reduzir o impacto ambiental, proporciona também redução de custos com matéria-prima e, conseqüentemente o valor das peças técnicas produzidas com parte do material reciclado.

ABSTRACT

Thermoplastic polymers have been increasingly used as engineering material, and polyamide 66, poly (hexamethylene adipamide) (PA66), plays an important role in the manufacture of technical artifacts or parts for the automotive industry. In this context, the objective of this work was to reuse as raw material, to make new parts, polyamide 66 with 35% glass fiber from motor valve caps scrapped by the automotive industry. Blends of virgin polyamide (PA66FV35) and recycled polyamide (PA-Rec) were prepared containing 5%, 10%, 20% PA-Rec, and compared to the virgin material. The mixture of these materials was processed in a simple screw extruder and injected for the preparation of specimens. PA66FV35 / PA-Rec compositions were evaluated by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Exploration Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and tensile test. There was a greater influence of PA-Rec on the modulus of elasticity (traction) and on the loss and storage (DMA) modulus. In relation to the maximum tension, there was a greater variation for the samples with more than 10% PA-Rec. For the other tests there was no significant difference between the five different compositions. It was verified that it is possible to add up to 5% recycled material in the production of motor valve caps, without losing the properties of the material, so it is feasible to use reprocessed polyamide in production scale. The reuse of PA66FV35 in the manufacture of new parts, besides reducing the environmental impact, also reduces costs with raw material and, consequently, the value of the technical parts produced with part of the recycled material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da poliamida 6 (<i>nylon-6</i>) e da poliamida 6.6 (<i>nylon-6.6</i>)....	21
Figura 2 - Modelo figurativo da morfologia de um polímero semicristalino.....	22
Figura 3 - Representação da estrutura química dos monômeros e mero formado na reação de obtenção da poliamida 6.6.....	23
Figura 4 - Estrutura química molecular da forma α da PA 6.6: (a) sequencias com pontes H e (b) malha elementar (H sem ponte estão omitidos).....	24
Figura 5 - Micrografia de MEV da superfície de fratura de composto de PA 6.6 com 30% de fibra de vidro.....	25
Figura 6 - Exemplo de termograma de DSC e transições térmicas observadas para um polímero semicrsitalino.....	35
Figura 7 - Imagem do desumidificador utilizado.....	40
Figura 8 - Imagem da máquina injetora utilizada.....	41
Figura 9 - Imagem da tampa de válvulas.....	41
Figura 10 - Imagem das tampas de válvulas para reprocessamento.....	41
Figura 11 - Imagem do moinho de facas da 1ª etapa de moagem (a) e tampas de válvulas no interior do moinho de facas (b).....	42
Figura 12 - Imagem do material após a 1ª etapa de moagem das tampas (a) e transporte para para o 2º moinho (b).....	42
Figura 13 - Imagem do material após a 2ª etapa de moagem.....	43
Figura 14 - Imagem do material durante o processo de secagem.....	43
Figura 15 - Imagem do material na zona de alimentação (a) e de saída (b) da extrusora.....	44
Figura 16 - Imagem do peletizador (a) e do composto de PA 66 granulado ou pellets (b).....	44
Figura 17 - Desenho e dimensões de corpo de prova para ensaio de tração segundo norma ISO 527-2 tipo 1A (a) e imagem dos corpos de prova do composto de PA 66 (b).....	45
Figura 18 - Imagem da balança termoanalítica	47
Figura 19 – Imagem do equipamento para análise de DSC.....	47
Figura 20 - Imagem da máquina Instron com vídeo extensômetro.....	49
Figura 21 - Imagem do equipamento para ensaios de análise de DMA.....	49
Figura 22- Termograma de TGA das amostras PA66/PA-Rec.....	51
Figura 23 - Termograma de DTG das amostras PA66/PA-Rec.....	51
Figura 24 -Termograma de DSC ilustrando a curva com pico endotérmico das amostras PA66/PA-Rec.....	54

Figura 25 - Termograma de DSC ilustrando a curva com pico exotérmico das amostras PA66/PA-Rec.....	55
Figura 26 - Módulo de Elasticidade em função do tipo de amostra.....	56
Figura 27 - Tensão de Ruptura em função do tipo de amostra	56
Figura 28 - Deformação na Ruptura em função do tipo de amostra.....	57
Figura 29 - Comportamento Mecânico.....	58
Figura 30 - Módulo de Armazenamento em função da temperatura.....	60
Figura 31 - Módulo de Perda em função da temperatura.....	60
Figura 32 - Curva de Tan Delta em função da temperatura.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de polímeros comerciais e respectiva faixa de massa molar numéricamédia (Mn).....	19
Tabela 2 - Propriedades da PA 6 processada repetidamente, temperatura de processamento= 280°C, média e desvio-padrão de cinco testes.....	28
Tabela 3 - Temperatura de moldagem por injeção de diferentes poliamidas	33
Tabela 4 - Composição das Misturas PA66 / PA-Rec.....	45
Tabela 5 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração de acordo com a norma ISO 527-2 tipo 1 ^a	46
Tabela 6 - Temperaturas inicial e final de perda de massa, temperatura e taxa de decomposição máxima (DTG) e % de massa residual a 900°C das cinco amostras.....	52
Tabela 7 - Valores de temperatura de fusão e de cristalização, entalpia de fusão e de cristalização e grau de cristalinidade das cinco amostras.....	54
Tabela 8 - Valores das propriedades mecânicas das misturas das cinco amostras.....	55
Tabela 9 - Valores da Tg, tan δ , módulo de perda (E'') e de armazenamento (E') das cinco composições.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASA	Acrilonitrila Estireno Acrilato
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
E´	Módulo de Armazenamento
E´´	Módulo de Perda
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Poliamida
PA66	Poliamida 66
PA66FV35	Poliamida 66 com 35% de fibra de vidro
PA-Rec	Poliamida reciclada
PBT	Poli (tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade
PET	Poliétereftalato de Etila
PMAA	Polimecrlato de Metila
PS	Poliestireno
POM	Polióxido de Metileno
PVC	Policloreto de Polivinila
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
Tanδ	Tangente de delta
T _m	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	12
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISAO BIBLIOGRAFICA	18
3.1 Materiais poliméricos aplicados na Engenharia.....	18
3.2 Polímeros termoplásticos aplicados na indústria automotiva.....	20
3.3 Poliamidas e Poliamida 66.....	20
3.3.1 Compostos termoplásticos de poliamida com fibra de vidro.....	24
3.3.2 Reciclagem de Poliamida e Processamento.....	29
4 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 Materiais	34
4.2 Equipamentos.....	34
4.3 Fluxograma de Processo.....	34
4.3.1 Produção das tampas de válvulas.....	35
4.3.1.1 Secagem da poliamida.....	35
4.3.1.2 Injeção das tampas de válvulas.....	36
4.3.2 Seleção das tampas de válvulas.....	36
4.3.3 Reprocessamento da poliamida.....	37
4.3.3.1 Processo de Moagem.....	38
4.3.3.2 Secagem do material moído.....	39
4.3.3.3 Extrusão e Peletização.....	39
4.3.4 Preparação das Misturas de PA virgem/PA reciclada.....	40
4.3.5 Confeção dos Corpos de Prova.....	41
4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	42
4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	43
4.6 Ensaio de Tração.....	44
4.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

5.1 Comportamento térmico das misturas PA66 / PA-Rec.....	46
5.1.1 Estabilidade térmica por TGA.....	46
5.1.2 Avaliação do comportamento térmico - fusão e cristalinidade (DSC).....	48
5.2 Comportamento mecânico das misturas PA66 /PA-Rec (Tração).....	51
5.3 Comportamento viscoelástico das misturas PA66 /PA-Rec (DMA).....	54
5.4 Comentários finais.....	57
6 CONCLUSÕES.....	59
7. TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
ANEXO 1: Propriedades da Poliamida PA66.....	65

1 INTRODUÇÃO

A preocupação quanto à preservação do meio ambiente vem aumentando consideravelmente nos últimos anos, o que tem levado a adoção de tecnologias ou desenvolvimentos sustentáveis, principalmente na indústria automobilística, associados a uma gestão ambiental, à qualidade e à competitividade. No segmento de transporte, o uso e os processos de transformação dos polímeros teve um destaque importante na redução dos descartes provenientes do processo produtivo, através da reutilização de materiais descartados na produção de artefatos novos. A recombinação do material reciclado e material virgem ou a matéria-prima, passou a ser uma prática comum na indústria visando o aproveitamento do material descartado [1]. Muitas montadoras de automóveis vêm percebendo os benefícios da utilização de plásticos *commodities* e de engenharia em seus projetos, em termos de flexibilidade, funcionalidade, reciclabilidade e potencial de redução de peso e custo [2].

O uso de plásticos em automóveis continuou a crescer ao longo dos últimos 20 anos. A principal razão para isso é que eles ajudam a reduzir a massa do veículo. Um carro mais leve consome menos combustível, o que também se traduz em menos emissões de escape. Além disso, as peças de plástico não são propensas à corrosão, oferecem flexibilidade e resiliência para maior segurança, têm muito bom isolamento térmico, reduzem o ruído e permitem uma utilização ideal do espaço. Hoje, um veículo médio consiste em 12-15% de peças de plástico. Supondo que um carro médio pesa 1300 kg, isso equivale a 150-200 kg de plástico por veículo

Em virtude da alta estabilidade térmica, as poliamidas podem ser reprocessadas diversas vezes com baixa perda de suas propriedades, o que torna este material um excelente candidato para fins de reciclabilidade [3]. A poliamida 6,6 com 35% de fibra de vidro é o polímero mais extensivamente utilizado na indústria automotiva, em diversas aplicações, como por exemplo em tampa de válvulas de motor, objeto de estudo neste trabalho. Devido à pouca disponibilidade de informações sobre a durabilidade e efeito nas propriedades críticas, poucas e pequenas quantidades de poliamidas têm sido utilizadas como material reciclável, no que tange a robustez e confiabilidade das peças

produzidas. Poliamidas recicláveis podem ser reutilizadas nas plantas de produção, diretamente no processo ou recicladas mecanicamente para aplicações de engenharia [4].

O uso de poliamida reforçada com fibra de vidro na moldagem de peças de engenharia na indústria automotiva tem sido uma ótima alternativa na substituição de peças em metal, devido às ótimas propriedades mecânicas, à facilidade de moldagem de peças complexas, à boa estabilidade dimensional e às altas taxas de produção associadas ao baixo custo. A utilização destes materiais em peças para este segmento industrial tem como fator positivo a redução de massa, quando comparadas com artefatos produzidos com materiais metálicos, o que contribui também para um menor consumo de combustível do veículo. No entanto, o resíduo gerado na produção de peças plásticas, como peças com defeito e material de canais de injeção, gera um volume de sucata com crescente preocupação devido ao alto custo de descarte e impacto ambiental. Neste contexto, a proposta principal deste trabalho é investigar a influência da incorporação do material reprocessado ao material virgem nas propriedades estudadas.

Neste trabalho, foi investigado o uso de poliamida reciclada (PA-Rec), proveniente de resíduos de tampas de válvulas do motor produzidas para uso na indústria automotiva, na produção de peças novas. Misturas de poliamida PA66 virgem reforçada com 35% de fibra de vidro (PA66VF35) e diferentes proporções desta poliamida reciclada (PA-Rec) foram avaliadas quanto as propriedades térmicas, mecânicas e viscoelásticas, comparativamente a matéria-prima PA66VF35. Foi avaliada a viabilidade da utilização de poliamida reciclada em escala industrial, de forma a contribuir para a redução do impacto ambiental, redução de custos de material, mantendo a qualidade do produto final.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi verificar a viabilidade de utilização da poliamida reciclada em escala industrial, mantendo-se as propriedades especificadas para o produto (tampas de válvulas de motor). Esse trabalho teve como objetivo específico evitar o sucateamento de tampas inservíveis. Para tal, as misturas de poliamida virgem carregada com 35% de fibra de vidro (PA66FV35) com a poliamida reciclada (PA-Rec) foram avaliadas comparativamente quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e viscoelásticas.

Para a realização deste trabalho foram utilizadas tampas de válvulas de motor que haviam sido sucateadas devido a problemas de qualidade, como por exemplo, peças com falhas ou com o dimensional fora do especificado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda com exclusividade o uso de poliamidas enquanto material de engenharia com emprego na indústria automobilística, suas propriedades e forma de reciclagem.

3.1 Materiais poliméricos aplicados na Engenharia

A denominação "plásticos de engenharia" é utilizada para aqueles polímeros comerciais com propriedades físicas superiores, que substituem materiais de engenharia tradicionais, tais como metais e madeira, em aplicações onde propriedades estruturais e térmicas são as mais importantes. Entre estes plásticos de alta performance se incluem o poli (tereftalato de butileno) (PBT), poli (tereftalato de etileno) (PET), policarbonato (PC), poliacetais, poliamidas (nylons), terpolímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) graus de engenharia, entre outros. Os polímeros são quase que totalmente originários da indústria petroquímica e apesar da crise do petróleo em 1973, observou-se um contínuo uso destes, com uma utilização crescente nos setores aeronáutico, automobilístico, eletrônico e eletrotécnico. O desenvolvimento industrial destes setores impulsionou a produção de polímeros técnicos ou plásticos de engenharia, como os policarbonatos, poliamidas, poliésteres, poliétersulfonas, poliamidas, etc., bem como polímeros de uso corrente ou *commodities* como o polietileno, polipropileno, PVC, ABS, etc. [5].

As vantagens das propriedades dos materiais plásticos, sejam termoplásticos ou termofixos, somadas às descobertas mais recentes envolvendo materiais poliméricos (incluindo nanotecnologia), tornaram os plásticos de engenharia tão presentes quanto os plásticos tradicionais, com o diferencial que estes atendem requisitos de projetos que, sem eles, não haveria a produção em massa de bens de consumo de última geração ou o uso de tecnologias avançadas. Praticamente todo setor do mercado e da indústria já faz uso de plásticos de engenharia. No setor automotivo, peças de poliamida (PA), polibutileno tereftalato (PBT), policarbonato (PC), polietileno de alta densidade (PEAD), poliacetal (POM), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrila estireno acrilato (ASA), poli(tereftalato de etileno) (PET), polimetil-metacrilato

(PMMA) e blendas as mais diversas (ABS-PBT, ASA) respondem, ano após ano, por mais aplicações externas, internas e *under-the-hood* (sob o capô), em praticamente todos os veículos de passeio e comerciais vendidos nas concessionárias.

Os plásticos de engenharia são aplicados em bens de consumo em geral em diversas formas. Produtos como, aparelhos eletrônicos, eletrodomésticos, microcomputadores, aparelhos celulares, luminárias, móveis e brinquedos, são apenas alguns exemplos que fazem amplo uso de plásticos de engenharia, seja sob a forma de peças, adesivos ou materiais de acabamento. Contrariamente aos plásticos tradicionais ou *commodities*, os plásticos de engenharia atendem parâmetros técnicos que os tornam indicados ou não em aplicações onde normalmente se emprega ligas metálicas. O desempenho é uma variável imprescindível para o plásticos de engenharia, diferentemente dos plásticos tradicionais em aplicações que não envolvam tecnologia. Dentre os plásticos de engenharia normalmente comercializados estão também polímeros reforçados, como por exemplo, as poliamidas 6 (PA 6) e 66 (PA 6.6) [6]. A Tabela 1 contém uma lista de alguns tipos de polímeros comerciais e respectivas faixa de massa molar numérica média (M_n).

Tabela 1 - Exemplos de polímeros comerciais e respectiva faixa de massa molar numérica média (M_n) [7]

Polímeros	Sigla	Faixa de massa molar M_n
Poli(etileno de Baixa Densidade)	PEBD	20.000 - 40.000
Poli(etileno de Alta Densidade)	PEAD	20.000 - 60.000
Polipropileno	PP	30.000 - 50.000
Poli(estireno)	PS	50.000 – 200.000
Poli(cloreto de Vinila)	PVC	40.000 - 80.000
Poli(cloreto de Vinila rígido)	PVC rígido	30.000 - 50.000
Poliamida 66	PA66	10.000 - 40.000
Poli(tereftalato de Etileno)	PET	15.000 - 50.000
Policarbonato	PC	15.000 - 40.000

3.2 Polímeros termoplásticos aplicados na indústria automotiva

Os plásticos têm demonstrado um alto índice de confiabilidade e muitas vantagens sobre os materiais tradicionais que vieram a substituir, tais como o aço, o alumínio e o vidro, por exemplo. Além de permitir maior flexibilidade de projeto e economia na produção, sua baixa densidade é essencial para a redução do consumo de combustíveis, uma vez que a substituição de materiais diversos por cerca de 100 quilos de plástico, em um carro pesando 1 tonelada, trará uma economia de combustível de 7,5%. Aproximadamente, para 100 quilos de peças plásticas utilizadas em um veículo, 200 a 300 quilos de outros materiais deixam de ser consumidos, o que se reflete em seu peso final. Assim, um automóvel, com uma vida útil de 150 mil quilômetros, poderá economizar 750 litros de combustível devido à utilização dos plásticos [8].

Em nível internacional, o relacionamento entre as indústrias de polímeros e de veículos tem sido intenso e bastante lucrativo. O uso de peças plásticas nos automóveis foi fundamental para se atingir melhores padrões de segurança, economia de combustível e flexibilidade de manufatura. Ao longo dos anos, os consumidores têm se tornado mais exigentes em relação aos produtos que adquirem, ou seja, carros com alta performance, com itens não menos importantes como confiabilidade, segurança, conforto, economia, estilo, preço competitivo e, cada vez mais, respeito ao meio ambiente. Tem-se observado que somente materiais plásticos permitem atender os desafios advindos dessas demandas conflitantes. Dados de fonte norte-americana [8] informam que, como são produzidos no país 15 milhões de carros/ano, quase 20 milhões de litros de gasolina são economizados e 4,7 milhões de toneladas de dióxido de carbono deixam de entrar na atmosfera devido ao uso de peças plásticas nos mesmos [9].

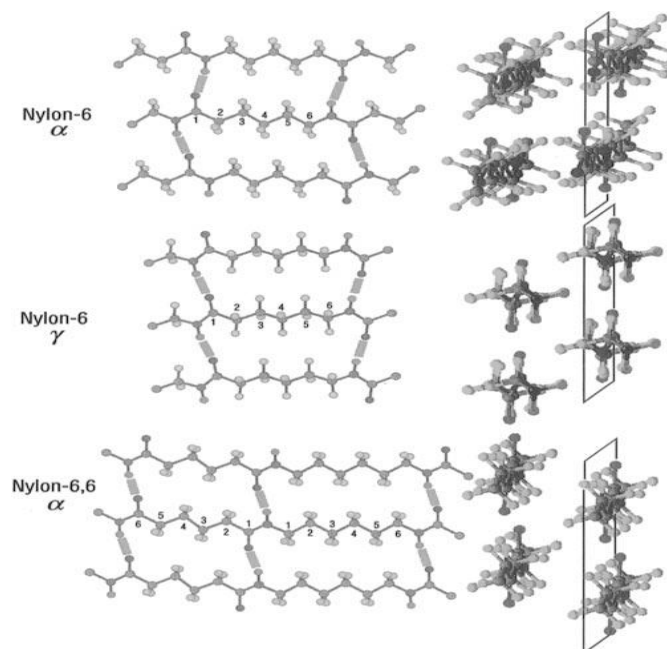
3.3 Poliamidas e Poliamida 66

As poliamidas constituem uma classe de polímeros bastante atraentes para aplicações de engenharia devido à combinação de propriedades, boa resistência química e à abrasão, elevada resistência à tensão e à flexão, estabilidade dimensional e fácil processamento [10]. Por outro lado, as poliamidas são bastante sensíveis ao entalhe, por apresentarem alta resistência

à iniciação de trinca, ou seja, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados. Além disso, devido ao seu caráter hidrofílico, propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica, elétrica e a aparência das peças moldadas variam de acordo com a umidade [11].

Dasgupta *et al.* [12] descreve as poliamidas como sendo segmentos de polietileno $(CH_2)_n$ separados por unidades de peptídeos $(NH-CO)$ que espacialmente se organizam tanto em paralelos como antiparalelos. Estas unidades de peptídeos possibilitam ligações intermoleculares entre hidrogênio e oxigênio, proporcionando à poliamida algumas propriedades típicas. A Figura 1 apresenta a estrutura química espacial da poliamida 6 (nylon-6) alfa e gama, comparativamente, a estrutura da poliamida 6.6 alfa.

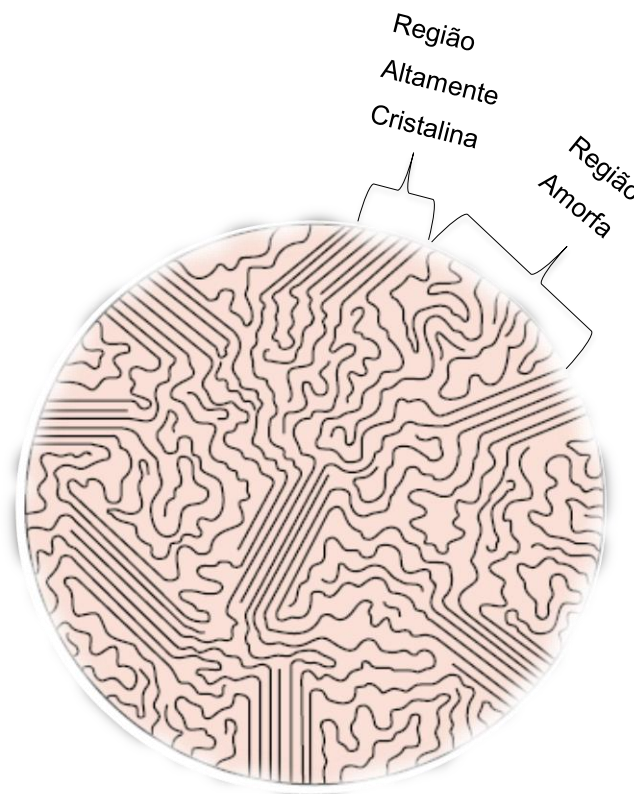
Figura 1 - Representação da estrutura química espacial da poliamida 6 (nylon-6) e da poliamida 6.6 (nylon-6.6) [12].



Em contraste com polímeros altamente cristalinos como o polietileno, as poliamidas, que são polímeros semicristalinos, podem ter seu grau de cristalinidade controlado em larga escala [12, 13]. A Figura 2 apresenta um

desenho do modelo figurativo da morfologia ou regiões amorfa e cristalina de um polímero semicristalino.

Figura 2 - Modelo figurativo da morfologia de um polímero semicristalino [13].



Existem diferentes tipos de poliamidas, porém as mais representativas deste grupo são a poliamida 6 e a poliamida 6.6 [12,15], que apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague com pontes de hidrogênio entre grupos funcionais [16]. Apresentam também custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial de seus monômeros [17].

. A poliamida 6.6 tem sido o termoplástico mais utilizado em aplicações de engenharia devido a combinação excelente de suas propriedades mecânicas e térmicas, resistência química e boa processabilidade. A poliamida 6.6 tem elevado ponto de fusão, acima de 200 °C, e aproximadamente 50% de sua estrutura é cristalina. Estas características fazem com que a poliamida 6.6 tenha uma boa resistência à tração, boa estabilidade térmica e boa resistência a

ataques químicos. Este polímero apresenta também excelente resistência a impactos repetidos. Sua solidificação rápida e a baixa viscosidade do seu fundido fazem dela um material apropriado para o processo de injeção, extrusão e outros processos de conformação [18].

A poliamida 6.6 é sintetizada a partir do ácido adípico e do hexametilendiamina, como representado no esquema da reação de polimerização mostrado na Figura 3, pelo aquecimento da mistura dos componentes. Na síntese ocorre a eliminação de uma molécula de água entre um grupo amina e um grupo carboxílico com formação de grupamentos amida, e um polímero de cadeia longa [19]. Polímeros com forças de interações intermolecular fortes como ligações tipo ponte de hidrogênio, apresentam momento dipolar permanente, associado à presença de grupos Cl, CN ou OH. Estas ligações, conforme ilustrado na Figura 4, são fator importante na cristalização das poliamidas, sendo que na poliamida 6.6 as pontes de hidrogênio intermoleculares se estabelecem entre os grupos amida e os grupos OH, como representado no desenho esquemático de sequências de macromoléculas de poliamida 6.6.

Figura 3 - Representação da estrutura química dos monômeros formados na reação de obtenção da poliamida 6.6 [18].

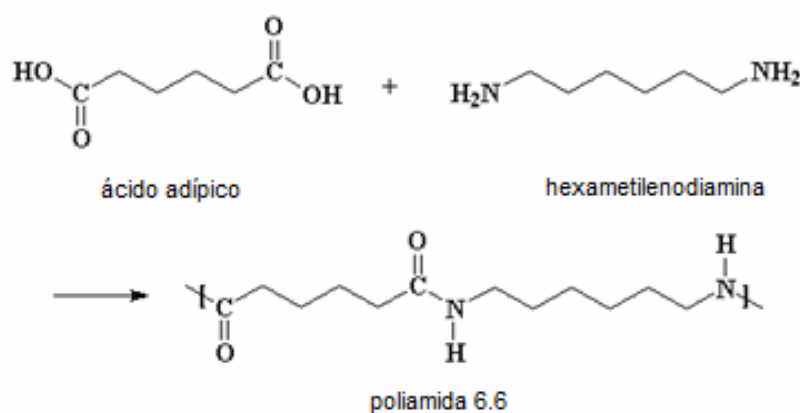
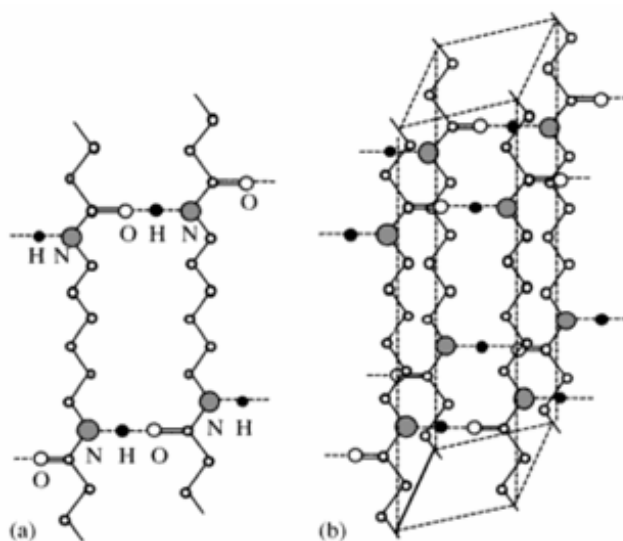


Figura 4 - Estrutura química molecular da forma α da PA 6.6: (a) seqüências com pontes H e (b) malha elementar (H sem ponte estão omitidos) [20].



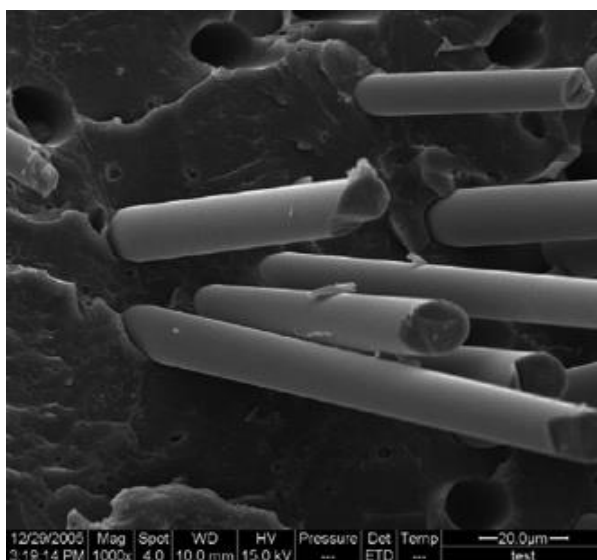
3.3.1 Compostos termoplásticos de poliamida com fibra de vidro

Os materiais dos compostos e compósitos podem ser definidos como misturas não solúveis de dois ou mais constituintes com diferentes composições, estruturas e propriedades que se combinam e que têm funções distintas, sendo uma responsável por suportar os esforços mecânicos (reforço) e o outro (matriz) por transferir os esforços mecânicos externos para o reforço [21]. Segundo Gay *et al.* [22], as propriedades dos compostos e compósitos são uma função das propriedades de suas fases constituintes e da geometria do reforço, a qual compreende forma, tamanho, quantidade, distribuição e orientação das fibras ou partículas. As características mais atrativas dos compostos termoplásticos poliméricos são o potencial de produção com baixo custo, alta tenacidade à fratura, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, boa processabilidade e a possibilidade de reciclagem da matéria-prima [23].

Ao longo das últimas décadas, compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro foram bem aceitos como materiais de engenharia para aplicações automobilísticas, indústrias aeroespacial e naval, em ambientes corrosivos, necessidade de alta resistência mecânica (módulo) e em aplicações em temperaturas abaixo de 0°C [24, 25]. A Figura 5 apresenta uma micrografia

de MEV da superfície de fratura criogênica de um composto de poliamida 6.6 carregada ou reforçada com 30% de fibra de vidro [26]. Verifica-se que há alinhamento das fibras perpendicularmente à superfície de fratura, devido a orientação destas durante o processamento do composto. Durante a fratura do composto as fibras são arrancadas (*pull out*) da matriz e se mantêm intactas devido a sua maior rigidez ou módulo. A utilização da fibra de vidro como reforço para a poliamida, proporcionou um grande aumento na utilização deste termoplástico em aplicações de engenharia. A adição de 10% a 50% de fibra de vidro na poliamida aumenta drasticamente sua resistência a tração, há maior estabilidade dimensional e estabilidade térmica em elevadas temperaturas.

Figura 5 - Micrografia de MEV da superfície de fratura de composto de PA 6.6 com 30% de fibra de vidro [26]



Para melhoria das propriedades dos compostos com fibra de vidro, um agente de acoplamento, normalmente um silano, pode ser utilizado para melhor interação entre o reforço e a matriz polimérica orgânica. Em composto de poliamida 6.6 com 35% de fibra de vidro [18], o composto de silano favoreceu um melhor acoplamento entre a superfície da fibra e a matriz de poliamida com melhoria das propriedades.

SUE *et al.* [29] em estudo sobre a avaliação das propriedades de uma

poliamida 6 reprocessada várias vezes utilizaram processo convencional de injeção. O processamento da PA 6 foi repetido 16 vezes, e após cada ciclo as propriedades mecânicas e reológicas da poliamida foram avaliadas e comparadas com as propriedades da poliamida 6 virgem. A mudança na estrutura química, massa molecular, distribuição de massa molecular e cristalinidade foram analisadas após cada ciclo. Os resultados dos ensaios de cromatografia por exclusão de tamanho demonstraram uma redução na massa molecular e um aumento na distribuição de massa molar como consequência da redução da viscosidade da poliamida fundida, no entanto não houve alteração da estrutura química da poliamida 6. Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelou que o grau de cristalização aumentou após vários ciclos de reprocessamento e que o tamanho dos cristalitos variou em consequência da variação da massa molar pelo reprocessamento. Quanto às propriedades mecânicas houve um aumento no módulo de tração e flexão após cada novo ciclo de processo, e uma redução na resistência ao impacto Izod.

SCAFFARO & MANTIA [30] avaliaram o efeito da umidade nas propriedades mecânicas e reológicas da poliamida 6 virgem, da poliamida 6 reprocessada mecanicamente no mesmo processo utilizado para processar a poliamida virgem e compostos de poliamida 6 virgem e reciclada com percentuais de 25%, 50% e 75%. Os resultados indicaram que a poliamida 6 reciclada após desumidificação não sofreu grande degradação em suas propriedades. A massa molecular e viscosidade Newtoniana foram bem similares a da poliamida 6 virgem e apresentaram uma redução aproximadamente linear para as diferentes composições. Este mesmo resultado foi observado para o material reciclado sem desumidificação, porém com adição de estabilizante. A poliamida 6 reprocessada com umidade e sem adição de estabilizante apresentou uma grande redução na massa molecular devido à degradação hidrolítica do material reciclado. As propriedades mecânicas variaram de forma complexa e não apresentaram um comportamento linear. Como resultado final, foi obtido um material mais rígido e brilhoso, se comparado com o material virgem, em todas as suas composições. Em estudo sobre comportamento mecânico da poliamida 6 reprocessada, PEYDRÓ *et al.* [31] reprocessaram

poliamida 6 virgem por cinco vezes. Após cada ciclo as propriedades da poliamida 6 reciclada mecanicamente foram avaliadas, com pequena variação na resistência a tração, alongamento e dureza. Porém a resistência ao impacto sem entalhe reduziu a cada novo ciclo de reprocessamento.

ERIKSSON *et al.* [32] analisaram o comprimento médio das fibras de vidro num compósito de poliamida 66 com 30% de fibra de vidro nas seguintes condições: material processado apenas uma vez, material moído e material reprocessado. Foi observado um decréscimo gradual, partindo do material virgem até o material reciclado, no comprimento de fibra. O atrito entre as fibras e a diminuição do comprimento destas, dominam durante o primeiro ciclo de moldagem por injeção, e etapas adicionais de reciclagem afetam as fibras em menor extensão. A primeira moldagem por injeção provocou redução de aproximadamente 29% no comprimento médio das fibras, enquanto a redução causada pelo reprocessamento foi de apenas 3,5%.

KURAM *et. al* [33] estudaram a poliamida 6 (PA6-FV) reforçada com fibra de vidro reprocessada em cinco ciclos de processamento. As amostras de PA6-FV reciclada foram caracterizadas por suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas em função do número de ciclos de processamento. Também foi investigado como os fatores controlados afetam os fatores de saída e quais as configurações de injeção ótimas destes parâmetros que podem ser empregadas para obter as melhores propriedades mecânicas. Para atingir esses objetivos, o projeto de parâmetro de nível misto de Taguchi (L18) foi empregado para o projeto experimental. O número de reciclagens, temperatura de fusão, temperatura do molde, pressão de injeção e pressão de retenção foram considerados como fatores de controle. As análises de regressão foram aplicadas para prever resistência à tração, força de produção, energia de impacto e resistência ao impacto. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para determinar os efeitos dos parâmetros de controle na resistência à tração, força de produção, energia de impacto e resistência ao impacto. Na injeção plástica de PA6-FV, o número de reciclagens foi considerado o fator mais efetivo nas propriedades mecânicas. Dos resultados experimentais os autores concluíram que houve diminuição das propriedades mecânicas após cada ciclo

de reprocessamento.

MEYER *et al.* [34] verificaram para poliamidas que o perfil de propriedades de poliamidas regeneradas combinava baixos valores de módulo de flexão e de resistência ao impacto. Foi possível obter um aumento da resistência ao impacto sem afetar a rigidez do material com uso de borracha reativa encapsulada que resultou em excelentes propriedades de impacto com uma perda limitada no módulo. Uma segunda opção para resolução do problema foi o uso de fibra de vidro, que tende a favorecer um aumento no módulo, no entanto as misturas tornam-se frágeis. SCHIEBISCH *et al.* (1995) [35] observaram uma diminuição progressiva nos valores de resistência ao impacto e alongação na ruptura enquanto outras propriedades permaneceram praticamente inalteradas após processamentos repetidos sucessivamente da poliamida PA 6, como pode ser observado nos valores das propriedades mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades da PA 6 processada repetidamente, temperatura de processamento= 280°C, média e desvio-padrão de cinco testes [35].

Teste	Material Virgem	Sequência de Reciclagem				
		1	2	3	4	5
Resistência ao impacto (KJ/m²)						
Temperatura ambiente	nb	nb	7 x nb	2 x nb		1 x nb
T = - 30°C	nb	202 ± 81	133 ± 113 75 ± 36	83 ± 67 59 ± 14	82 ± 52 60 ± 21	168 ± 102 64 ± 26
Resistência à tração no escoamento (N/mm²)	80 ± 0,3	77,9 ± 0,1	81,3 ± 0,2	82,4 ± 0,2	82,0 ± 0,4	80 ± 0,3
Deformação no escoamento (%)	4,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,3 ± 0,1
Elongação na ruptura (%)	63 ± 20	33 ± 28	36 ± 0,8	21 ± 10	20 ± 4	23 ± 5
Módulo de Tração (N/mm²)	2.850 ± 20	2.830 ± 30	3.010 ± 20	3.060 ± 80	2.970 ± 20	2.860 ± 20
Índice de fluidez (g/10min)	34	32	34	29	33	33

nb = sem ruptura

GRUTZNER *et al.* [36] estudaram o processamento repetido e o

envelhecimento térmico das poliamidas PA 6 e PA 66, ambas contendo modificador de impacto e reforçadas com 30% de fibra de vidro. Eles atribuíram as perdas de resistência mecânica e de rigidez, após o processamento repetido, à diminuição do tamanho das fibras. Análises de microscopia eletrônica de varredura da PA 66, após envelhecimento térmico e reprocessamento, mostraram mudanças na morfologia da matriz. Este material apresentou uma morfologia heterogênea quando comparado ao material virgem. A ligação matriz-fibra continuou intacta.

KAISERSBERG *et al.* [37] estudaram a adição de regranolados em material virgem. As análises de DSC mostraram que para a PA 66 com fibra de vidro, quando se adiciona uma quantidade deste mesmo material, porém regranolado, o início da cristalização é deslocado para uma maior temperatura e o grau de cristalização é drasticamente aumentado. Já para a PA 6 com fibra de vidro, foi detectado um aumento na temperatura de cristalização com a adição de regranolado, porém, nenhuma mudança na taxa de cristalização foi detectada por DSC.

3.3.2 Reciclagem de Poliamida e Processamento

Em 2009, a indústria de plásticos (PlasticsEurope, Packaging and Films Association (PAFA) e a Federação Britânica de Plásticos (BPF) lançaram sua campanha Plastics 2020 Challenge no Reino Unido para desafiar a si próprios, consumidores e governo para aumentar a eficiência dos recursos e parar de enviar plástico materiais para aterro sanitário.

A indústria está comprometendo vários compromissos, inclusive para ajudar a duplicar a taxa de reciclagem de embalagens plásticas no Reino Unido até o ano 2020.

Os plásticos são um recurso muito valioso para enviar ao aterro em seu final de vida. A indústria quer que esses materiais voltem a reciclar sempre que possível. Quando os plásticos não podem ser reciclados de forma sustentável, tais plásticos não recicláveis fornecem um recurso de energia valioso para o processo térmico avançado; contribuindo para a segurança energética e a

deslocação de combustíveis fósseis virgens.

A indústria de plásticos não pode conseguir isso sozinha e convida os decisores políticos e a cadeia de valor a trabalhar com eles para alcançar seu objetivo, aumentando assim a eficiência dos recursos do Reino Unido e criando novos empregos no setor verde [27].

Quando a reciclagem é feita com diferentes tipos de materiais, o maior problema enfrentado é a baixa compatibilidade natural entre os diferentes termoplásticos, o que gera produtos com baixa resistência ao impacto, baixo módulo de flexão e baixa resistência à fluência. A maioria dos polímeros de engenharia semicristalinos não é miscível com outros polímeros e tendem a formar domínios grandes e fracos, sem interações adequadas e gerando sistemas incompatíveis. O custo da separação dos componentes individuais diminui a chance de reciclagem destes produtos. Para viabilizar a reciclagem destes materiais misturados são realizados vários estudos sobre a adição de um agente compatibilizante que tende a fortalecer ligações físicas e eventualmente ligações químicas entre as misturas poliméricas.

Em poliamidas, poliésteres e outros polímeros de condensação, calor, cisalhamento e água tendem a favorecer a hidrólise, que poderá levar à perda de suas principais propriedades mecânicas. Degradação por cisalhamento também leva a uma diminuição do peso molecular [28]. Segundo Kohan [18], resíduos oriundos de processo, como refugo de início de produção, parada de máquinas, canais de injeção e problemas durante a produção, tem normalmente boa qualidade, logo podem ser moídos e reutilizados diretamente ou misturado com resina virgem.

A redução de espaço nos aterros sanitários e a legislação mais severa obrigaram que regiões com grande densidade populacional aumentassem o percentual de nylon reciclado após o uso. Apesar do baixo volume de poliamida descartado no meio ambiente quando comparado com outros polímeros, este número pode ser ainda mais reduzido com a introdução de métodos para reciclagem. Em 1992, a maioria dos rejeitos de poliamida em processo industrial já era reciclada, porém o rejeito descartado após o uso no meio ambiente ainda

não era reaproveitado.

Em geral, a maioria das poliamidas tem uma excelente estabilidade quando fundidas durante o ciclo de injeção mantendo assim sua massa molecular e propriedades mecânicas mesmo após vários ciclos de injeção, desde que a umidade e contaminações sejam controladas corretamente. Entretanto, sua estabilidade térmica pode ser comprometida após alguns ciclos de processamento. O material ficará um pouco amarelado e ocorrerá nucleação. A nucleação pode ajudar a reduzir a contração do material, porém tornará mais difícil a injeção de peças longas e finas [18].

Existem dois métodos possíveis de reciclar o material descartado após o uso. O primeiro método é a reciclagem mecânica, o mesmo utilizado neste trabalho, que consiste na moagem, lavagem, reprocessamento do material e granulação do mesmo através do processo de extrusão. Durante o processo de extrusão alguns aditivos podem ser utilizados para alterar e melhorar as propriedades do material reciclado obtido. Este método produz bons resultados porque a poliamida tem boa estabilidade quando processada corretamente. O outro método é a reciclagem química, que consiste na quebra das longas cadeias da poliamida em pequenas moléculas que podem ser purificadas por processos padrões como destilação e cristalização. Este método produz um material reciclado com melhores propriedades do que o material reciclado mecanicamente [18].

Apesar do fato de as resinas de poliamida serem comercializadas por mais de 50 anos, continua sendo importante otimizar as condições de moldagem para se obter o máximo das propriedades disponíveis nestes materiais. Basicamente, o processo envolve o aquecimento e o cisalhamento dos grânulos sólidos até sua fusão, a transferência deste material fundido para um molde e a sua manutenção sob pressão até que se cristalize. Cada tipo de poliamida possui as suas próprias características específicas de processamento que devem ser consideradas e compreendidas antes que seja moldado, para que se obtenha o nível de qualidade desejado. As condições de moldagem afetam consideravelmente a qualidade da peça, alterando características tais como a

resistência nas linhas de emenda, aparência superficial e a estabilidade dimensional. As condições ótimas de moldagem para qualquer *grade* são determinadas através da combinação das características de processamento dos polímeros utilizados, com a dos modificadores e aditivos, que possuem suas próprias características reológicas. O conhecimento básico destas características reológicas auxilia na compreensão das influências que as alterações de um parâmetro de moldagem exercem na qualidade das peças moldadas.

Poliâmidas devem ser processadas a seco, de forma a evitar degradação das moléculas durante o processamento com redução da massa molar devido a reação com água. Os materiais são normalmente fornecidos seco pelo fabricante em embalagens de 25 kg revestidas em alumínio denominadas *moistureproof* ou caixas revestidas de 1 ton. Depois de aberta a embalagem, o material deve ser utilizado dentro de algumas horas ou selados. O material que absorver alguma umidade deve ser seco a 80°C em forno a vácuo ou em desumidificador. O material não deve ser processado em temperatura muito elevada, por exemplo, de preferência, não acima 310°C para a poliamida 6.6 a fim de evitar a degradação. A Tabela 3 contém os valores de temperaturas usuais de moldagem por injeção para diferentes poliamidas. O tempo de permanência em temperaturas mais elevadas deve ser mínimo.

Tabela 3 - Temperatura de moldagem por injeção de diferentes poliamidas [11]

Poliamida	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura do Molde (°C)
Nylon 6	250-290	80
Nylon-6,6	290-300	80-100
Nylon-4,6	315	120
Nylon-6,9 / 6.10	270	80
Nylon-6,12	240-270	80
Nylon-11	210-260	80
Nylon-12	200-250	70-80
Nylon-MXD,6	250-280	130
Nylon-NDT/INDT	280-300	80

A poliamida fundida não deve permanecer na máquina por mais de 30 min, bem como a exposição do material fundido ao deve ser minimizada para evitar descoloração. Geralmente, a sucata de poliamida ou material moído pode ser reutilizada de modo satisfatório, desde que esteja seco. O nível permitido depende da quantidade de degradação e a especificação dos produtos finais [11].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais:

Poliamida com 35% de fibra de vidro (PA66FV35), fornecida pelo fabricante Du Pont, utilizada na produção das tampas de válvulas. As propriedades principais da poliamida PA66FV35 podem ser verificadas no anexo 1. Poliamida reprocessada (PA-REC), proveniente de tampas de válvulas sucateadas de uma indústria automotiva, fornecida pela empresa Coman. Foram utilizadas três diferentes misturas de PA66FV35/PA-REC.

4.2 Equipamentos

Secadora para poliamida Modelo C10 - Fabricante: Piovan (Equipamento da empresa Dana).

Injetora para termoplásticos, capacidade 6 litros - Fabricante: Krauss Maffei (Equipamento da empresa Dana).

Moinho de facas Modelo MF 400 – Fabricante: Mecanstar (Equipamento da empresa Coman).

Extrusora modelo SG 500 – Fabricante: Sagec Máquinas (Equipamento da empresa Coman).

Injetora de termoplásticos com tonelagem máxima de 110 ton e capacidade de injeção de 150g/cm³ - Fabricante: Battenfeld (Equipamento do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros).

Dinamômetro Modelo 3382 - Fabricante: Instron.

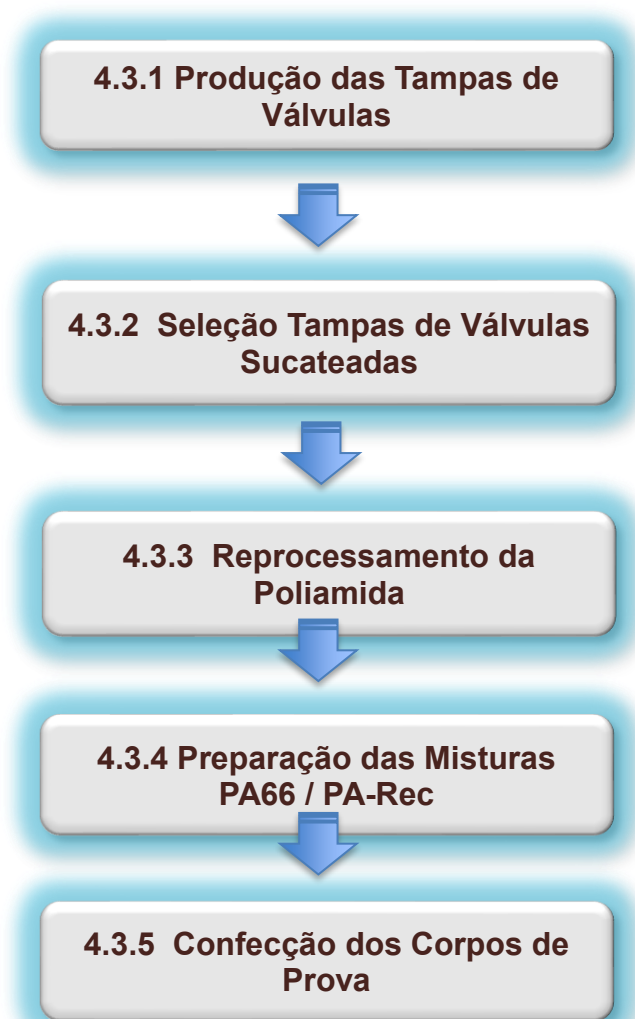
Equipamento para DMA Modelo 2980 - Fabricante: TA Instruments.

Equipamento para TGA Modelo TGA 50 - Fabricante: Shimadzu.

Equipamento para DCS Modelo DSC Q20 - Fabricante: TA Instruments

4.3 Fluxograma de Processo

O fluxograma a seguir ilustra as etapas do processo desde a produção das tampas de válvulas até a confecção dos corpos de provas para a realização dos ensaios, descrito nos itens 4.3.1 a 4.3.5.



4.3.1 Produção das tampas de válvulas

As tampas de válvulas foram gentilmente fabricadas em uma indústria automotiva multinacional.

4.3.1.1 Secagem da poliamida

O material foi desumidificado antes de ser injetado. A poliamida PA6635FV foi tratada em um desumidificador da marca Piovan, Modelo C10 (Figura 6) para secagem. Nesta etapa, o material foi armazenado por 4h a 80°C, tempo e temperatura recomendados pelo fabricante da poliamida para uma secagem completa e adequada.

Figura 6 – Imagem do desumidificador utilizado



4.3.1.2 Injeção das tampas de válvulas

Após a secagem, a poliamida foi encaminhada para a máquina injetora (Figura 7), onde passou pela etapa de extrusão e posterior injeção no interior do molde para obtenção do produto final, a tampa de válvulas (Figura 8). Para este processo os principais parâmetros utilizados foram, temperatura da injetora 195° C e tempo de ciclo 60s.

Figura 7 – Imagem da máquina injetora utilizada



Figura 8 – Imagem da tampa de válvulas



4.3.2 Seleção das tampas de válvulas

A separação de tampas de válvulas para a realização dos experimentos deste trabalho ocorreu através da seleção de peças defeituosas e com pequenas imperfeições, que não poderiam ser utilizadas em uma linha de produção automotiva, tais como, peças com pequenas falhas do processo de injeção, dimensional fora de especificação, entre outros (Figura 9).

Figura 9 – Imagem das tampas de válvulas para reprocessamento



4.3.3 Reprocessamento da Poliamida

As tampas de válvulas selecionadas foram enviadas para uma empresa especializada em reciclagem e reprocessamento de polímeros, onde o material passou pelas seguintes etapas até a obtenção da poliamida em formato de pelets novamente: moagem, secagem, extrusão e peletização.

4.3.3.1 Processo de Moagem

As peças selecionadas foram trituradas em moinhos de facas em duas etapas, conforme pode ser visto nas imagens das Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. Na primeira moagem, as peças foram obtidas em pedaços com tamanhos relativamente grandes. Após, o material foi transportado por uma esteira para a segunda etapa de moagem, conforme pode ser visto nas imagens das Figuras 11 (a) e (b), respectivamente. Nesta segunda etapa, a trituração das amostras foi feita em moinho de facas com obtenção de pedaços ou particulados menores aptos ao processo de extrusão, conforme imagem da Figura 12. Após

finalizado o processo de moagem, o material foi armazenado em silos para posterior secagem e extrusão.

Figura 10 – Imagem do moinho de facas da 1ª etapa de moagem (a) e tampas de válvulas no interior do moinho de facas (b)

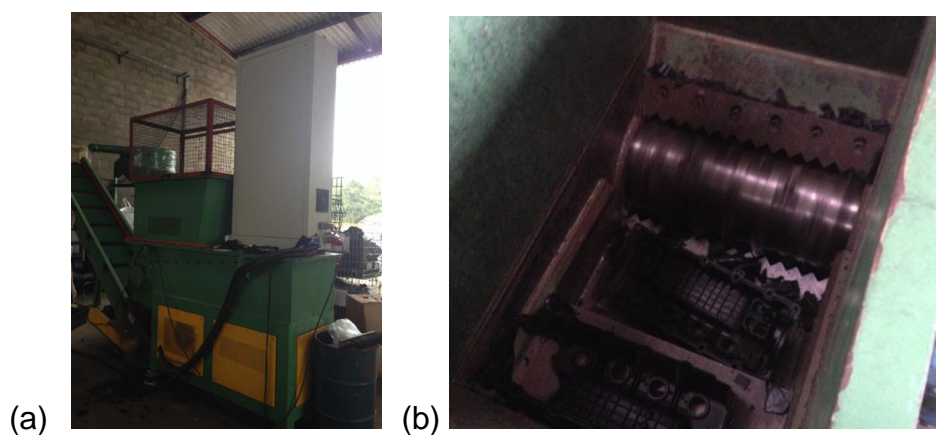


Figura 11 - Imagem do material após a 1ª etapa de moagem das tampas (a) e transporte para o 2º moinho (b)



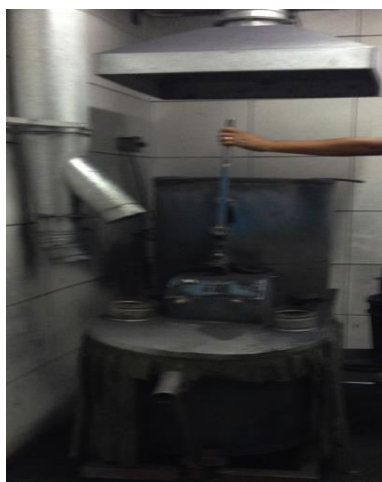
Figura 12 – Imagem do material após a 2ª etapa de moagem



4.3.3.2 Secagem do Material Moído

Antes do processo de extrusão, o material foi transferido para a estufa onde foi realizada a desumidificação da poliamida (Figura 13). O material ficou em processo de secagem por 4 horas a 80°C.

Figura 13 – Imagem do material durante o processo de secagem



4.3.3.3 Extrusão e Peletização

Após a etapa de secagem, o material moído é direcionado para a extrusora, onde o material, após passar pela rosca e pela matriz, saindo em filamentos, é então resfriado no tanque de água para manter o formato (Figura 14 (a) e (b)) e finalmente ser peletizado (Figura 15 (a) e (b)), que é o formato final da poliamida.

Figura 14 – Imagem da extrusora, zona de alimentação (a) e saída (b)

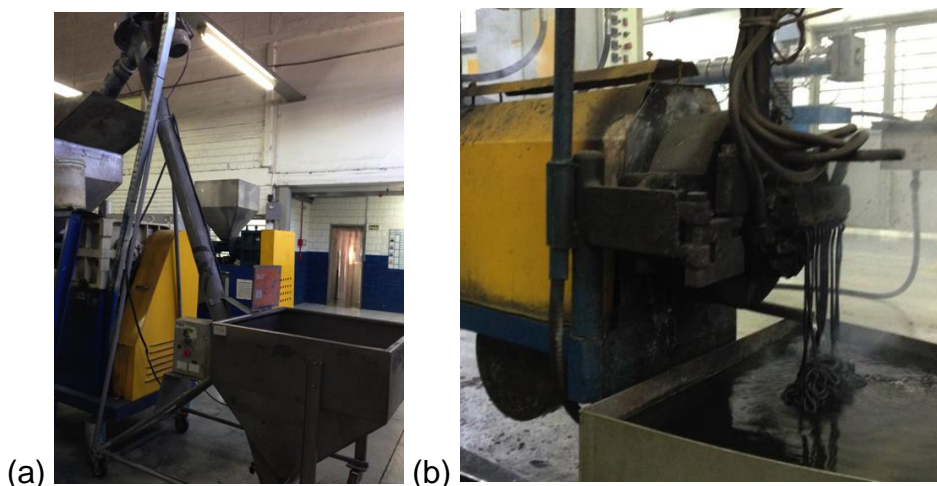
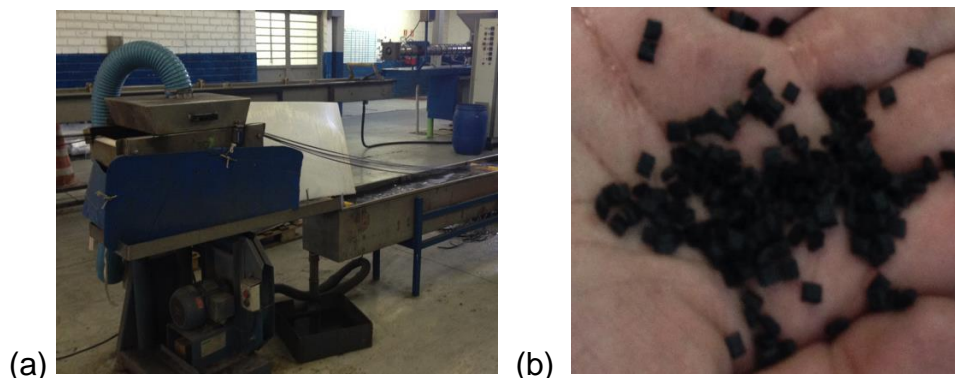


Figura 15 – Imagem do peletizador (a) e do composto de PA 66 granulado ou pellets (b)



4.3.4 Preparação das Misturas de PA virgem/PA reciclada

A poliamida reprocessada (PA-Rec), proveniente da sucata das tampas de válvulas e a poliamida virgem (PA66FV35), proveniente diretamente do fornecedor Du Pont, foram misturadas de acordo com as composições especificadas, e processadas em empresa especializada na preparação de misturas poliméricas. A Tabela 4 mostra as 5 diferentes composições definidas de PA66/PA-Rec e a nomenclatura adotada, que serão as siglas de referência utilizadas ao longo deste trabalho.

Tabela 4 – Composição das Misturas PA66/PA-Rec

Amostra	PA Virgem (%)	PA-Rec(%)
PA66FV35	100	-
PA66/PA-Rec5	95	5
PA66/PA-Rec10	90	10
PA66/PA-Rec20	80	20
PA-Rec	-	100

4.3.5 Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados em injetora de termoplásticos da marca Battenfeld, conforme norma ISO 527-2 tipo 1^A, de acordo com as medidas ilustradas na Figura 16(a) e descritas na Tabela 5. As temperaturas de aquecimento das zonas 1, 2 e 3 e do molde foram 300°C, 290°C e 275°C, e 90°C, respectivamente. Os parâmetros de injeção foram pressão de 800 bar;

velocidade de 120 mm/s; pressão de recalque de 720 bar; velocidade da rosca de 400 mm/s; contra-pressão de 80 bar; curso de dosagem de 45 mm; tempo total de ciclo de 32 s; e tempo de resfriamento de 20 s. Antes da injeção dos corpos de prova, o material passou pelo processo de secagem à 80°C por 4 h. Foram injetados 10 corpos de prova para cada composição. Na figura 16(b), temos uma imagem dos corpos de prova já prontos.

Figura 16 – Desenho e dimensões do corpo de prova para ensaio de tração segundo norma ISO 527-2 tipo 1A (a) e imagem dos corpos de prova do composto de PA 66 (b)

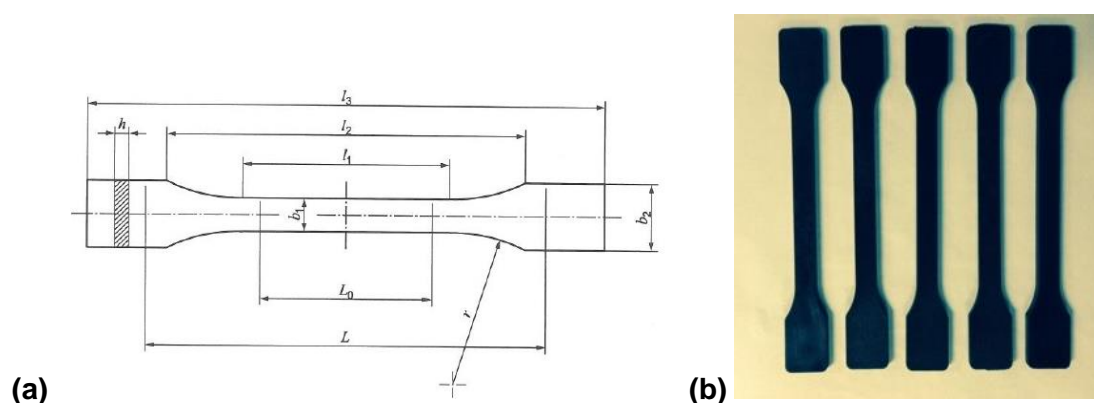


Tabela 5 - Dimensões de corpo de prova de ensaio de tração segundo a norma ISO 527-2 tipo 1

	Tipo de Corpo de Prova	1A (mm)	1B (mm)
l_3	Comprimento total	170,0	$\geq 150,0$
l_1	Comprimento seção estreita	$80,0 \pm 2,0$	$60,0 \pm 0,5$
r	Raio	$24,0 \pm 1,0$	$60,0 \pm 0,5$
l_2	Distância entre grandes porções de lados paralelos	$109,3 \pm 3,2$	$108,0 \pm 1,6$
b_2	Largura da seção larga	$20,0 \pm 0,2$	
b_1	Largura da seção estreita	$10,0 \pm 0,2$	
h	Espessura (Preferencial)	$4,0 \pm 0,2$	
	Comprimento da marca inicial (Preferencial)	$75,0 \pm 0,5$	$50,0 \pm 0,5$
L_0	Comprimento da marca inicial (Aceitável se necessário para o controle de qualidade ou quando especificado)	$50,0 \pm 0,5$	
L	Distância entre as garras	$115,0 \pm 1,0$	$115,0 \pm 1,0$

Nota: O comprimento total recomendado de 170,0 mm do tipo 1A é compatível com as normas ISO 294-1 e ISO 10724-1.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O ensaio de TGA foi realizado em um equipamento (balança analítica) da marca SHIMADZU, modelo TGA 50, conforme ilustrado na Figura 17, de acordo com a norma ASTM E1131. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição à temperatura ambiente de 23°C e umidade relativa de 55%. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 23°C \pm 2 até 600°C, em atmosfera inerte (N₂) e de 600°C a 900°C em atmosfera oxidante (ar sintético). A taxa de aquecimento foi de 20°C/min e massa da amostra utilizada foi aproximadamente 15 mg. O gás de arraste N₂ foi utilizado com fluxo de 100 mL/min.

Figura 17 – Imagem da balança termoanalítica



4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise calorimétrica das amostras foi realizada em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DSC Q20, conforme ilustrado na Figura 18, de acordo com a norma ASTM D3418. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada composição obtidos à temperatura ambiente de 25°C e umidade relativa de 55%. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 25°C \pm 2 até 280°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando-se no forno gás nitrogênio (N₂) sob fluxo de 50 ml/min. A massa de amostra utilizada foi aproximadamente de 5 mg.

Figura 18 – Imagem do equipamento para análise de DSC



As temperaturas de fusão e cristalização dos materiais analisados corresponderam aos valores máximos dos picos relativos às respectivas transições térmicas dos termogramas de DSC.

O grau de cristalinidade (%Cx) por DSC é determinado no modo de aquecimento e é calculado pela razão entre a entalpia de fusão ΔH_f (valor obtido pelo ensaio realizado à amostra) e a entalpia de fusão ΔH_{f100} para o mesmo material da amostra 100% cristalino (obtido na literatura), de acordo com a equação 1:

$$\%Cx = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100}(1-w_f)} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

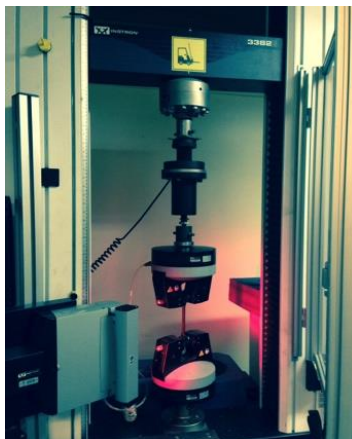
Onde:, w_f é a fração (wt%) de fibra de vidro presente no polímero, neste caso, 35%; ΔH_{f100} da PA66 é 197 J/g, de acordo com a literatura [18]; A entalpia de fusão ΔH_f é obtida através da área do gráfico referente ao pico endotérmico.

4.6 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado em máquina Instron modelo 3382 com vídeo extensômetro, como ilustrado na Figura 19, segundo a norma ASTM D638 [38] (equivalente a ISO 527). A velocidade do extensômetro foi de 5 mm/min. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada composição à temperatura ambiente de 23°C e umidade relativa de 55%. Foram determinados os valores

de tensão de ruptura, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

Figura 19 – Imagem da máquina Instron com vídeo extensômetro



4.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O teste de DMA foi realizado em um equipamento da TA Instruments modelo DMA 2980, conforme ilustrado na Figura 20, de acordo com a norma ASTM D5418. O ensaio foi realizado na faixa de temperatura de 30 a 180°C, sob taxa de aquecimento de 5°C /min, frequência de 1Hz e amplitude de 5mm. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição à temperatura ambiente de 23°C e umidade relativa de 55%.

Figura 20 – Imagem do equipamento para ensaios de análise de DMA



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras dos compostos de poliamida 66 virgem (PA66FV35) e reciclada (PA-Rec) em cinco diferentes proporções (Tab. 4) foram avaliadas quanto ao comportamento mecânico, térmico e viscoelástico. Para cada composição foram utilizados cinco corpos de prova para os testes mecânico.

5.1 Comportamento térmico das misturas PA66/PA-Rec

As misturas foram avaliadas quanto às modificações na sua estabilidade térmica, bem como a variação nas transições térmicas.

5.1.1 Estabilidade térmica por TGA

Os termogramas de TGA e DTG das cinco diferentes amostras de PA66/PA-Rec podem ser visualizados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 – Termograma de TGA das amostras PA66/PA-Rec

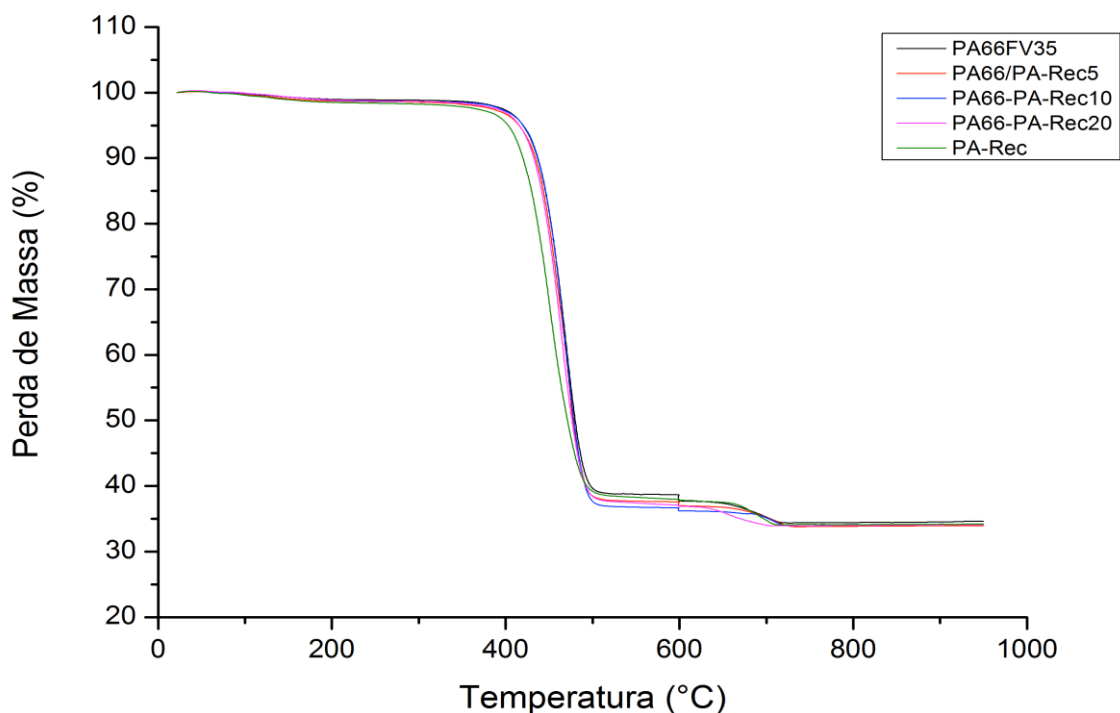
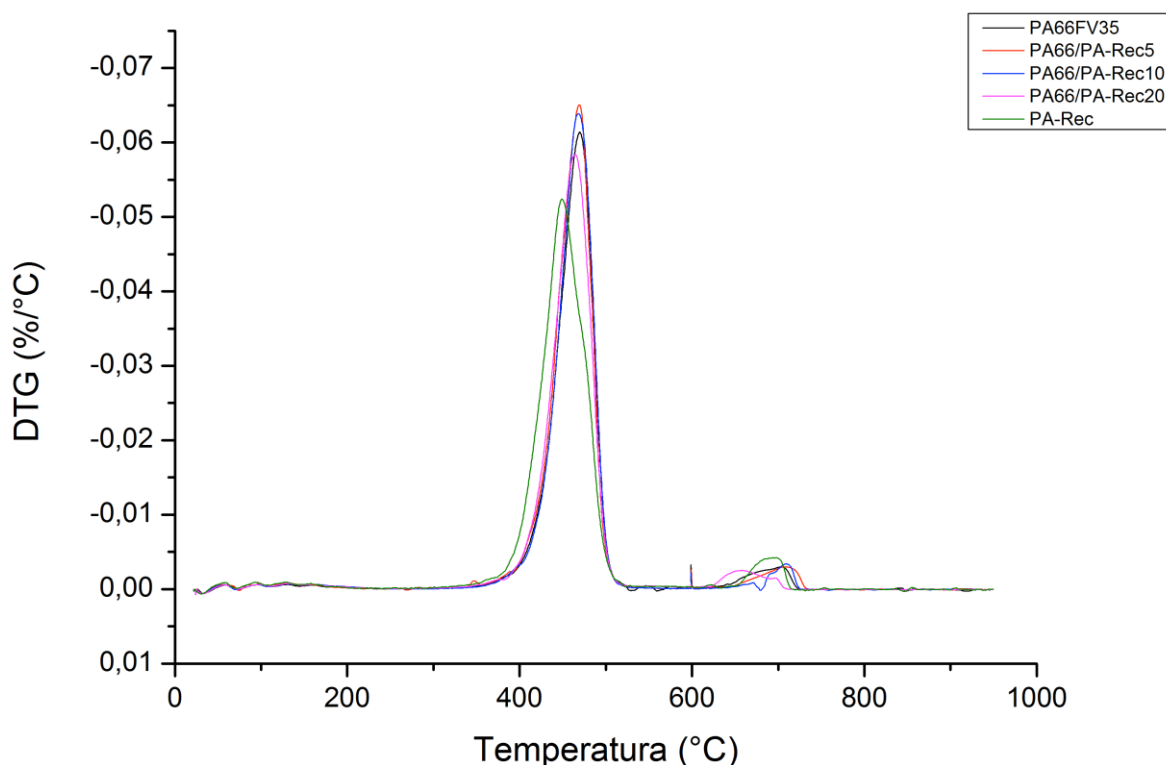


Figura 22 – Termograma de DTG das amostras PA66/PA-Rec

Os valores das temperaturas inicial e final de perda de massa, a temperatura e taxa de decomposição máxima, determinada no máximo do pico da curva derivada (DTG) e o percentual de massa residual estão apresentadas na Tabela 6. A partir dos termogramas das amostras pode-se verificar que não houve variação significativa do perfil da curva termogravimétrica em função da composição. A temperatura inicial de perda de massa das amostras variou entre 360 e 380 °C. A temperatura final do intervalo de perda de massa das cinco composições também foi similar variando entre 515 e 520 °C. Em relação à taxa de decomposição máxima (DTG), foram obtidos valores entre 0,065 mg/min para a composição PA66/PA-Rec5 e 0,052 mg/min para o material reciclado puro PA-Rec., sendo a taxa de decomposição máxima do material 100% reciclado 15% menor em relação ao material 100% virgem PA66FV35. Todas as amostras degradam-se apresentando uma massa residual em torno de 34% para a temperatura de 900°C.

Tabela 6 - Temperaturas inicial e final de perda de massa, temperatura e taxa de decomposição máxima (DTG) e resíduo 900°C

Amostras	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Temperatura de Decomposição Máxima (°C)	DTG (%/°C)	Resíduo a 900°C (%)
PA66FV35	360	520	469	0,061	34,48
PA66/PA-Rec5	380	515	469	0,065	33,95
PA66/PA-Rec10	370	515	468	0,062	34,09
PA66/PA-Rec20	375	540	464	0,058	34,07
PA-Rec	365	520	448	0,052	34,19

Portanto, para as propriedades avaliadas em relação à estabilidade térmica por TGA, podemos dizer que não houve uma variação significativa nos resultados de temperatura inicial e final de perda de massa entre as cinco composições. Em relação aos valores de temperatura de decomposição máxima e taxa de decomposição, foram obtidos valores menores para a amostra PA-Rec, para as demais a variação não foi significativa. A massa residual para as cinco composições foi bastante similar.

5.1.2 Avaliação do comportamento térmico - fusão e cristalinidade (DSC)

Os termogramas de DSC das amostras PA66/PA-Rec estão mostrados na Figura 23, onde no gráfico podem ser visualizadas as curvas com os picos endotérmicos para as cinco composições avaliadas, e na Figura 24, onde no gráfico podem se visualizadas as curvas com os picos exotérmicos para as cinco composições testadas. Através do termograma da Figura 23, foram obtidos os valores da temperatura de fusão a partir da temperatura do pico endotérmico da curva durante a etapa de aquecimento, já os valores da temperatura de cristalização foram obtidos através da temperatura do pico exotérmico da curva durante a etapa de resfriamento, conforme Figura 24. Verificou-se que não houve variação da temperatura de fusão da poliamida se virgem ou em mistura com poliamida reciclada.

Figura 23 - Termograma de DSC ilustrando a curva com pico endotérmico das amostras PA66/PA-Rec

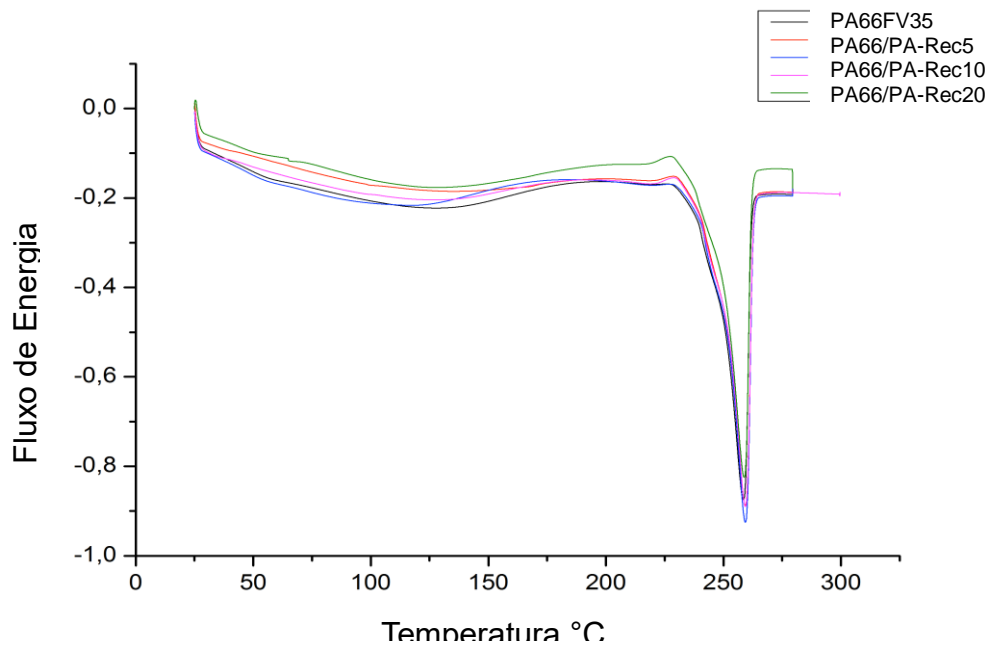
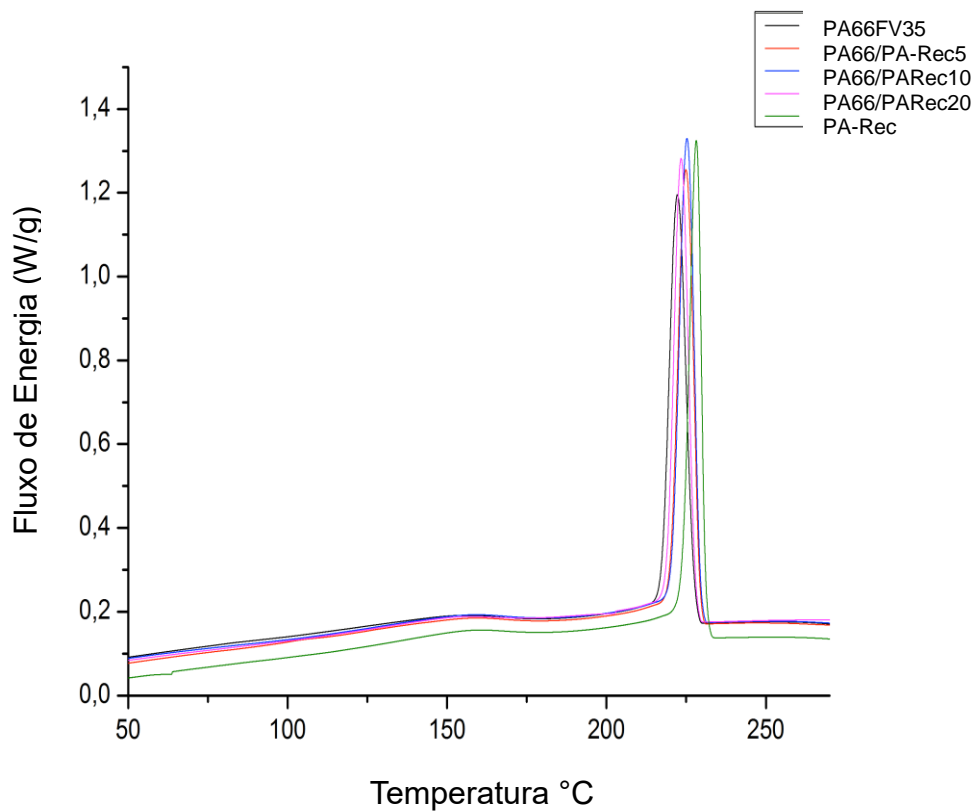


Figura 24 - Termograma de DSC ilustrando a curva com pico exotérmico das amostras PA66/PA-Rec



A amostra PA-Rec apresentou maior temperatura de cristalização em relação às demais. Tal comportamento pode ser devido a variações na massa molar da poliamida devido ao processamento, como já observado por KAISERSBERG *et al.* [37] cujas análises de DSC mostraram que para a PA66 com fibra de vidro, quando se adiciona uma quantidade deste mesmo material, porém regranulado, o início da cristalização é deslocado para uma maior temperatura e a taxa de cristalização é drasticamente aumentada. No entanto, para o estudo referente a esta dissertação não foram obtidos valores muito diferentes entre as amostras, em relação ao grau de cristalinidade.

A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura de fusão e temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade. As entalpias de fusão e de cristalização foram calculadas pelo software do equipamento e o grau de cristalinidade foi obtido através da equação 2.

Tabela 7 - Valores de temperatura de fusão e de cristalização, entalpia de fusão e cristalização e grau de cristalinidade das cinco amostras

Amostras	Temperatura Fusão (°C)	Temperatura Cristalização (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)	% C
PA66FV35	258	220	39,4	48,0	37,5
PA66/PA-Rec5	259	218	37,7	47,2	36,9
PA66/PA-Rec10	259	221	39,5	49,6	38,7
PA66/PA-Rec20	258	221	36,9	47,1	36,8
PA-Rec	258	227	33,4	46,4	36,3

De acordo com os resultados obtidos da avaliação do comportamento térmico - fusão e cristalinidade (DSC), podemos dizer que entre as cinco amostras praticamente não houve alterações na temperatura de fusão. Para a temperatura de cristalização os valores também foram uniformes, ficando um pouco maior somente na amostra PA-Rec. As entalpias de fusão e de cristalização foram similares, sendo os resultados um pouco menor para as amostras PA-Rec. Não houve uma variação significativa dos valores do grau de cristalinidade para as cinco amostras.

5.2 Comportamento mecânico das misturas PA66 / PA-Rec (Tração)

Os valores médios de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação na ruptura das misturas PA66/PA-Rec, comparativamente aos materiais puros, PA66FV35 e PA-Rec se encontram na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores das propriedades mecânicas das cinco composições

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Desvio Padrão (Mpa)	Tensão Máxima (MPa)	Desvio Padrão (Mpa)	Deformação na Ruptura (%)	Desvio Padrão (%)
PA66FV35	11428	794,1	184,2	4,6	2,5	0,2
PA66/PARec5	11371	759,6	171,9	7,2	2,1	0,3
PA66/PARec10	10519	1205,7	159,5	11,3	2,0	0,3
PA66/PA-Rec20	10398	656,9	148,8	5,9	2,1	0,3
PA-Rec	8783	660,0	129,1	1,4	2,4	0,2

As Figuras 25, 26 e 27 mostram, respectivamente, a variação do módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação na ruptura. Observa-se que o módulo de elasticidade e a tensão máxima decrescem com o aumento de PA-Rec na amostra com valores intermediários aos polímeros puros. No entanto, a deformação na ruptura das misturas foi um pouco inferior ao valor do polímero puro, não apresentando variação significativa entre as composições.

Figura 25 - Módulo de Elasticidade em função do tipo de amostra

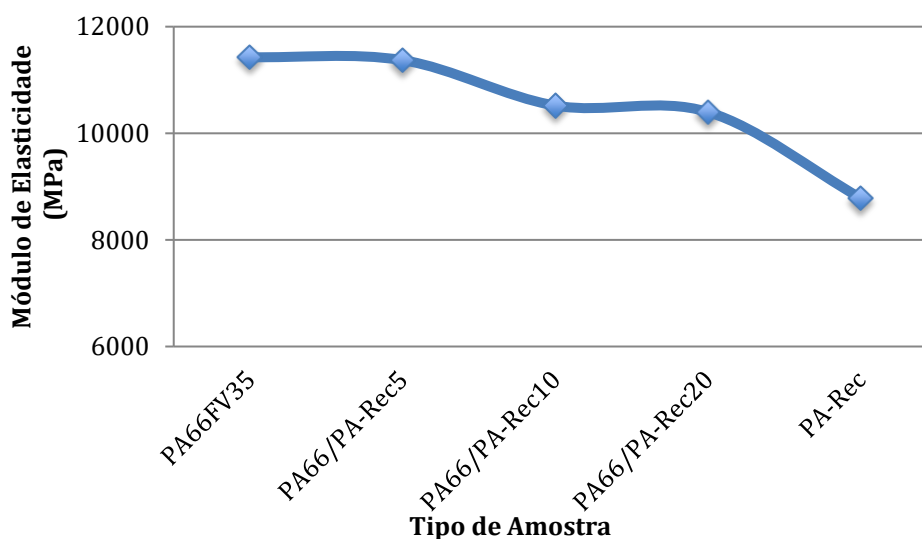
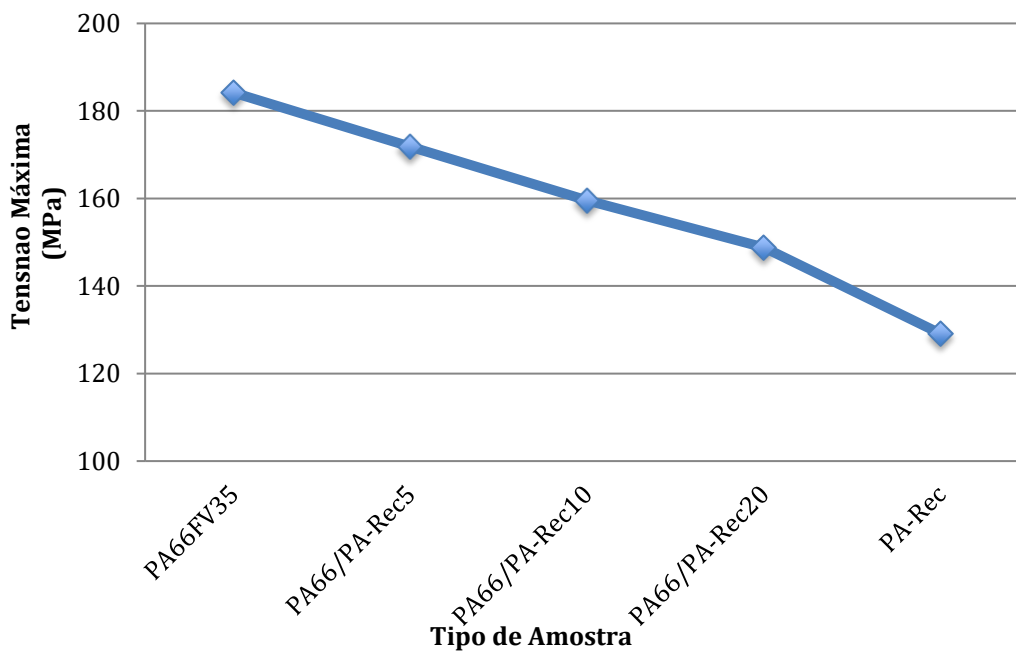


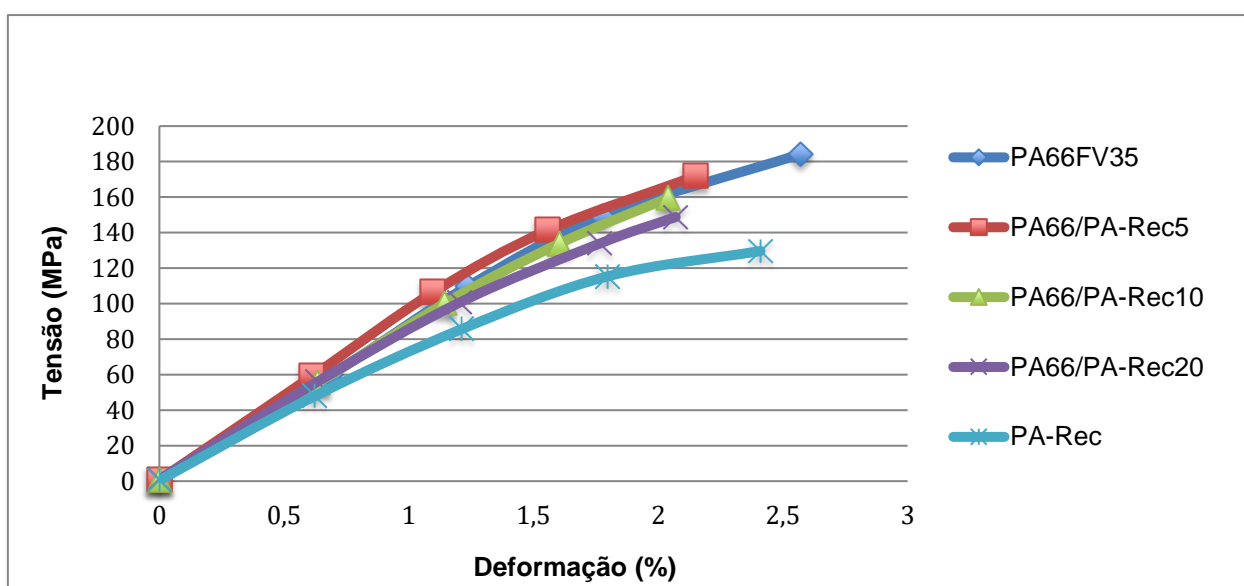
Figura 26 - Tensão de Ruptura em função do tipo de amostra**Figura 27 - Deformação na Ruptura em função do tipo de amostra**

De acordo com os estudos de PEYDRÓ *et al.* [31], em que foi realizado o reprocessamento da poliamida 6 virgem por cinco vezes e, após cada ciclo, as propriedades da poliamida 6 reciclada mecanicamente foram avaliadas, ocorreu

pequena variação na resistência a tração e alongamento (deformação). Para outro estudo realizado por KURAM *et. al* [33] sobre a poliamida 6 (PA6-FV) reforçada com fibra de vidro, reprocessada em cinco ciclos de processamento, foi concluído que houve diminuição das propriedades mecânicas após cada ciclo de reprocessamento. A mistura PA66/PA-Rec5 apresentou redução do módulo de elasticidade muito pequeno, e as composições com 10 e 20% apresentaram redução máxima de 9% em relação ao material virgem. A amostra reprocessada PA-Rec apresentou redução do módulo de elasticidade em torno de 23% em relação ao PA66FV35. Em relação à propriedade de tensão de ruptura, houve uma maior redução no valor da propriedade para a mistura PA66/PA-Rec20 em torno de 19%, e para a amostra PA-Rec a redução foi de 30%, em relação ao material virgem.

Na Figura 28, onde estão representadas as curvas médias de tensão – deformação das amostras, pode-se observar um decréscimo maior da tensão para a amostra PA-Rec em relação à PA66FV35. Após análise dos resultados dos testes de propriedades mecânicas, podemos dizer que acima de 10% de PA-Rec na composição, tem-se uma redução maior do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura. Já para a deformação na ruptura praticamente não ocorre variação.

Figura 28 – Comportamento Mecânico



5.3 Comportamento viscoelástico das misturas PA66 / PA-Rec utilizando a técnica de DMA

A Tabela 9 mostra os resultados comparativos da análise dinâmico mecânica (DMA) para os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), da tangente de perda ou Tan Delta (δ), do módulo de perda ou viscoso (E'') e do módulo de armazenamento ou elástico (E') na temperatura de transição vítrea. Os valores de T_g foram obtidos a partir das curvas de Tan Delta. Pode-se verificar que não houve uma diferenças na temperatura de transição vítrea entre as diferentes composições, cujos valores ocorreram na faixa de 68,6 e 72,5°C, sendo que o material 100% reciclado apresentou o menor valor de T_g , e as amostras com 5% e 10% de poliamida reciclada na composição, obtiveram o mesmo valor de temperatura de transição vítrea. No resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e, finalmente, em um sólido rígido.

Tabela 9 - Valores da T_g , $\tan \delta$, módulo de perda (E'') e de armazenamento (E') das cinco composições de PA com FV

Amostras	T_g (°C)	$\tan \delta$	E'' (MPa)	E' (Mpa)
PA66FV35	69,07	0,088	230	2600
PA66/PA-Rec5	72,55	0,089	250	2800
PA66/PA-Rec10	72,55	0,095	265	2800
PA66/PA-Rec20	70,64	0,088	250	2650
PA-Rec	68,65	0,101	280	2800

As Figuras 30, 31 e 32 mostram, respectivamente, os termogramas de DMA das misturas PA66FV35, PA66/PA-Rec5, PA66/PA-Rec10, PA66/PA-Rec20 e PA-Rec, sendo que o gráfico da Figura 29 ilustra o módulo de armazenamento em função da temperatura, o gráfico da Figura 30 ilustra o

módulo de perda em função da temperatura e a Figura 31 ilustra a curva de tan delta em função da temperatura. Como o módulo de armazenamento (E') é a resposta viscoelástica do material em condições de tensão, quanto maior for sua magnitude, mais rígido será o material, pois armazenará mais energia. Os valores do E' para as amostras variou entre 2600 a 2850 MPa, sendo que para o material 100% virgem esse valor foi menor. Estes resultados mostram que a poliamida reciclada aumenta a rigidez do sistema. O módulo de perda (E'') variou entre 230 e 280 MPa para o material virgem e para as três composições. Para a poliamida 100% reciclada, este valor ficou em 280 MPa, sendo este valor 20% maior quando comparado ao módulo de perda para o material virgem. Para os testes realizados em relação ao comportamento viscoelástico das misturas (DMA), podemos verificar que houve um variação mais significativa para as amostras PA-Rec referentes ao módulo de perda e módulo de armazenamento.

Figura 29 - Módulo de Armazenamento em função da temperatura

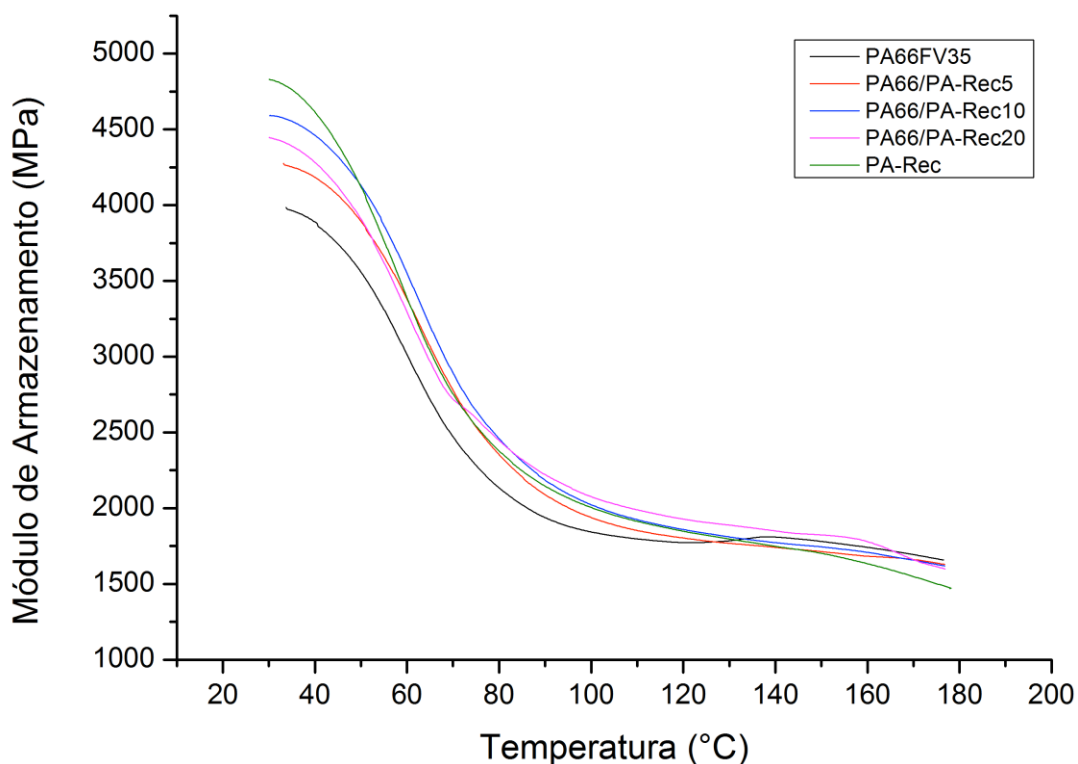
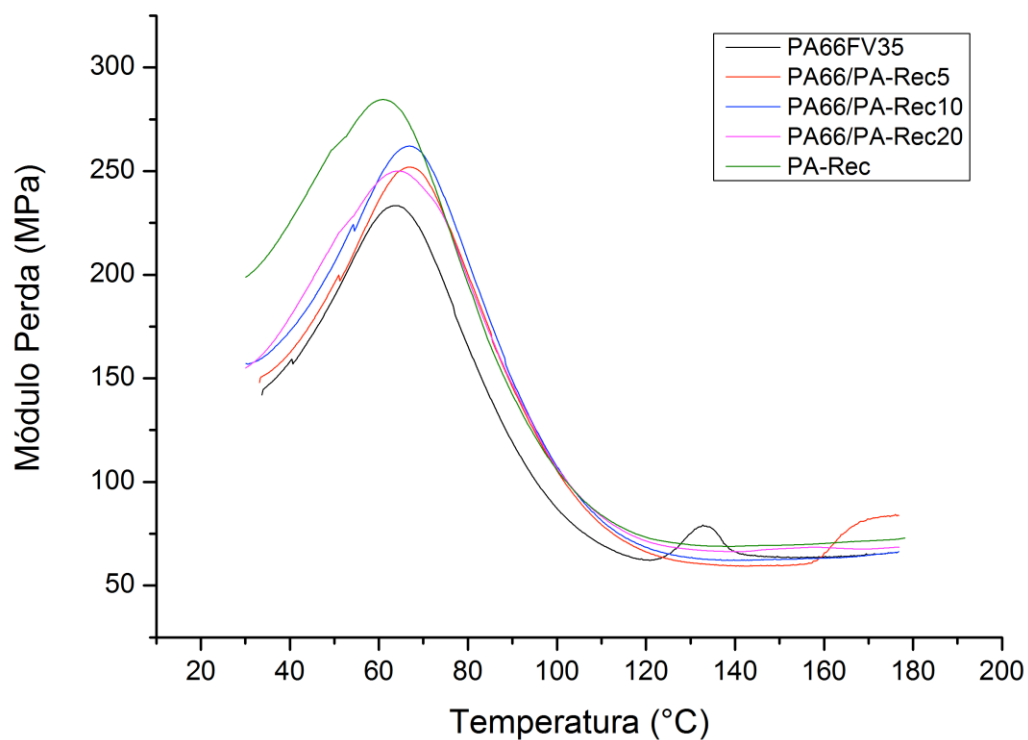
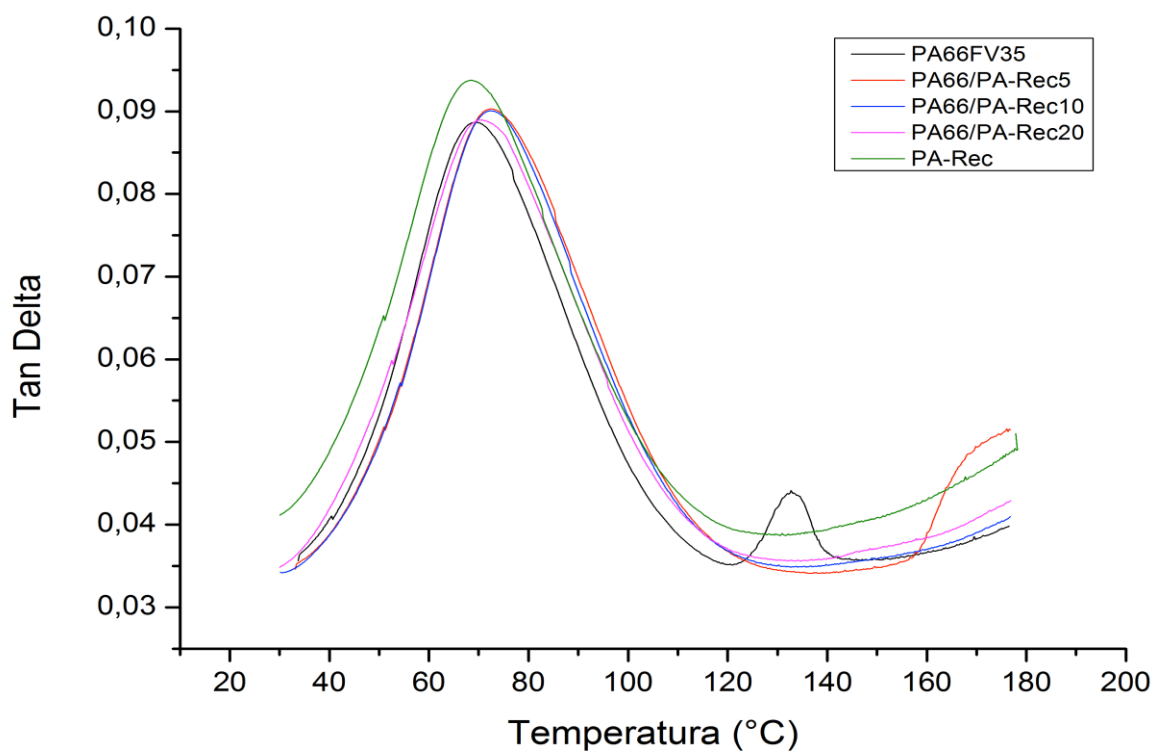


Figura 30 - Módulo de Perda em função da temperatura**Figura 31** - Curva de Tan Delta em função da temperatura

5.4 Comentários finais

De um modo geral para as análises realizadas, foram obtidos resultados similares entre as amostras de PA66FV35 e as misturas de PA66/PA-Rec. Porém, as amostras com PA-Rec apresentaram propriedades inferiores para alguns testes. Em relação às propriedades mecânicas, houve uma maior variação para as misturas com mais de 10% de PA-Rec para os resultados do módulo de elasticidade e tensão máxima.

Em relação à estabilidade térmica por TGA, podemos dizer que praticamente não houve variação nos resultados de temperatura inicial e temperatura final de perda de massa, nem para o valor de massa residual para as cinco composições. Para a taxa de decomposição máxima obteve-se um valor um pouco menor para a amostra PA-Rec em relação à amostra PA66FV35, o que mostra ser possível utilizar poliamida reciclada (PA66/PA-Rec20) na produção de tampas de válvulas, sem que haja alterações significativas no material.

De acordo com a avaliação do comportamento térmico - fusão e cristalinidade (DSC), para as cinco amostras praticamente não houve alterações na temperatura de fusão, e os valores da temperatura de cristalização foram uniformes, bem como o grau de cristalinidade das amostras avaliadas. Neste caso, é possível utilizar percentual de até 20% de material reciclado (PA66/PA-Rec20) para produção de tampas de válvulas, sem a necessidade de variações ou alterações nas temperaturas do processo de injeção das peça de tampa.

Valores acima de 10% de PA-Rec na composição causam uma maior redução do módulo de elasticidade e da tensão máxima, enquanto para deformação na ruptura praticamente não houve variação. Neste caso, somente uma composição com 5% de PA-Rec5 poderia ser utilizado na produção de tampas de válvulas, sem que haja alterações nas propriedades.

Quanto ao comportamento viscoelástico das misturas (DMA) pode-se verificar que houve um variação mais significativa para as amostras PA-Rec referentes ao módulo de perda e módulo de armazenamento. Para a temperatura de transição vítrea e Tan Delta praticamente não ocorreram variações entre as

cinco amostras. Assim, seria possível utilizar até 20% de poliamida reciclada (PA66/PA-Rec20) para a produção de peças, sem alterações consideráveis nas propriedades avaliadas.

De acordo com os dados da empresa, é gerado em torno de 2,5% de resíduos em relação às peças produzidas, referentes aos galhos de injeção e peças sucateadas. Foi realizado um cálculo considerando uma utilização de 2% de material reprocessado na produção de novas peças e pode ser verificado um *saving* anual em torno de R\$ 110.000,00. Desta forma, além do ganho ambiental, teria-se um bom retorno financeiro, sendo este projeto bastante viável para aplicação em escala de produção.

6 CONCLUSÕES

Verificou-se que há viabilidade de utilização da poliamida reciclada através do reaproveitamento de resíduos de poliamida 66 reforçada com fibra de vidro (PA66FV35), provenientes de tampas de válvulas de motor sucateadas pela indústria automotiva avaliada, sendo viável uma incorporação de até 20% de material reciclado de PA-Rec, considerando-se as propriedades térmicas e viscoelásticas.

Pelos resultados obtidos em relação às propriedades mecânicas, sugere-se, em um primeiro momento, a adição de 5% de poliamida reciclada no material virgem (PA66FV35), pois, acima disso, deve-se avaliar o impacto da redução destas propriedades na garantia de qualidade, considerando o ensaio funcional em campo para esta peça.

De acordo com os dados da empresa fabricante das tampas de válvulas, a geração de sucata é inferior a 5%, portanto, neste caso, não seria possível utilizar um percentual maior que 5% de poliamida reciclada, considerando o reaproveitamento interno da empresa.

Ao se incorporar 5% de poliamida reciclada na composição de PA66/PA-Rec, consegue-se atingir o objetivo de reaproveitar todo o resíduo gerado do processo produtivo de tampas de válvulas da empresa em que foi realizado o estudo, mantendo a qualidade do produto final, reduzindo os custos com material e contribuindo também para a diminuição do impacto ambiental.

7 TRABALHOS FUTUROS

Poderá ainda ser investigado o uso do material sugerido, PA66/PA-Rec5, em escala industrial, para serem então avaliadas algumas propriedades importantes das tampas de válvulas, como por exemplo, análise dimensional e contração da peça, para um lote considerável de produção. Desta forma, poderá ser verificada a total garantia da obtenção das propriedades especificadas pelo cliente em relação ao controle de qualidade das peças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MEDINA, H. V. Reciclagem de Automóveis: Estratégias, Práticas e Perspectiva. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.
- [2] RYNTZ, R. A. Recycling of Automotive Plastics, Dearborn, USA: Visteon Corporation, 2002.
- [3] HAGN CLAUDIA; Plastics recycling in the automotive industry: Materials, Business, Automotive and Mobility, February 08, 2015
- [4] ERIKSSON, P., A.; ALBERTSON, A., C.; BOYDELL, P.; MANSON, J, A.. Durability study of recycled glass fiber reinforced polyamide 6,6 in a service related. Journal of Applied Polymer Science, vol. 65, n.8, p. 1631-1641, 1997.
- [5] MERCIER, J. P.; MARÉCHAL, E. Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations. PPUR presses polytechniques, 448p, 1993.
- [06] Plástico de engenharia - <http://feiplar.com.br/materiais/pdf/engenharia.pdf> - Acesso em 12/04/2017.
- [7] MANRICH, S. (2005). Processamento de Termoplásticos, 1. ed. São Paulo, SP: Artliber Editora. 431p.
- [8] APME (Association of Plastic Manufactures in Europe), 1999. A material for choice for the automotive industry, Summer 1999 – www.apme.org
- [9] ALC (Automotive Learning Center), 2002. Plastics applications in cars – www.plastics-car.com
- [10] KOHAN, M.I – NYLON PLASTICS. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [11] Guia de Moldagem para as resinas da DuPont Minlon e Zytel . Disponível em<www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Minlon_Zytel_Moldagem.pdf>. Acesso em 10 ago. 2016.
- [12] DASGUPTA, S.; HAMMOND, W. B.; GODDARD, W. A.: Crystal structures and properties of nylon polymers from theory. Journal of American Chemical Society, 118, p. 12291-12301, 1996.
- [13] HUANG, L.; YUAN, Q.; JIANG, W. ; AN, L. ; JIANG, S. : Mechanical and thermal properties of glass bead-filled nylon-6. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, p. 1885-1890, 2004.
- [14] CALLISTER JR.,W.D Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução, 5 ed., Rio de Janeiro; LTC, 589p, 2002.
- [15] L. BRUEGGEMANN KG SPRIT-UND CHEMISCHE FABRIK. D. Lehmann;

K. Titzschkau. Process for the condensation of polyamides. US 7 005 481 B1, 11 jun. 2002.

[16] GASPARIN, A. L. Comportamento mecânico de polímero termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva. 2004. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[17] RADICI N. Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents, Bergamo, Italy, 2001.

[18] KOHAN, M. I. – Nylon Plastic Handbook. New York: Hanser/Gardner Publication, 1995.

[19] DEPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M. Poliester and Polyamidas, England: Woodhead publishing in textile, 2008.

[20] HEYMANS, N.; SCHMELING, HH. KB.; KAUSCH,H.; PLUMMER, CJ.; DEC9OLY, P. Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques. PPUR presses polytechniques, 657p, 2001.

[21] FONSECA, S. B. C. Materiais compósitos de matriz polimétrica reforçada com fibras usados na engenharia civil: Características e aplicações. Lisboa: ITMC 35 LNEC, 2005.

[22] GAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. Composite materials: design and applications. 4 ed., CRC Press, 531p, 2003.

[23] FERREIRA J. A. M.; COSTA J. D. M.; REIS P. N. B.; RICHARDSON O. W. Analysis of Fatigue and Damage in Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite Materials, Composites Science and Technology, V59, n. 1, p. 1461-1467, 1999.

[24] ROY, R.; SARKAR, B. K.; BOSE, N. R.: Effects of moisture on the mechanical properties of glass fibre reinforced vinylester resin composites. Bull. Mater. Sci, Vol. 24, no1, p. 87-94, 2001.

[25] OREFICE, R.; HENCH, L. L.; BRENNAN, A. B.: Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. J. Braz. Soc. Mech. Sci., v.23, no 1, 2001.

[26] LI, L.; LI, B.; TANG, F.: Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66. European Polymer Journal, 43, p. 2604-2611, 2007.

[27] "Plastics 2020 Challenge". *European Plastics, Plastics and Sustainability. Plasticseurop.org, 2009.*

- [28] EHRIG, R. J., "Plastics Recycling: Products and Process". New York:, Hanser, 1992, 289p.
- [29] SUE, K. H.; LIN, J. H.; CHIH, C.; Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6, *Journal of Materials Processing Technology*, V. 192-193, n.1, p 532-538, 2007.
- [30] SCAFFARO, R.; MANTIA, F. P.; Characterization of monopolymer blend of virgin and recycled polyamide 6. *Polymer Engineering & Science*, V. 42, n. 1, p 2412–2417, 2002.
- [31] PEYDRÓ, M. A.; JUAREZ, D.; SELES, M. A.; PARRES, F.; Study of mechanical behavior of reprocessing polyamide, *Annals of the ORADEA University*, V.4, n.1, p 124-127, 2011.
- [32] ERIKSSON, P. A.; ERIKSSON, K.; ALBERTSSON, A. C.; MANSON, A.E., "Characterization of recycled glass fiber reinforced polyamide 6,6". *Annual Technical Conference- ANTEC'94, Conference Proceedings*, pt. 3, 1994, p.2918-2921.
- [33] KURAM E.; MEDAR M. M.; TASCI E.; ALTAN A. I.; YILMAZ F.; OZCELIK B., "Materials & Design" 49:139 – 150. DOI: 10.1016/ j. matdes. 2013.02.027
- [34] [MEYER, J. Ph.; LEBLANC, D.; TRINCHERO, F., "Additives for upgrading recycled engineering thermoplastics". *RECYCLE' 94 - DAVOS GLOBAL FORUM ANO EXPOSITION-* March 14-18, 1994, Davos, Switzerland, 4-2.1/ 4-2.7.
- [35] SCHIEBISCH, J.; EHRENSTEIN, G. W.; SCHMIEMANN, A., "Recycling of polyamide 6 - Effect of contaminants". *Annual/ Technical Conference - ANTEC'95, Conference Proceedings*, V 3, 1995, p. 3757-3764.
- [36] GRÜTZNER, R. E.; KOINE, A., "PA recycling: Is mechanical recycling of impact modified PA 6 and PA 66 a sensible proposition ?". *Kunststoffe*, April 1996, p. 25-26.
- [37] KAISERSBERGER, E.; KNAPPE, S.; OPFERMANN J.; MOHLER, H., "The Influence of recycled material on the crystallization kinetics of thermoplastic polymers". *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1993), p.821-829.
- [38] ASTM D 638-90, "Standard test method for tensile properties of plastics. *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990.
- Materials, 2002. 18(3): p. 197-202.

ANEXO 1: Propriedades da Poliamida PA66

Zytel® 70G35HSLRA4 BK267 is a 35% glass fiber reinforced, heat stabilised, hydrolysis resistant polyamide 66 resin for injection moulding. It has excellent flow characteristics.

General information	Value	Unit	Test Standard
Resin Identification	PA66-GF35	-	ISO 1043
Part Marking Code	>PA66-GF35<	-	ISO 11469
Rheological properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Viscosity number	130 / *	cm ³ /g	ISO 307, 1157, 1628
Moulding shrinkage, parallel	0.4 / *	%	ISO 294-4, 2577
Moulding shrinkage, normal	1.1 / *	%	ISO 294-4, 2577
Mechanical properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Tensile Modulus	11000 / 8000	MPa	ISO 527-1/-2
Stress at break	210 / 140	MPa	ISO 527-1/-2
Strain at break	3 / 5	%	ISO 527-1/-2
Flexural Strength	300 / 230	MPa	ISO 178
Tensile creep modulus			ISO 899-1
1h	* / 7400	MPa	
1000h	* / 5000	MPa	
Charpy impact strength			ISO 179/1eU
23°C	80 / 95	kJ/m ²	
-30°C	80 / 75	kJ/m ²	
Charpy notched impact strength			ISO 179/1eA
23°C	15 / 18	kJ/m ²	
-30°C	10 / 10	kJ/m ²	
Puncture energy, 23°C	6 / -	J	ISO 6603-2
Izod notched impact strength, 23°C	14 / 16	kJ/m ²	ISO 180/1A
Thermal properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Melting temperature, 10°C/min	260 / *	°C	ISO 11357-1/-3
Glass transition temperature, 10°C/min	80 / -	°C	ISO 11357-1/-2
Temp. of deflection under load			ISO 75-1/-2
1.8 MPa	250 / *	°C	
0.45 MPa	255 / *	°C	
Vicat softening temperature, 50°C/h, 50N	255 / *	°C	ISO 306
Coeff. of linear therm. expansion, parallel	17 / *	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion, normal	85 / *	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Thermal conductivity of melt	0.22	W/(m K)	-
Spec. heat capacity of melt	2300	J/(kg K)	-
Other properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Humidity absorption, 2mm	1.7 / *	%	Sim. to ISO 62
Water absorption, 2mm	5.5 / *	%	Sim. to ISO 62
Density	1410 / -	kg/m ³	ISO 1183
Density of melt	1270	kg/m ³	-
VDA Properties	Value	Unit	Test Standard
Odour	4	class	VDA 270
Injection	dry / cond	Unit	Test Standard
Drying Recommended	yes	-	-
Drying Temperature	80	°C	-
Drying Time, Dehumidified Dryer	2 - 4	h	-
Processing Moisture Content	≤0.2	%	-
Melt Temperature Optimum	295	°C	-
Min. melt temperature	285	°C	-
Max. melt temperature	305	°C	-
Max. screw tangential speed	0.2 / *	m/s	-
Mold Temperature Optimum	100	°C	-
Min. mould temperature	70	°C	-
Max. mould temperature	120	°C	-
Hold pressure range	50 - 100	MPa	-
Hold pressure time	3	s/mm	-
Ejection temperature	210	°C	-
Characteristics			
Processing	• Injection Moulding		
Delivery form	• Pellets		
Additives	• Lubricants	• Release agent	
Special characteristics	• Heat stabilised or stable to heat		